

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DE PRECURSORES CERÂMICOS A BASE
DE TITÂNIO

Antonio Augusto Lopes Marins

Vitória
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DE PRECURSORES CERÂMICOS A BASE
DE TITÂNIO**

Antonio Augusto Lopes Marins

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química como requisito parcial
à obtenção do título de MESTRE
EM QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Machado
Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Tadeu D'azeredo Orlando

Vitória
2010

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Marins, Antonio Augusto Lopes, 1973-
M339m Metodologia de obtenção de precursores cerâmicos a base
de titânio / Antonio Augusto Lopes Marins. – 2010.
141 f. : il.

Orientador: Luiz Carlos Machado.
Co-Orientador: Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito
Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Material cerâmico. 2. Alcoxidos. 3. Titânio. 4. Óxidos
bimetálicos. 5. Titanato de cromo. I. Machado, Luiz Carlos. II.
Orlando, Marcos Tadeu D'Azeredo. III. Universidade Federal do
Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

DEDICATÓRIA

Ao Deus Supremo, aos meus pais, Toninho e Raquel (pelos ensinamentos, os quais lembro-me até o dia de hoje) minha irmã, Andréa (pelo carinho de sempre) e em especial a Dane (minha querida mulher, esposa e amiga), a Ariel (minha enteada criativa), a Sarah (minha filha linda) e João (meu mais novo herdeiro).

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Química - Licenciatura Plena em Química (1999) pela Universidade Federal do Espírito Santo. Atualmente é professor da Educacional Centro Leste (Uniest) e técnico em laboratório da Universidade Federal do Espírito Santo. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Materiais Cerâmicos, atuando principalmente nos seguintes temas: síntese, titanatos, alcóxidos de titânio (IV), precursores cerâmicos, óxidos bimetálicos, difenilamina-4-sulfonato e espectroscopia.

Produção Bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. MACHADO, L. C., MARINS, A. A. L., MURI, E. J. B., BIONDO, A., MATOS, J. do R., MAZALI, I. O.. Complexation of the Fe(III) and Fe(II) sulphates with diphenyl-4-amine barium sulphonate (DAS) Synthesis, thermogravimetric and spectroscopic studies. J. Thermal Anal. Calorim., 2009, 97, 289.
2. MACHADO, Luiz Carlos, PIRES, José Maria, MARINS, A. A. L., JORGE, Francisco Elias. Estrutura e Propriedades da Difenil- 4-Amina Sulfonato de Sódio: Um Dopante de Filmes Condutores. Quím. Nova, 2006, 29, 977.
3. MACHADO, L. C., MARINS, A. A. L., MURI, E. J. B., LACERDA, J. A. S., BALTHAR, V. O., FULVIO, P. F., FREITAS, J. C. C.. Reaction products between sodium diphenyl-amine-4-sulfonate and hydrated LaCl. J. Thermal Anal. Calorim., 2004, 75, 615.
4. MARINS, A. A. L., MACHADO, Luiz Carlos, MORIGAKI, Milton Koiti, MURI, Emanuel José Bassani, FREITAS, Jair C. C.. Oxochloroalkoxide of Cerium (IV) and Titanium (IV) as Oxides Precursor. Quím. Nova, 2002, 25, 897.

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE ANTONIO AUGUSTO LOPES MARINS APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, EM 14 DE MAIO DE 2010.**

BANCA EXAMINADORA:

PROF. Dr. LUIZ CARLOS MACHADO (orientador)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROF. Dr. MARCOS TADEU D'AZEREDO ORLANDO (co-orientador)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROF. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PROF. Dr. MARCELO CAMARGO SEVERO DE MACÊDO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer ao departamento de química desta universidade, ao colegiado da Pós-Graduação em Química, na pessoa da Dirce, nossa querida secretária e o nosso coordenador prof. Dr. Eloi Alves Filho. Quero também estimar um agradecimento de forma ímpar para aqueles colegas, por que não dizer amigos, que trabalharam para que certas análises saíssem, que são: ao Paulinho, pelos raios X; Emanuel e Thiagão, pela constante discussão; pelo Prof. Jair que iniciou os primeiros dados de análise térmica; Alguns bons amigos da química, aí fica injusto citá-los, todos sabem; aos professores Marcelo e Cherlio, que muito cooperaram com uma visão de forma mais ampla no tocante a parte de engenharia de materiais; em especial aos professores Jivaldo e Marcos Tadeu (que tive oportunidade de fazer física I, mas acho que ele não se lembra disso...), os quais são pessoas que detêm um conhecimento (cada um em sua área, análise térmica e raios X, respectivamente) e que não tem receio algum em transmití-las, além de pessoas sinceras; por fim um agradecimento pelo meu orientador, que, certamente foi a pessoa que acreditou no meu empenho e foi aquele que me despertou um interesse maior em química, sob uma ótica de pesquisa, e o mais especial se tornar apaixonado pelo que faz! Como não poderia esquecer, um agradecimento de forma alucinada pela galera da rua, que em nada contribuiu sob o aspecto teórico e experimental, porém esses (grandes amigos, por que não irmãos) são aqueles que nos ensinam coisas do dia-a-dia!

“Adquire sabedoria, adquira inteligência, e não te esqueças nem te apartes das palavras da minha boca. Não a abandones e ela te guardará; ama-a, e ela te protegerá. A sabedoria é a coisa principal; adquira pois a sabedoria, emprega tudo o que possuis na aquisição de entendimento”. **Provérbios 4: 5-7.**

RESUMO

O trabalho trata de uma metodologia de rota de síntese para precursor de óxidos cerâmicos a base de $\text{Cr}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$ usando o isopropóxido de Ti(IV) e o acetato de Cr(II) dihidratado em um meio reacional contendo o tetrahidrofurano (THF) e o desidratante trietilortoformiato de etila (T.O.F.E.), no qual tratado termicamente gera titanatos do tipo $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$. O precursor foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR), difratometria por raios X (DRX) e análise térmica (TG / DTG). Os produtos de tratamento térmico do precursor cerâmico foram caracterizados por DRX. No intervalo 600-800 °C, sob atmosfera de ar, o tratamento térmico conduz a $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$. O $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ainda aparece no DRX do resíduo isolado da TG referente ao acetato de Cr(II) dihidratado e o precursor cerâmico (ambos sob atmosfera argônio). O DRX do material tratado a 1000 °C por 13 horas contém TiO_2 (Rutilo), $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ e a fase Somiya (E). O $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$ e o $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ aparecem no DRX do precursor a 1200 °C por 13 horas sob atmosfera ambiente (ar).

METHOD FOR OBTAINING CERAMIC PRECURSORS BASED TITANIUM

ABSTRACT

This work is a synthesis route for a ceramic oxide precursor $\text{Cr}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$ using Ti(IV) isopropoxide and Cr(II) acetate dihydrate in tetrahydrofuran (THF) and triethylorthoformate solvents which generates titanates $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ through thermal treatment. Elemental analysis, IR, XRD and TG/DTG as well as the products from thermal treatment by XRD characterize the precursor. In the range 600-800 °C (at air atmosphere) the thermal treatment conducts to $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ and $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$. The $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ still appears in the XRD of the TG/DTG residues of the Cr^{2+} acetate dihydrate and the precursor (both under Ar). The XRD at 1000 °C for 13 h contains TiO_2 (rutile), $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ and Somiya phase (E). The $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$ and $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ appear in the precursor's XRD at 1200 °C for 13 h (at air atmosphere).

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO

Marins, Antonio A. L., Machado, Luiz C., Matos, Jivaldo do R., Marcelo. **Metodologia de Obtenção de Precursores Cerâmicos a Base de Titânio.** Workshop de Cristalografia Aplicada a Ciências e Engenharia de Materiais. 31 de Julho a 2 de Agosto de 2010 – Vitória, ES, Brasil.

Machado, Luiz C., Marins, Antonio A. L., Muri, Emanuel J. B., Biondo, Armando, Matos, Jivaldo do R., Mazali, Italo O.. **Combined Use of a Self-Assisted Hydrolysis and Thermal Treatment of Precursor $\text{Cr}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$ Oxacetatealkoxide Under Non-Stressed Conditions as Route To The Titanates $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$.** 14th ICTAC – International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry and VI CBRATEC – Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry. São Pedro, São Paulo, Brazil, 14-18 September 2008.

SUMÁRIO

1	OBJETIVOS	14
1.1	Objetivos Gerais	14
1.2	Objetivos Específicos.....	14
2	INTRODUÇÃO	16
2.1	Fundamentação Teórica do Trabalho.....	16
2.2	Síntese de Precursores para Óxidos Cerâmicos.....	18
2.3	Métodos Físicos.....	19
2.3.1	Técnicas de Evaporação Térmica	20
2.3.2	Sputtering ou Emissão	20
2.3.3	Vaporização a Laser.....	21
2.4	Aerossóis	22
2.4.4	Spray Pirólise	22
2.4.5	Decomposição Termoquímica de Precursores Metalorgânicos	23
2.5	Métodos Químicos – Técnicas de Sol-Gel.....	25
2.5.1	Hidrólise e Condensação de Alcóxidos Metálicos.....	27
2.5.2	Remoção com Solvente e Secagem	32
2.6	Síntese Química por via Úmida a Baixa Temperatura; Precipitações de Soluções	33
2.7	Microemulsões Reversas – Método de Micelas	34
2.8	Preparação de Materiais Não-Óxidos a Partir da Síntese Química	35
2.9	Síntese Mecanoquímica	36
2.10	A Química de Alcóxidos Metálicos: Desenvolvimento e Aproveitamento.....	37
2.10.1	Característica Geral dos Alcóxidos Metálicos	39
2.10.2	Abordagem Geral Sobre a Síntese dos Alcóxidos	42
2.10.2.1.	Reações de metais com álcoois (método 1).....	43
2.10.2.2.	Oxidação anódica de metais (método 2)	43
2.10.2.3.	Reações de óxidos metálicos ou hidróxidos com álcoois (método 3)	46
2.10.2.4.	Alcoólise de MX_n (método 4).....	47
2.10.2.5.	Reações de metátese MX_n com alcóxidos alcalino ou amônia (método 5) ..	49
2.10.2.6.	Reações de transferência de álcool ou de transesterificação (método 6)	52
2.11	Oxoalcóxidos	53
2.12	Adutos e Heterometálicos Alcóxidos	57
2.12.1	Complexos solvatados	57
2.12.2	Complexos Heterometálicos.....	58

2.13	Hidrólise de Alcóxidos Metálicos e Síntese de Óxidos Pelo Método Sol-Gel	62
3	MATERIAIS E MÉTODOS PARA A SÍNTESE E A CARACTERIZAÇÃO ...	77
3.1	Materiais.....	77
3.2	Métodos para a Síntese e Caracterização.....	81
3.2.1	Purificação do Solvente e Manipulação da Amostra	81
3.2.2	Síntese do Precursor Cerâmico.....	83
3.2.3	Tratamento Térmico para Obtenção do Óxido de Cromo e Titânio.....	85
3.2.4	Análise Elementar Quantitativa de Carbono, Hidrogênio	86
3.2.5	Termogravimetria (TG)	87
3.2.6	Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (IR)	87
3.2.7	Difratogramas de Raios X (DRX).....	87
3.2.8	Análise elementar por Emissão Atômica	88
3.2.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	88
3.2.10	Tamanhos de Partículas dos Óxidos	88
4	RESULTADOS.....	90
4.1	Caracterização Elementar do Precursor Cerâmico.....	90
4.2	Caracterização Espectroscópica por Infravermelho do Precursor Cerâmico, $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$	91
4.3	Caracterização Termogravimétrica do Acetato de Cromo (II) di-hidratado, $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e do Precursor Cerâmico Parcialmente Hidrolisado, $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$	96
4.4	Caracterização dos Difratogramas de raios X do Acetato de Cromo (II) di-hidratado, $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e do Precursor Cerâmico, $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$ e de seus Óxidos em Suas Respectivas Temperaturas	102
5	CONCLUSÃO	115
6	SUGESTÕES.....	118
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Tempo de gelificação de silício com diferentes alcóxidos [3].....	30
Tabela 2.2	Modelos estruturais para óxido-alcóxidos metálicos [24].....	30
Tabela 2.3	Complexidade molecular como uma função do grau de hidrólise	31
Tabela 3.1	Reagentes e materiais utilizados na destilação do ligante, Ti(iOPr) ₄	77
Tabela 3.2	Reagentes e materiais usados no tratamento da purificação do THF, Benzeno, Hexano	78
Tabela 3.3	Reagentes e materias utilizados na síntese do precursor cerâmico a base de titânio	79
Tabela 3.4	Materiais e reagentes utilizados na produção dos óxidos.....	80
Tabela 4.1	Resultados da Análise Elementar e da Análise Termogravimétrica do precursor cerâmico, Cr ₆ Ti ₈ C ₃₇ H ₉₈ O ₆₈	90
Tabela 4.2	As atribuições das frequências do espectro no infravermelho dos compostos Cr ₆ Ti ₈ C ₃₇ H ₉₈ O ₆₈ e Ti(iOPr) ₄	94
Tabela 4.3	Dados resumidos TG / DTG e tentativas de atribuições de perda de massa de (a) Cr ₂ (Ac) ₄ ·2H ₂ O vazão de argônio, (b) Cr ₆ Ti ₈ C ₃₇ H ₉₈ O ₆₈ vazão de argônio e (c) Cr ₆ Ti ₈ C ₃₇ H ₉₈ O ₆₈ vazão de oxigênio.....	100
Tabela 4.4	Resultados analíticos por EDX para a composição elementar do óxido de Cr e Ti	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Fluxograma típico de um processo sol-gel para a preparação de pós de óxidos metálicos em nanoescala [3]	26
Figura 2.2	Mecanismo da reação por adição de carga parcial negativa.	28
Figura 2.3	Reação de condensação	29
Figura 2.4	Reação de eliminação de éter	55
Figura 2.5	Formação de ligações M-O-M' via hidrólise	64
Figura 2.6	Formação de ligações M-O-M' via eliminação de éteres.....	64
Figura 2.7	Princípios fundamentais da hidrólise de alcóxidos metálicos.....	65
Figura 2.8	Formas possíveis de condensação	66
Figura 2.9	Ativação do processo de condensação	67
Figura 3.1	Sistema de síntese sob atmosfera inerte	81
Figura 3.2	Sistema de destilação do ligante sob atmosfera inerte	82
Figura 3.3	Sistema de obtenção do acetato de cromo II dihidratado	83
Figura 3.4	Fluxograma da metodologia proposta versus processo sol-gel	86
Figura 4.1	Espectro no infravermelho do acetato de cromo (II) dihidratado, Cr ₂ (Ac) ₄ ·2H ₂ O	92
Figura 4.2	Espectro no infravermelho do ligante isopropóxido de titânio (IV), Ti(iOPr) ₄	92
Figura 4.3	Espectro no infravermelho do precursor de cerâmico, Cr ₆ Ti ₈ C ₃₇ H ₉₈ O ₆₈	93
Figura 4.4	Curvas TG / DTG obtida a 10 °C / min e sob atmosfera dinâmica de argônio do acetato de Cr ²⁺ di-hidratado, Cr ₂ (Ac) ₄ ·2H ₂ O	97
Figura 4.5	Curvas TG / DTG obtida a 10 °C / min e sob atmosfera dinâmica de argônio do precursor cerâmico de cromo e titânio, Cr ₆ Ti ₈ C ₃₇ H ₉₈ O ₆₈	98
Figura 4.6	Curvas TG / DTG obtida a 10 °C / min e sob atmosfera dinâmica de oxigênio do precursor cerâmico de cromo e titânio, Cr ₆ Ti ₈ C ₃₇ H ₉₈ O ₆₈	99
Figura 4.7	Esquema de perda de massa da TG / DTG para a decomposição térmica de (a) Cr ₂ (Ac) ₄ ·2H ₂ O vazão de argônio e Cr ₆ Ti ₈ C ₃₇ H ₉₈ O ₆₈ em (b) vazão de argônio e (c) vazão de O ₂	101
Figura 4.8	Difratograma do precursor cerâmico, Cr ₆ Ti ₈ C ₃₇ H ₉₈ O ₆₈ , radiação CuK α	103
Figura 4.9	Difratogramas de raios X do Cr ₆ Ti ₈ C ₃₇ H ₉₈ O ₆₈ após o tratamento térmico por 13 h, à 600 °C-ar, 700 °C-ar, 800 °C-ar, 1000 °C-Ar, 1200 °C-Ar, ambos radiação CuK α ...	105
Figura 4.10	Difratogramas de raios X do α -Cr ₂ O ₃ [resíduo de TG do Cr ₂ (Ac) ₄ ·2H ₂ O sob atmosfera de argônio] e resíduo da TG do Cr ₆ Ti ₈ C ₃₇ H ₉₈ O ₆₈ , ambos radiação CuK α	106
Figura 4.11	Espectro de energia dispersiva por raios X, EDX.....	108
Figura 4.12	MEV dos pós-óxidos bimetálicos Cr-Ti após o tratamento térmico por 13 h, (a) 600 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C, sob atmosfera de ar.	110

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

°C – Graus Celsius

μm – micrometro

FGE – Evaporação por fluxo de gás (Flow Gas Evaporation)

K – Graus Kelvin

m·s⁻¹ – metros por segundos

CVC – Condensação por química a vapor (Chemical Vapor Condensation)

γ-Al₂O₃ – Alumina fase gama

SPAN-80 – Monooleato de sorbitan

nm – nanômetro

m²·g⁻¹ – metros quadrado por grama

Å – Ângstrom

THF – Tetrahidrofurano

TNP-35 – Pentadeca-oxietileno nonil fenil éter

TNT-10 – Deca oxietileno nonil fenil éter

NP-5 – Poli(oxietileno)₅ nonil fenol éter

RF – Rádio-frequência

DC – Corrente continua

MVS – Síntese de vapor metálico

RMN – Ressonância nuclear magnética

δ – Delta

FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier

SAXS – Espalhamento de raios X a baixo ângulo

HPC – Hidroxopropilcelulose

TOFE – Trietilortoformiato de etila

TG – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria derivada

DTA – Análise térmica diferencial

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DRX – Difractometria por raios X

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDX - Espectroscopia de energia dispersiva por raios X

CAPÍTULO I

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivos Gerais

- Minimizar o efeito de hidrólise dos alcóxidos de titânio (IV) e
- Buscar uma rota alternativa com relação ao processo sol-gel para a produção de precursores à base de titânio.

1.2 Objetivos Específicos

- Purificar o solvente – Desenvolvimento de técnicas de purificação,
- Produzir o reagente carboxilato – Síntese do acetato de cromo II di-hidratado,
- Purificar o ligante – Desenvolvimento de técnicas de destilação do alcóxido de Titânio (IV),
- Produzir o precursor cerâmico à base de Titânio e Cromo – Técnicas de linha de pressão reduzida e schlenk,
- Produzir os titanatos – Via tratamento térmico,
- Caracterização dos Precursores e Óxidos – Técnicas Espectroscópicas (FTIR, Análise Elementares), DRX, TG/DTG, MEV e EDX

CAPÍTULO II

2 INTRODUÇÃO

2.1 Fundamentação Teórica do Trabalho

Um dos mais importantes legados da pesquisa em química no século XIX foi o desenvolvimento de materiais com propriedades químicas úteis. Os avanços futuros na tecnologia tornaram-se dependentes de substâncias completamente novas e meios para processamento de materiais naturais para formar fibras, filmes, revestimentos, adesivos e substâncias com propriedades elétricas, magnéticas ou óticas especiais ^[1].

A ciências dos materiais teve um grande desenvolvimento durante os anos de 1960 a partir da metalurgia, com a necessidade de materiais de alto desempenho para a aeronáutica, eletrônica e reatores nucleares. Antes da década de 30, a engenharia voltava-se principalmente para o uso de ferro e aço, e os problemas práticos por sua vez, eram referidos à extração e ao refino. Uma descoberta-chave diz respeito à compreensão de que, defeitos lineares que controlam a capacidade de deformação dos metais. Tendo aprendido as regras para os metais, o mesmo tipo de conhecimento era necessário para as cerâmicas, vidros, semicondutores, polímeros e compósitos. Dessa maneira, a metalurgia deu origem à ciências dos materiais e à engenharia dos materiais ^[2].

A ciência de materiais tem a sua originalidade a partir de um desejo de compreender, por exemplo, por que o aço é tão forte, o náilon é tão resistente e o vidro é tão transparente. Recentemente, o enfoque mudou da explicação das propriedades dos materiais para o desenvolvimento de novos materiais. Existe também uma mudança de foco, das propriedades mecânicas dos sólidos para as propriedades ópticas e elétricas de filmes, a fim de sustentar o desenvolvimento da eletrônica, do armazenamento de dados e comunicações. Com essas mudanças vieram também interações mais próximas entre a química e a ciências dos materiais. Isso é devido porque à medida que as

estruturas se tornam mais exóticas, temos a necessidade compreende-las tanto no estudo mais profundo quanto no seu processamento estrutural ^[2].

No presente trabalho, o interesse é de lidar com cerâmicas avançadas. Entretanto, os métodos utilizados em larga escala pelas indústrias, para as mais diversas aplicações altamente tecnológicas, desde ferramentas de corte até a indústria aeroespacial, impõe que a estrutura do material formado, seja em escalas nanométricas ^[1].

A natureza química, no entanto, é apenas o ponto de partida e, por sua vez, a organização microestrutural é tão importante quanto a composição. Portanto, obter fibras fortes e tenazes fazendo com que cadeias poliméricas sejam fortemente alinhadas, em vez de assumirem seu estado normal aleatoriamente embobinado. O empilhamento de camadas finas de diferentes semicondutores é a base para lasers de diodo, sendo o controle de defeitos nas interfaces crucial para otimizar seu desempenho. Ligas de zircônia com pequenas quantidades de outros óxidos formam cerâmicas resistentes, porém pesadas e demasiado caras para serem amplamente utilizadas. Todavia, uma pequena fração de grãos de zircônia modificada, ao entrar na composição de uma cerâmica de alumina, confere tenacidade e resistência à matriz quebradiça ^[2].

O desenvolvimento de circuitos integrados tem tido um grande impacto no direcionamento da pesquisa de materiais. Existe ainda interesse na obtenção de fibras mais fortes, cerâmicas resistentes e polímeros estáveis a altas temperaturas, mas a maior intensidade dos esforços está direcionada para combinações complexas de materiais visando dispositivos eletrônicos, implantes médicos e dispositivos “inteligentes” que contêm sensores e acionadores. Essas estruturas não podem ser simplesmente moldadas, mas sim crescidas em várias etapas sequenciais, como na litografia ou nos métodos de forma livre ^[2].

Grandes esforços também estão sendo direcionados para a interface entre as áreas de biologia e materiais. Da mesma forma que ocorre com os materiais

biomédicos, existem estudos em rotas biossintéticas de plásticos e partículas inorgânicas. Como exemplo, temos a clonagem das bactérias para a produção da seda e proteínas correlatas e a obtenção de partículas magnéticas de dimensões nanométricas usando as bactérias [2].

Existe também um interesse considerável pela nanotecnologia. A primazia dos materiais nanoestruturados surgem da grande importância das forças superficiais nessas pequenas escalas de tamanho. O auxílio da microscopia de força atômica na visualização dessas estruturas em condições ambientes contraria o que acontecia com a microscopia eletrônica, cujos métodos de preparação das amostras e os danos causados pelo feixe de elétrons limitavam nossos estudos com os sistemas vivos [2].

Para os próximos 10 anos, não espere muito progresso para os materiais robustos e duros, mas sim avanços na integração de dispositivos em estruturas, materiais ativos que contêm sensores e ativadores, estruturas mais moles e flexíveis e híbridos de biopolímeros ou células com materiais sintéticos. Fazendo isso, estarão disponíveis novos processos para a construção de tais combinações complexas através de métodos litográficos e de estampagem [2].

É por isso, o nosso interesse em produzir materiais cerâmicos avançados por meio de rotas químicas, visto que temos um vasto caminho a percorrer em buscas dos mesmos cada vez mais úteis e de importância vital, de forma que passa a ser o cotidiano de nossos tempos!

2.2 Síntese de Precursores para Óxidos Cerâmicos

A rota clássica para a produção de cerâmicas é a reação entre óxidos ou seus precursores (nitratos e carbonatos), no estado sólido e a temperatura entre 1000 °C e 2000 °C.

As grandes distâncias de difusão entre sólidos impedem que o processo seja rápido sendo necessário uma repetição intensiva do processo de pulverização e aquecimento para cerâmicas finas (inferiores 5 μm). Além disso, as impurezas iônicas do material inicial e as reações existentes com a camada superior do recipiente levam a baixa pureza e não reprodutibilidade da estequiometria e das propriedades dos produtos finais. As desvantagens citadas constituem restrições notáveis para produção de materiais avançados (eletroeletrônica, sensores de gás, catalisadores).

A síntese de partículas nanométricas recebeu a atenção considerável em virtude do potencial para novos materiais com propriedades originais. As propriedades novas e as aplicações numerosas dos materiais de nanofase, incentivaram muitos investigadores a inventar e explorar os métodos, produtos químicos e físicos, pelo quais os materiais podem ser preparados ^[3].

Diversos métodos físicos de aerossol foram relatados para a síntese de partículas de materiais cerâmicos de tamanhos nanométricos. Técnicas como condensação de gás ^[3-6], “spray” pirólise ^[7, 8], decomposição termoquímica de precursores metal-orgânico em reatores de chama ^[9-11], e outros processos aerossóis com o nome da aplicação de fontes de energia para fornecer altas temperaturas durante a conversão de gás-partículas ^[3].

2.3 Métodos Físicos

Técnicas de condensação do gás para produzir nanopartículas diretamente de um vapor supersaturado de metais estão entre os primeiros métodos para a produção de nanopartículas, do qual geralmente envolvem duas etapas: a primeira, um pó metálico nanofásico é condensado sob convecção do gás inerte depois da supersaturação do vapor do metal dentro de uma câmara. A alta pressão de gás inerte, geralmente é necessária para alcançar supersaturação. Frequentes colisões com os átomos do gás diminuem as taxas de difusão dos átomos metálicos, sendo também fonte de resfriamento dos

mesmos. Limitar as taxas de difusão de átomos ajuda a evitar a deposição de átomos individuais ou grupos muito pequenos de átomos na superfície de coleta; da mesma forma que, o pó é oxidado, pelo oxigênio dentro da câmara. A pós-oxidação é um passo crítico e muitas vezes é necessário que seja feito lentamente. Devido à reação fortemente exotérmica, partículas podem aquecer em tempos curtos (geralmente menos de 1 s) para temperaturas de até 1000 °C resultando na sua aglomeração em grandes partículas por processos de rápida difusão. Um processo posterior de recozimento à temperaturas mais elevadas é muitas vezes necessário para completar a oxidação ^[3]. O processo geral foi descrito em 1976 por Ganqvist e Buhrman ^[12].

Um desenvolvimento mais recente desta técnica envolve o uso de fluxo de gás com alta velocidade em uma técnica chamada de FGE (evaporação por fluxo de gás, do inglês “*flow gas evaporation*”) ^[3]. A vantagem desta nova técnica é que a formação da zona de vapor e a zona de crescimento da partícula ao longo do fluxo de gás inerte pode ser controlada com a espécie de gás inerte e a velocidade de fluxo. Ao viajar no fluxo de gás, as partículas crescem por coalescência ^[3].

2.3.1 Técnicas de Evaporação Térmica

Utiliza diferentes tipos de fontes de calor, sendo o primeiro método usado para a realização de vapor saturado. Preparação de nanopartículas de vapor supersaturado produzido por evaporação térmica foi criado em 1930 para preparar nanopartículas de elementos ^[3]. Os óxidos foram preparados mais tarde pelo mesmo método, através da introdução de oxigênio ^[13, 14].

2.3.2 Sputtering ou Emissão

É um método mais conveniente de evaporação e tem algumas vantagens sobre as técnicas de evaporação térmica. Primeiro, ele pode ser usado para

uma grande variedade de materiais. Em segundo lugar, as condições de evaporação são muito estáveis e facilmente controlados pela corrente. Esta técnica envolve o uso de alta voltagem para remover o material de uma fonte ou alvo. Os átomos removidos do alvo são transportados através do gás ionizado na câmara e depositados no substrato. A superfície-alvo é o eletrodo negativo, ou catodo, no circuito; o substrato pode ser preso ao eletrodo positivo ou anodo. A câmara contém um gás inerte como o argônio que é ionizado no campo de alta voltagem. Os íons positivos são acelerados no sentido superfície-alvo, com a qual eles colidem com energia suficientemente para retirar os átomos do material do alvo. Muitos desses átomos são acelerados no sentido da superfície do substrato. Ao colidirem com ele, formam um filme fino [1].

Os átomos emitidos têm muita energia; inicialmente, ao se chocarem na superfície, podem penetrar várias camadas dentro do substrato, que ajuda assegurar a boa adesão da camada do filme fino ao mesmo. Uma vantagem adicional dessa técnica é a possibilidade de mudar o material-alvo a partir do qual os átomos emitidos originam-se sem perturbar o sistema, de forma que, pode construir filmes finos de silício, lantânio, nióbio em multicamadas [1].

2.3.3 Vaporização a Laser

É realizado através da concentração de um laser pulsado de alta energia sobre o alvo de metal de interesse. A temperatura no ponto de focagem pode exceder 10.000 K e pode vaporizar qualquer substância [3]. Os átomos de metal quente podem reagir com o oxigênio ou amônia dentro da câmara para formar óxido de metal da fase de vapor ou moléculas de nitreto de metal e 'clusters'. Uma variedade de óxidos metálicos em nanoescala foram preparadas usando técnicas de vaporização a laser, incluindo ZnO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ e MgO [4]. Nanopartículas de carbeto metálico também foram preparados por meio de vaporização a laser, na presença de uma fonte apropriada de carbono como o metano, etileno, ou isobuteno. Como exemplo, as nanopartículas de SiC e

diferentes carbonetos de titânio foram preparados pela vaporização do laser de silício ou titânio em uma mistura de hélio e isobuteno [4, 5]. A descrição detalhada do sistema pode ser encontrada em várias referências [3, 4].

Métodos de condensação do gás para a preparação de nanopartículas diretamente do vapor supersaturado tem muitas vantagens sobre outras técnicas, incluindo versatilidade, facilidade de execução e análise, e produtos de alta pureza. Eles também podem ser empregados para produzir filmes e revestimentos. Além disso, as técnicas de vaporização a laser resulta na produção de alta densidade, direcional, e no vapor de alta velocidade de todo o metal dentro de um tempo extremamente curto. Apesar do sucesso destes métodos, eles têm a desvantagem de que o custo de produção ainda é elevado por causa do baixo rendimento e dificuldade de ampliação.

2.4 Aerossóis

2.4.1 Spray Pirólise

Consiste em um método útil para a síntese de alta pureza homogênea pós cerâmicos. [7, 8]. Essa técnica tem sido conhecida por diversos outros nomes, incluindo solução termólise aerossol, decomposição por evaporação de soluções, vaporização de plasma de soluções e decomposição de aerossol [3, 8]. Os materiais de partida neste processo são os precursores químicos, sais geralmente apropriados, em solução, sol, ou suspensão. O processo envolve a geração de gotículas de aerossol por nebulização ou atomização da solução de partida, sol, ou suspensão. As gotas geradas pela evaporação sofrem condensação de soluto dentro da gota; a secagem, por meio de termólise da partícula precipita em maior temperatura para formar uma partícula microporosa e, finalmente, a sinterização para gerar uma partícula densa.

Várias técnicas de atomização foram utilizadas, incluindo pressão, dois fluídos, eletrostática, e atomizadores ultra-sônicos [3, 7]. Estes atomizadores diferem em

tamanho de gotas (2-15 μm), taxa de nebulização, e velocidade de gota (1-20 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Esses fatores afetam a taxa de aquecimento e tempo de permanência da gota durante spray pirólise, que, por sua vez, pode afetar algumas das características das partículas, incluindo o tamanho das mesmas. Para atomizadores específicos, as características das partículas, incluindo a distribuição de tamanho de partícula, homogeneidade e composição da fase, dependerá do tipo de precursor, concentração da solução, pH, viscosidade e tensão superficial ^[3]. A transformação das gotículas de aerossol em partículas compreende processos, incluindo a evaporação do solvente, precipitação de precursor dissolvido, e termólise de partículas precipitadas. Todos estes processos ocorrem em uma única etapa, o que representa uma vantagem deste método.

As soluções aquosas são normalmente utilizadas por causa de seu baixo custo, segurança e disponibilidade de uma ampla variedade de sais solúveis em água. Uma grande variedade de materiais cerâmicos foram preparados utilizando esta técnica, incluindo MgO , Al_2O_3 e ZrO_2 .

2.4.2 Decomposição Termoquímica de Precursores Metalorgânicos

Processos de chama têm sido amplamente utilizados para sintetizar pós nanométricos de materiais cerâmicos. Este é um outro tipo de técnica de condensação do gás, com a matéria-prima a ser um precursor químico líquido. O processo é chamado de condensação de vapor químico (*chemical vapor condensations* – CVC). Precursores químicos são vaporizados e então oxidados em um processo de combustão usando uma mistura combustível-oxidante como o gás propano-oxigênio ou metano-ar ^[3]. O processo combina a rápida decomposição térmica de um precursor com o fluxo de gás de transporte em um ambiente de pressão reduzida, com a deposição impulsionada das partículas do produto rapidamente condensadas em uma carcaça fria. ^[3]. A chama normalmente oferece uma alta temperatura (1200-3000 K), que promove rapidamente reações químicas na fase gasosa ^[3].

Vários tipos de reatores de chamas têm sido utilizados ^[9, 10, 15, 16]. Um exemplo desses reatores é o reator de chama de difusão em que os processos de combustão são determinadas principalmente pela taxa de interdifusão do oxidante e o combustível. A temperatura máxima da chama geralmente ocorre na ponta da mesma, em que os aglomerados fudem e deixam a chama. Ao sair da chama, a temperatura cai rapidamente e as partículas coagulam sem sinterização, resultando em grandes aglomerados de partículas primárias. Uma variedade de nanopartículas de cerâmica foram preparadas com sucesso por esse método, inclusive TiO_2 e SiO_2 ^[3]. A vantagem de um reator de chama de difusão é que fornece uma chama estável ao longo de um vasto leque de condições de operação.

Outro exemplo é o recente desenvolvimento de um reator de combustão de baixa pressão por chama lisa. Vantagens deste método mais utilizado anteriormente, são que os reatores de parede quente incluem um aumento na taxa de produção e o fato de que a pirólise e a condensação ocorrem na fase gasosa, o que impede o arrastamento de impurezas das paredes do reator. Nanopartículas de vários óxidos cerâmicos foram preparadas com sucesso utilizando este reator, incluindo o óxido de titânio, óxido de silício e óxido de alumínio ^[10, 17].

Uma variedade de precursores químicos têm sido utilizados, incluindo cloretos metálicos, tais como TiCl_4 para preparar TiO_2 e SiCl_4 para preparar SiO_2 ^[3]; precursores metal-alquila ^[9]; alcóxidos metálicos ^[10]; e hidretos metálicos gasosos, como o silano para fonte de silício ao preparar sílica ^[3]. Os Cloretos foram os precursores mais utilizados na indústria, com isso este processo é por vezes referido como "processo de cloreto". A alta pressão de vapor dos cloretos e o fato de que podem ser armazenados e manipulados os tornam excelentes precursores potenciais. As desvantagens da utilização de cloreto como precursores são da formação de gases ácidos e contaminação dos produtos com resíduos de haletos. Processos de chama são utilizados

industrialmente para produzir quantidades comerciais de partículas de cerâmica, como a sílica, titânia, etc.

2.5 Métodos Químicos – Técnicas de Sol-Gel

A química da fase líquida atrai a atenção de muitos pesquisadores de materiais e tem sido reconhecida como uma outra rota de síntese de melhores materiais cerâmicos. Este interesse crescente na transformação química das nanopartículas de cerâmica e outros materiais está claramente indicada pelo número de trabalhos publicados e estudos sobre este assunto [11, 18, 19, 20, 21, 22]. Esse interesse reflete a crescente evidência de que o processamento químico permite a obtenção de uma cerâmica melhor e mais durável nos materiais avançados. O mais comum e amplamente utilizado método de química na fase líquida tem sido o processamento sol-gel. Outros métodos clássicos, incluindo técnicas de microemulsão e precipitação das soluções também foram utilizados. Métodos de síntese mecanoquímica envolvendo reações de química do estado sólido também têm sido investigado como uma alternativa à rota química de nanomateriais, incluindo cerâmicas [3].

O papel do processo sol-gel na fabricação de materiais tem crescido rapidamente. O desenvolvimento deste processo na área de materiais e, especialmente, de cerâmica, tem sido descrita em vários livros e periódicos [11, 18, 19, 20, 21, 22]. O processo é normalmente usado para preparar óxidos de metais a partir da hidrólise de precursores de metal reativo, normalmente alcóxidos em uma solução alcoólica, resultando no hidróxido correspondente. Condensação das moléculas de hidróxido e eliminação de água leva à formação de uma rede de hidróxido metálico. Quando todas as espécies de hidróxido estão ligadas em uma estrutura de rede, a gelificação é alcançada quando um gel denso e poroso é obtido. O gel é um polímero de um esqueleto de três dimensões com poros interconectados Figura 2.1 [3]. Com a remoção dos solventes e uma secagem adequada dos resultados do gel obtido, consegue-se um pó ultrafino do hidróxido de metal. Um tratamento térmico do hidróxido leva ao pó ultrafino

correspondente do óxido metálico. Desde que o processo começa com uma unidade nanométrica, e sofre reações na mesma escala, resulta em materiais com as dimensões em nanômetros. Um fluxograma típico do processo sol-gel de óxidos de metais em nanoescala é mostrado na Figura 2.1 [3].

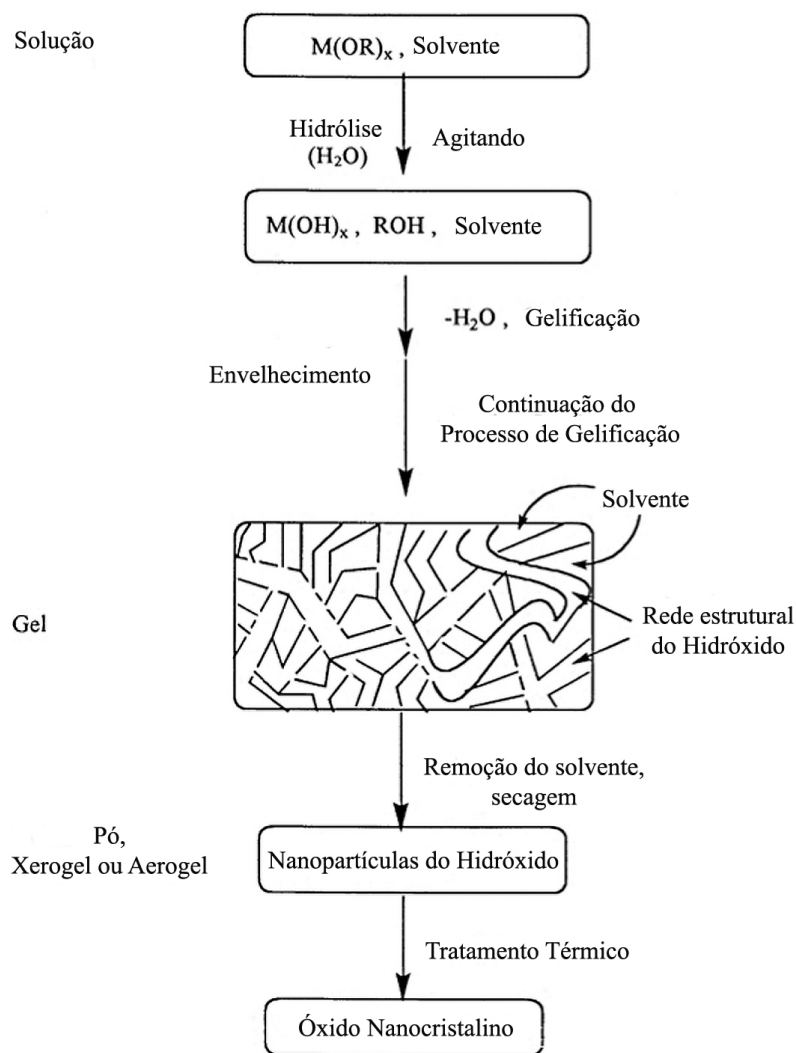


Figura 2.1 Fluxograma típico de um processo sol-gel para a preparação de pós de óxidos metálicos em nanoescala [3]

Em um estudo recente [11], uma técnica de processamento sol-gel foi desenvolvida para produzir esferas porosas de $\gamma-Al_2O_3$. O sol de hidróxido de alumínio foi gelificado usando um agente químico desidratante, 2-etilhexanol, junto com o surfactante SPAN-80 (monooleato de sorbitan). Para obter o

material gelificado em forma esférica, o processo foi realizado em uma coluna de vidro. O sol foi injetado pelo bico, que permite a formação de uma quase-perfeita gotículas esféricas. A taxa de fluxo no sistema de injeção foi otimizado para controlar o diâmetro das esferas. A coluna permitiu que as gotículas de sol avancem para baixo, contra um fluxo ascendente do agente desidratante. A taxa de vazão do agente desidratante permitiu tempo suficiente para que as gotas de sol gelificassem. As esferas gelificadas foram, então, secas e calcinadas a 400 °C ao ar, de forma a gerar esferas porosas com 0,5 mm de diâmetro γ -Al₂O₃ e com cristalitos de 4-5 nm ^[3].

A Hidrólise e a secagem são dois passos fundamentais na determinação das propriedades do produto final no processamento sol-gel.

2.5.1 Hidrólise e Condensação de Alcóxidos Metálicos

Quando no processo sol-gel diferentes precursores metálicos são combinados e a hidrólise é cuidadosamente controlada, a etapa de condensação leva à formação de uma rede mista metal-oxigênio-metal. Este material normalmente é não-cristalino e, sob tratamento térmico, dá origem a um óxido. A etapa de hidrólise é a mais complexa, e depende de fatores como: i) tipo de metal e suas propriedades (eletronegatividade, carga e número de coordenação); ii) pH do meio de hidrólise; iii) natureza do ligante; iv) temperatura de hidrólise e v) razão água/metal ^[23].

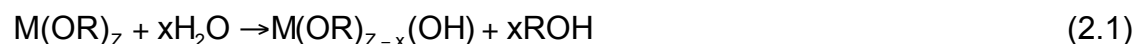
No caso do processo sol-gel, os precursores utilizados na grande maioria dos casos são alcóxidos metálicos. Tais alcóxidos são sujeitos a um ataque nucleofílico pela água. A velocidade de hidrólise deve ser controlada pela quantidade de água adicionada e/ou pela ação de um catalisador. É necessário, ainda, que o produto derivado da hidrólise tenha um ponto de ebulição relativamente baixo, para que possa ser removido do gel por meio de aquecimento moderado. Outra condição: os alcóxidos devem ser solúveis em

um álcool com o mesmo número de átomos de carbono dos ligantes alcóxidos, ou em um solvente compatível.

Quando falamos de sol-gel, as aplicações como filmes finos e recobrimentos (coatings) são sempre lembradas. Neste caso, as aplicações como sensores podem permitir a conversão de qualquer sinal, químico ou físico, numa resposta cuidadosamente modulada.

Em relação ao processamento, a hidrólise dos alcóxidos metálicos, no processo sol-gel, leva a hidróxidos ou óxidos hidratados. As propriedades ácido-base das espécies hidrolíticas dependem da eletronegatividade do cátion.

Hidrólise de alcóxidos metálicos $[M(OR)_z]$ envolve reações nucleofílica com água, como ilustra a equação da reação 2.1:



O mecanismo dessa reação compreende a adição de uma carga parcial negativa do grupo HO^- até ao centro metálico com carga parcial positiva M^+ . O próton positivamente carregado, Figura 2.2, é então transferido para um grupo alcoxi seguido pela remoção de ROH:

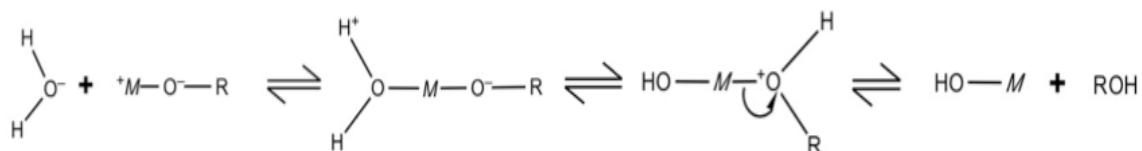


Figura 2.2 Mecanismo da reação por adição de carga parcial negativa.

A condensação ocorre quando o hidróxido das moléculas se liga em conjunto, como elas liberam moléculas de água e uma rede de gel do hidróxido é obtido como mostra a Figura 2.3.

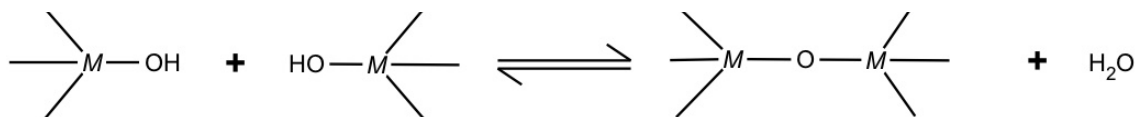


Figura 2.3 Reação de condensação

A taxa de hidrólise e condensação são parâmetros importantes que afetam as propriedades do produto final. Hidrólise mais lenta e controlada normalmente leva a tamanhos de partículas menores com propriedades únicas. Taxas de hidrólise e condensação dependerão dos seguintes fatores:

- A eletronegatividade do átomo metálico e sua capacidade de aumentar o seu número de coordenação: este fator é suportado pelo mecanismo mostrado acima. A taxa de hidrólise $Ti(OEt)_4$, por exemplo, é cerca de cinco vezes maior em magnitude que a do $Si(OEt)_4$. Por consequência, os tempos de gelificação de alcóxidos de silício são muito mais longo (na ordem do dia) do que as de alcóxidos de titânio (alguns segundos ou minutos) ^[24].
- Impedimento estérico dos grupos alcóxi: a sensibilidade de alcóxidos metálicos para hidrólise diminui com o aumento do tamanho OR do grupo. Grupos OR menores levam a maior reatividade do alcóxido correspondente com a água e, em alguns casos resultam em precipitação descontrolada do hidróxido. A Tabela 2.1 mostra o tempo de gelificação de diferentes alcóxidos de silício. A tabela 2.2 mostra modelos estruturais de óxidos alcóxidos de metais, onde o titânio é o metal em questão. Isto torna a escolha de solventes em processos sol-gel importantes porque as reações de transferência de álcool são possíveis. Como exemplo, quando a sílica gel foi preparada a partir de

Si(OMe)₄ e aquecida a 600 °C, a área superficial foi 300 m²·g⁻¹ com diâmetro médio de poros de 29 Å, usando etanol (EtOH) como solvente. No entanto, a área superficial caiu para 170 m²·g⁻¹ e a média do diâmetro dos poros aumentou para 36 Å, quando o metanol (MeOH) foi utilizado [3].

- Estrutura molecular dos alcóxidos metálicos: quanto maior o número de ligantes coordenados ao redor do centro metálico no alcóxido, mais lenta é a hidrólise. Por conseguinte, alcóxidos, que tendem a formar oligômeros geralmente apresentam taxas mais lentas de hidrólise, e, portanto, são mais fáceis de controlar e manipular. O n-butóxido (O-Bun) apesar de ser utilizado na obtenção de óxidos como o TiO₂ e o Al₂O₃, existe o isopropóxido que é preferido como um precursor de óxidos diferentes, pois compreende o equilíbrio entre o efeito estérico e a oligomerização [24].

Tabela 2.1 Tempo de gelificação de silício com diferentes alcóxidos [3]

Alcóxidos	Tempo de Gelificação (h)
Si(OMe) ₄	44
Si(OEt) ₄	242
Si(OBut) ₄	550

Tabela 2.2 Modelos estruturais para oxoalcóxidos metálicos [24]

Sistema	Fórmula Geral	Complexidad e Molécula (n)	Variação do n com h	Variação do x com h	Formula molecular do polímero infinito
Modelo I	M _{3(x+1)} O _{4x} (OR) _{4(x+3)}	3(x+1)	n = 12/(4 - 3h)	x = 3h/(4 - 3h)	[M ₃ O ₄ (OR) ₄].
Modelo II	M _{2(x+1)} O _{3x} (OR) _{2(x+4)} (ROH) _{2(x+1)}	2(x+1)	n = 6/(3 - 2h)	x = 2h/(3 - 2h)	[M ₂ O ₃ (OR) ₂ (ROH) ₂].
Modelo III	M _(x+1) O _{3x} (OR) _(4-2x) (ROH) _{2(x+1)}		n = 3/(3 - h)	x = h/(2 - h)	[M ₃ O ₆ (ROH) ₆].
Modelo IV	M _(x+1) O _{2x} (OR) _(5+x) (ROH) _(x+1)		n = 2/(2 - h)		[MO ₂ (OR) _· (ROH) ₂].

Nota: n = número de átomos de Ti por molécula osmótica, isto é, complexidade molecular

h = número de moléculas H₂O adicionadas por átomo de Ti

A maioria dos alcóxidos metálicos é altamente reativa em água, e exigem um tratamento cuidadoso em atmosfera seca a fim de evitar uma rápida hidrólise e precipitação descontrolada. Os resultados de um estudo realizado por Bradley, mostrado na Tabela 2.3 ^[24], indicam claramente o fracasso do modelo de Boyd para os derivados de titânio com número de coordenação 4, mas deve ser, aplicáveis a partir da hidrólise dos dialquilssilício monomérica dialcóxidos desde que os polidialquilssiloxanos linear sejam formados ^[24].

Tabela 2.3 Complexidade molecular como uma função do grau de hidrólise

Grau de Hidrólise (h)	Complexidade Molecular		
	n_1	n_2	n_{obs}
0,00	1,0	3,00	2,91
0,20	1,24	3,52	3,43
0,40	1,67	4,29	4,12
0,60	2,50	5,46	5,22
0,80	5,00	7,52	7,10
1,00	∞	12,0	11,7
1,02	-----	12,7	12,2
1,15	-----	18,3	15,9
1,203	-----	30,7	18,6
1,297	-----	110,0	21,9
1,333	-----	∞	23,3

Nota: n_1 e n_2 são valores calculados pelas equações sugeridas por Boyd e Bradley e n_{obs} são os valores determinado por Bradley ^[24]

Para alcóxidos que têm baixas taxas de hidrólise, o ácido ou a base pode ser usado como catalisadores para aprimorar o processo. Ácidos protonam os alcóxidos parcialmente negativo, criando um melhor grupo para a saída e eliminando a necessidade de transferência de próton no estado de transição. As bases vem a proporcionar melhores nucleófilos (OH⁻) para a hidrólise. Por outro lado, a desprotonação de grupos de hidróxido metálicos aumenta as suas taxas de condensação ^[3].

2.5.2 Remoção com Solvente e Secagem

Quando a secagem é feita por evaporação em condições normais, a rede de gel encolhe como resultado da pressão capilar, e o hidróxido como produto obtido é referido como xerogel. Entretanto, se uma secagem supercrítica é aplicada através de um reator de alta pressão, uma autoclave, a uma temperatura superior à temperatura crítica dos solventes, menor encolhimento da rede do gel irá ocorrer, isto porque não há nenhuma pressão capilar e nenhuma interface líquido-vapor, para melhor proteger a estrutura porosa. O produto hidróxido obtido é referido como um aerogel. Pós de aerogel geralmente apresentam maiores porosidades e áreas de superfície maior do que análoga dos pós de xerogel. O tratamento em aerogel tem sido muito útil na produção de pós altamente dividida de óxidos de metálicos diferentes ^[18].

Processos sol-gel têm sido úteis para a preparação de óxidos metálicos apenas como resultado da presença de metal-oxigênio no precursor alcóxido correspondente, e os géis derivados são essencialmente óxidos ou hidróxidos de metais. No entanto, alguns estudos têm mostrado que o processamento sol-gel pode ser usado para preparar os pós a partir de precursores organometálicos diferentes dos alcóxidos ^[3].

Processos sol-gel têm várias vantagens sobre outras técnicas para sintetizar nanopós de cerâmica de óxidos metálicos. Estas incluem a produção de pó ultrafino poroso e a homogeneidade do produto, como resultado de uma mistura homogênea dos materiais de partida no nível molecular. Assim, o processamento sol-gel é uma promessa forte para o emprego industrial em grandes escalas. Os esforços bem sucedidos recentemente (meados da década de noventa) resultou na ampliação da produção de vários nanopartículas de óxido de metal ^[3].

2.6 Síntese Química por via Úmida a Baixa Temperatura; Precipitações de Soluções

Um dos métodos convencionais de preparação de nanopartículas de cerâmica de óxido metálicos é o método por precipitação [25, 26, 27]. Este processo envolve a dissolução de um sal precursor, geralmente um cloreto, oxiclreto ou nitrato, por exemplo, AlCl_3 fazer produzir o Al_2O_3 ; $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ para gerar o Y_2O_3 e ZrCl_4 para conseguir obter o ZrO_2 . Geralmente o hidróxido do metal correspondente formado é precipitado em água sobre a adição de uma solução de base como o hidróxido de sódio ou uma solução de hidróxido de amônio. Os sais de cloreto resultante – NaCl ou NH_4Cl – são então lavados e o hidróxido é calcinado após a filtração e a lavagem para obter o pó do óxido final. Este método é útil na preparação de compósitos cerâmicos de óxidos diferentes por coprecipitação dos hidróxidos correspondentes na mesma solução. Foi mesmo empregado para preparar compósitos cerâmicos contendo carbonetos metálicos. Nanocompósitos de 5 % em peso SiC e 15 % em peso $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram preparados a partir de suspensões aquosas de nanopartículas de SiC e soluções aquosas de oxiclreto de zircônio, cloreto de alumínio e amônia [25].

Química da solução também tem sido usada para preparar cerâmicas não-óxidas ou precerâmicos que foram convertidos em cerâmica na pirólise. Vários materiais cerâmicos em nanoescala, tais como carbonetos, nitretos e boretos foram preparados por baixa temperatura e reações de fase não aquosa [3]. Por exemplo, os carbetos de W_2C e de Mo_2C foram sintetizados pela redução de THF (tetrahidrofurano) a temperatura ambiente com suspensões de WCl_4 e $\text{MoCl}_4(\text{THF})_2$ e com LiBEt_3H [3].

Pó nanoestruturados de AlN foi também preparado por síntese química, como se segue. Cloreto de alumínio hidratado e uréia em razão equimolar foram dissolvidas em água oxigenada borbulhando amônia na solução sob agitação vigorosa. O aquecimento da solução de reação foi feito gradualmente durante 24 horas para uma temperatura de 363 Kelvin de forma a resultar em um gel

branco, que foi envelhecido a uma temperatura de 393 Kelvin por mais 24 horas. A remoção do solvente sob vácuo, seguida de pirólise do gel precursor em 1373 Kelvin sob um fluxo contínuo de amônia anidra, resultou em um pó nanocristalino (AIN), com um tamanho médio de cristalito de 50 nm ^[3].

Uma desvantagem deste método é a dificuldade em controlar o tamanho das partículas e distribuição de tamanho. Uma rápida (descontrolada) precipitação ocorre muitas vezes, resultando em partículas grandes.

2.7 Microemulsões Reversas – Método de Micelas

A abordagem do método por micela reversa é uma das rotas mais recente com promessa de materiais nanocristalinos. Vários estudos recentes têm mostrado que essa abordagem é um candidato potencial para sintetizar pós cerâmicos nanocristalinos bem definidos e com as propriedades bem controladas ^[28, 29, 30, 31].

Surfactantes dissolvido em solventes orgânicos formam agregados chamados micelas esféricas inversa. Na presença de água, a cabeça do grupo polar das moléculas de surfatante se organizam em torno das pequenas piscinas de água (~100 Å), levando à dispersão da fase aquosa em fase oleosa contínua ^[3, 32].

Micelas reversas são usadas para preparar nanopartículas, utilizando uma solução de água dos precursores reativa que pode ser convertida em nanopartículas insolúveis. Síntese de nanopartículas no interior das micelas pode ser obtido por vários métodos, incluindo a hidrólise de precursores, como alcóxidos, e reações de precipitação de sais metálicos ^[3]. Dessa forma faz-se a remoção com solvente e assim pode levar a uma calcinação posterior, onde o produto final é obtido. Uma variedade de surfatantes pode ser usada nesses processos, como pentadeca-oxietileno nonil fenil éter (TNP-35), decaoxietileno nonil fenil éter (TNT-10), poli(oxietileno)₅ nonil fenol éter (NP5) e muitos outros

que estão disponíveis comercialmente [3, 31]. Vários parâmetros, tais como a concentração do precursor reativa na micela e a percentagem de massa da fase aquosa na microemulsão, afetam as propriedades, incluindo o tamanho das partículas, distribuição granulométrica, tamanho de aglomerado, e as fases finais dos pós cerâmicos. Existem várias vantagens de utilizar este método, incluindo a preparação de partículas muito pequenas e a capacidade de controlar o tamanho das partículas. As desvantagens incluem o baixo rendimento da produção e a necessidade de utilizar grande quantidade de líquidos [3].

2.8 Preparação de Materiais Não-Óxidos a Partir da Síntese Química

Este método envolve a utilização de precursores moleculares que facilitam a síntese de nanomateriais contendo as fases da composição desejada [3]. Usando reações químicas para preparar o polímero pré-cerâmico não só é permitido o controle das composições de fase, mas também supera a limitação de produção com baixo custo de métodos físicos. Este método tem sido muito útil na preparação de materiais cerâmicos não-óxidos, como carboneto de silício e nitreto de silício. A conversão de um precursor organometálico em uma cerâmica depende de diferentes parâmetros, tais como a estrutura molecular do precursor e das condições de pirólise (temperatura, tempo, atmosfera). Carbonetos e nitretos metálicos têm sido obtido por pirólise de polímeros contendo o metal apropriado, como a prata ou alumínio e carbono ou nitrogênio (polímeros pré-cerâmicos) [3]. Uma quantidade considerável de carbono livre no processo de termólise é muitas vezes um problema. Carbeto de silício (SiC) e nitreto de silício (Si₃N₄) são os mais estudados materiais cerâmicos preparados por esta via. Eles normalmente são sintetizados via pirólise, em temperaturas entre 1000 e 1200 °C, de polycarbossilanos e polissilazanos.

Pós de nitreto de silício em nanoescala foram preparados a partir da reação de SiCl₄ e NH₃ em n-hexano [3]. Os produtos desta reação inicial foi Si(NH)₂ (di-imida silício) e NH₄Cl. A mistura de produtos (precipitado) foi aquecida a 360

°C, resultando na sublimação do NH_4Cl e polimerização do $\text{Si}(\text{NH})_2$. Pirólise térmica do $\text{Si}(\text{NH})_4$ polimerizado levou a partículas ultrafinas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Em outro exemplo, a síntese química foi acoplada com nebulização ultrasônica e técnicas de laser para preparar nanopartículas de compósitos $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiC}$ [3]. O líquido precursor monomérico silazano foi preparado pela reação do metildiclorosilano, $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, com amônia em éter etílico a 0 °C [3]. O produto era essencialmente cíclica $(\text{CH}_3\text{SiHNNH})_x$, com $x = 3$ ou 4, bem como algumas estruturas lineares com o componente de $x = 4$ sendo o principal. Este precursor líquido monomérico foi convertido em intermediários pré-cerâmicos poliméricos contendo nanopartículas de Si-C-N. Isto foi conseguido por policondensação por laser-induzido de feixe de CO_2 de alta potência industrial e reações de reticulação com injeção de ultra-som do precursor líquido. Quando o pó amorfo pré-cerâmico foi recozido a 1100 °C em amônia, resultou em um pó de $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiC}$ nanocristalino, da ordem de 40-60 nm.

Outras técnicas que foram utilizadas para preparar cerâmicas não-óxidos pode incluir as reações na fase gasosa por laser-induzido [3, 33] e métodos químicos via plasma. O plasma por rádio-frequência (RF) [3], o jato de arco de corrente contínua (DC) [3], e um plasma híbrido (superposição de RF por plasma e um jato de arco DC) [3] foram utilizados para preparar vários pós ultrafinos de cerâmicas, especialmente de nitreto de silício, carbetto de silício, e seus compostos [3]. Para preparar nanopartículas de SiC e Si_3N_4 , os reagentes são geralmente SiH_4 e C_2H_4 ou NH_3 . Para compostos de ambos os materiais, C_2H_4 e NH_3 têm sido utilizados com SiH_4 . Vapor SiCl_4 também pode ser usado em vez de SiH_4 [3].

2.9 Síntese Mecanoquímica

Síntese mecanoquímica envolve ativação mecânica de reações de deslocamento de estado sólido, utilizado para um número diverso de materiais de nanopartículas, incluindo cerâmicas, tais como Al_2O_3 e ZrO_2 [34, 35, 36, 37, 38].

Ela envolve a moagem de pós precursores (geralmente um sal e um óxido de metal) para formar uma estrutura nanométrica composta das matérias-primas que reagem durante a moagem e aquecimento subsequente, se necessário, para formar uma mistura de nanocristais dispersos do óxido desejado dentro de uma matriz de sal solúvel. Nanopartículas de Al_2O_3 , por exemplo, foram preparadas por moagem $AlCl_3$ com pós CaO por incorporação de CaO na matriz amorfa e a $300\text{ }^\circ\text{C}$:



Partículas puras de $\gamma-Al_2O_3$ (tamanhos de partículas de 10-20 nm) foram isoladas após a remoção do subproduto $CaCl_2$ [36].

O subproduto, $CaCl_2$, foi removido por uma simples lavagem, resultando em partículas puras de ZrO_2 de ~5 nm de tamanho [35].

2.10 A Química de Alcóxidos Metálicos: Desenvolvimento e Aproveitamento

As primeiras investigações feitas sobre os derivados do álcool de potássio, sódio, boro e silício datam a partir da década de 1840, quando Liebig, pela primeira vez observou a ação do Na e K frente ao etanol. O termo Alcóxido foi proposto por Kuhlmann para os derivados alcalinos, considerado então como sais de álcoois ácidos (em contraste com os ésteres, onde o álcool age como base). Em seguida devem ser mencionados os trabalhos de Lamy, que na década de 1860 preparou uma série homóloga de TIOR – juntamente com outros derivados do então recém-descoberto elemento e também os de Demarcay, que descreveu o $Ti(OEt)_4$ [39]. Em 1880, Berthelot e DeForcrand estudaram a interação de metais alcalinos com álcoois para obter e isolar os alcóxidos de uma série de produtos cristalinos, cuja natureza ainda permanece obscura [39].

Uma contribuição notável para a química dos alcóxidos metálicos foi feita pela dissertação de V. E. Tishchenko, que foi dedicada a alcóxidos de alumínio. Foi publicado em 1899, e – em contraste com seus trabalhos em química orgânica – é praticamente desconhecida pelos químicos estrangeiros. Um grande número de abordagens de alcóxidos metálicos sintéticos têm sido desenvolvidas. As regularidades principais para as variações das propriedades da série homóloga e da ramificação do radical foram encontradas para determinar as direções principais da decomposição térmica. Ele fez também a proposta de utilizar o Al(OR)_3 em éster de condensação de aldeídos ^[39].

Durante várias décadas após isso, os alcóxidos metálicos permaneceram como objeto de interesse apenas para os químicos orgânicos, que aplicaram à redução de compostos carbonílicos e como catalisadores para desproporcionamento de aldeídos, condensação e polimerização. Entre essas obras, de especial interesse é o trabalho de Meerwein e Bersin, que foram os primeiros a preparar os alcóxidos bimetálicos $[\text{M}_n\text{M}'_m(\text{OR})_p]$, que eram então chamados "alcoxossais de Meerwein", em analogia aos hidroxossais muito menos estáveis, $[\text{M}_n\text{M}'_m(\text{OH})_p]$ ^[39].

Compostos contendo a ligação metal oxigênio (M-O) como os carboxilatos e β -dicetonatos metálicos e os alcóxidos são intensamente conhecidos e constituem os precursores naturais dos óxidos puros, embora a preferência dos pesquisadores recaia, com insistência, sobre os alcóxidos. Os outros novos derivados da classe – os haletos de alcóxidos, $[\text{M(OR)}_x\text{Hal}_{x-n}]$, que são mais reativos que os alcóxidos em si – magnésio e alumínio foram os primeiros descritos por Meerwein e Schmidt ^[39]. Uma importante contribuição para o desenvolvimento dos métodos sintéticos físico-químicos na investigação de alcóxidos metálicos foi feito por um notável químico metal-orgânico, o H. Gilman ^[40, 41], que estudou os derivados do urânio ^[39, 40, 41].

O passo mais importante no desenvolvimento da química moderna de alcóxidos metálicos está relacionado com as obras de D. C. Bradley ^[42]. Sua

obra cobriu uma variedade muito ampla de elementos químicos do Grupo III e do Grupo VIII da Tabela Periódica, incluindo lantanídeos e actinídeos. Uma variedade de abordagens sintéticas laboratoriais têm sido desenvolvidas. Preparação de um grande número de homólogos para cada metal (incluindo os derivados de radicais muito ramificados) permitiu para Bradley determinar a estrutura oligomérica dos alcóxidos: o princípio fundamental é que os átomos do metal tentam alcançar a maior coordenação com a mais baixa possível complexidade molecular. Os dados sobre o peso molecular (tendo em conta a regra formulada) permitiram-lhe formular suposições sobre as estruturas de muitos agregados $[M(OR)_n]_m$. Isso tem estimulado os estudos dos alcóxidos metálicos, usando uma variedade de técnicas físico-químicas. Os resultados dos estudos de estrutura de raios X, realizada recentemente, pediu a revisão de muitos conceitos relativos não só das estruturas, mas mesmo as composições de um número de alcóxidos, para explicar as particularidades do comportamento desses compostos muito incomum ^[39].

O momento atual é caracterizado por um grande interesse dos químicos e tecnólogos na área dos alcóxidos metálicos. É ligado em especial com a busca de precursores para a síntese de materiais.

2.10.1 Característica Geral dos Alcóxidos Metálicos

Os derivados $M(OR)_n$ são conhecidos a quase todos os elementos da Tabela Periódica (incluindo os elementos transurânicos e Xenon). Eles são análogos formal dos hidróxidos, mas possuem muito maior estabilidade térmica. Suas propriedades são determinadas não só pela eletronegatividade do átomo metálico, mas também pela natureza do radical – a sua ramificação e da acidez do álcool correspondente, que fornece suas várias propriedades. Deste ponto de vista, podem ser subdivididos nos seguintes grupos de compostos ^[39]:

- Derivados de alcalinos, alcalinos terrosos e fenóis, naftóis, etc. ($pK \geq 10$). Estes compostos são sais em sua natureza e, como os sais de

bases fortes e ácidos moderadamente fracos, podem existir em soluções de água. Eles são solúveis apenas em solventes polares (água, amônia líquida), são propensos a formar adutos com fenóis, água, etc, têm alta estabilidade térmica.

- Derivados de não-metals e álcoois com baixa acidez ($pK = 15 - 19$). Estes são os ésteres de ácidos inorgânicos, caracterizados por baixa temperatura de fusão e pontos de ebulição, solubilidade em álcoois e solventes apolares e sensibilidade mesmo para os traços de água. Eles são geralmente monoméricos ou fracamente agregados. Os representantes deste grupo são $B(OR)_3$, $P(OR)_3$ e $Se(OR)_4$.
- Metal alcóxidos eles próprios – os derivados de metais e de álcoois alifáticos. O caráter da ligação M-OR neles é intermediária entre os fenóxidos e ésteres. Suas propriedades são variadas, mas quase todos eles são sensíveis à ação da água e, normalmente, agregados em solução, gasoso, sólido e fases.

Mesmo para os alcóxidos de metais alcalinos sobre a ocorrência de metóxidos à t-butóxidos é possível observar a transição de compostos iônicos a molecular, dos derivados orgânicos. Assim os M^+OMe são solúveis em álcool e amoníaco (mas não em hidrocarbonetos), têm condutividade em soluções, dando estruturas poliméricas cristalinas análoga ao LiOH (anti-PbO), e se decompõem sem fundir a temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$ ^[43]. Ao mesmo tempo, M^+OBu^t são solúveis em hidrocarbonetos, éteres e outros solventes apolares; suas estruturas cristalinas contêm moléculas oligoméricas (como $[K^+OBu^t]_4$, trêmeros) e pode sublimar sem decomposição ^[39]. Na série homóloga de alcóxidos – derivados de metais multivalentes – a variação das propriedades não é tão drástica, mas quase todos os metóxidos possuem estruturas de polímeros (mais estável do que para os metais alcalinos, devido às ligações M-O mais covalentes). Todos eles são insolúveis em solventes

orgânicos, se decompõem sem fundir, e não pode ser transferidos para uma fase gasosa ^[39].

Especial interesse tem sido recentemente dado ao metal 2-alcoxióxidos, $M(OC_2H_4OR)$ ($R = Me, Et$) – derivados de monoéteres de etilenoglicol segundo a presença da função éter na molécula permite a formação de Quelatos cíclicos ^[39].

Portanto, dificulta a agregação das moléculas e o resultado é muito mais elevado na solubilidade do 2-metoxietóxido em comparação com os alcóxidos e, maior volatilidade para eles. Além disso, o $M(OC_2H_4OR)$ é um pouco mais estável à hidrólise e oxidação. Especialmente estável os sol $MO_n \cdot xH_2O$ foram obtidos a partir da água – sistemas $MeOC_2H_4OH$ ^[39].

As numerosas reações de alcóxidos metálicos podem ser subdivididas em três grupos principais: **(1)** formação de complexos com os ligantes doadores ou os alcóxidos de outros metais; **(2)** a substituição parcial ou total para os OR-grupos, e **(3)** várias reações de degradação – como a oxidação e a hidrólise levando à formação de oxoligantes.

Embora, numerosas reações de substituição estão no segundo plano das aplicações dos alcóxidos metálicos em compostos inorgânicos e a síntese metal-orgânico (preparação de halogenetos, hidretos, sulfetos, carboxilatos, derivados alquila, certas classes de compostos de coordenação, etc.). Uma das vantagens da sua aplicação é apenas a formação de álcoois como subprodutos:



Os produtos de substituição parcial para os OR-grupos, ou seja, os alcoocarboxilatos, β -dicetonatos $[M(OR)_mX_n]$, onde $X = RCOO, AcAc, etc.$ – os complexos de ligantes mistos – são geralmente mais solúveis e estáveis do

que as moléculas dos quelatos cíclicos. Mehrotra et al. ^[42] descreveram um grande número desses produtos (geralmente líquido ou não-cristalino). Nos últimos anos, porém, em conexão com a aplicação destes compostos para a síntese de óxidos, o interesse por eles tem aumentado, e alguns deles foram isolados e caracterizados estruturalmente ^[39].

Os solvatos dos alcóxidos e os complexos bimetálicos serão descritas mais adiante, assim como os oxocomplexos. Os produtos e os mecanismos de hidrólise de alcóxidos mono e bimetálicos também serão considerados ^[39].

2.10.2 Abordagem Geral Sobre a Síntese dos Alcóxidos

Síntese de alcóxidos metálicos tem sido estudada há mais de um século por diferentes pesquisadores, que propuseram uma grande variedade de técnicas de sínteses visando a preparação de diferentes derivados distintos. Na década de 1950, no decurso dos estudos sistemáticos, Bradley sugeriu algumas técnicas gerais. Na presente revisão, gostaríamos de diferenciar os métodos que tinham aplicações tecnológicas e os que são mais utilizados na prática de laboratório ^[39].

Todos os alcóxidos metálicos são sensíveis à umidade. Eles sofrem degradação, mesmo na presença de vestígios de água em solventes ou na atmosfera, os produtos da sua decomposição parcial geralmente contêm oxo-grupos. Ao operar com os alcóxidos, em geral, e especialmente com os de metais alcalinos ou alcalinos terrosos é necessário evitar a presença de até mesmo os traços de oxigênio como os peróxidos formados na oxidação pois podem decompor formando água e outros produtos indesejáveis. Portanto, todas as operações com alcóxidos devem ser realizados em uma atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio, secas sobre P_2O_5 , zeólita, ou outros absorventes de umidade, utilizar somente solventes anidro (algumas considerações sobre a secagem dos álcoois são discutidas abaixo) ^[39].

2.10.2.1. Reações de metais com álcoois (método 1)



Este método pode ser usado somente no caso dos metais mais ativos, com os valores do potencial padrão do eletrodo no intervalo aproximado de -3.0 a -2.3 V (metais alcalinos e alcalinos terrosos e Mg). Estes metais normalmente reagem rapidamente com os representantes da primeira série homológica de álcoois ou fenóis, no entanto, para trazer a reação à conclusão é importante dissolver o alcóxido obtido, razão pela qual um excesso considerável de álcool geralmente é usado em conjunto com aquecimento da mistura de reação. Alcóxidos normalmente se cristalizam na forma de solvatos. As altas temperaturas das suas desolvatação (às vezes perto da temperatura de pirólise do $M(OR)_n$) determinam a necessidade da síntese direta dos alcóxidos não-solvatados (que são muito mais reativo e encontram aplicações, como por exemplo, de catalisadores). Um desses métodos envolve a reação do metal com a quantidade estequiométrica de álcool em um solvente inerte, como o xileno e dioxano ^[39]. Os primeiros alcóxidos solvatados formados no processo reage com a parte nova do metal, enquanto os precipitados alcóxido não-solvatados ^[39, 44].

Um dos métodos modernos estão associados com a aplicação de metais pirofóricos formado, por exemplo, como resultado da baixa temperatura de codeposição da fase gasosa com o vapor de tolueno (MVS – síntese de vapor metálico) ^[39].

2.10.2.2. Oxidação anódica de metais (método 2)

Interação direta de metais com álcoois podem ser eficazmente realizada apenas para os metais mais ativos e, portanto, parecia promissor para uso na oxidação anódica para a síntese dos derivados de metais menos ativos. A primeira tentativa nesse sentido foi feita por Szilard em 1906: ele fez eletrólise

de soluções NaOMe em MeOH com ânodos de cobre ou chumbo. Por muitos anos, no entanto, essa idéia não receberam a devida atenção, até 1970 em que a Monsanto Chemical Co. divulgou a síntese eletroquímica dos alcóxidos dos seguintes elementos; Si, Ge, Ti, Zr e Ta; por dissolução anódica em álcoois na presença de aditivos eletrocondutivos (NH_4Cl ou R_4NCl). Em 1974, Lehmkuhl e seus colegas de trabalho elaboraram um processo contínuo de síntese insolúvel em álcoois com o $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ ou o NaBr , como aditivos ^[39]. No início de 1980, foram propostos e introduzidos na prática de laboratório uma série de técnicas eletroquímicas para a síntese de alcóxidos metálicos dos seguintes elementos: $\text{M}(\text{OR})_n$, onde $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ln}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ni}, \text{Cr}^{3+}$; $\text{R} = \text{Et}, \text{Pri}, \text{C}_2\text{H}_4\text{OMe}$; $\text{MO}(\text{OR})_4$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}, \text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}$; bem como metoxietóxidos $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_4$, $\text{M} = \text{Be}, \text{Cu}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}^{3+}$; $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ ou LiCl foram utilizados como aditivos ^[39]. Foram também relatados as sínteses dos seguintes derivados insolúvel: $\text{Ni}(\text{OR})_2$, $\text{U}(\text{OEt})_4$, $\text{Cu}(\text{OR})_2$, [$\text{R} = \text{Me}, \text{C}_2\text{H}_4\text{OMe}, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{Ph}$], $\text{Sn}(\text{OMe})_2$, $\text{Cd}(\text{OR})_2$, [$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Ph}$], $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ ^[39].

O caráter dos processos que ocorrem na dissolução anódica é dependente da natureza do metal. Aqueles que têm suficientemente elevado potencial negativo para dissolver diretamente em álcoois (lantanídios, por exemplo) só precisam de algum potencial adicional anódica para superar a sobretensão. Os rendimentos da corrente elétrica (ou seja, a relação entre a quantidade de alcóxido formado e que, teoricamente, calculado tendo em conta a carga elétrica que passou através da solução) são neste caso muito maior do que 100 % ^[39]. Para os metais menos ativos a natureza do processo é muito mais complexa (um problema de sobretensão parece ser de importância para muitos desses casos, como a dissolução dos metais é muitas vezes incompleta e a precipitação de pós finos metálicos ou dos óxidos inferiores pode ser observada). Lehmkuhl supôs que, para o final da primeira série dos metais de transição, como Fe, Co e Ni, ocorre a oxidação do aditivo condutivo ^[39]. Os radicais halletos que são liberados do ataque da superfície do eletrodo formam

haletos metálicos solvatados. O último é transportado para o catodo e reduzido a um alcóxido, que normalmente é insolúvel neste caso ^[39].

Quando a dissolução anódica de nióbio foi investigado não foi observada a reação, levando à formação de alcóxidos metálicos já no processo anódico ^[39]. As reações catódicas são limitadas a redução parcial dos alcóxidos formados (que é geralmente um processo monoeletrônica – que é o Ti^{4+} reduzido para Ti^{3+} , o Nb^{5+} para Nb^{4+} , o Mo e o W^{6+} a M^{5+} , o Fe^{3+} a Fe^{2+}) ^[39]. Oxidação dos derivados de baixa valência, assim, formada por oxigênio, presente nos solventes ou na atmosfera, dá oxoalcóxidos que contaminam o produto final. Também foi observado que a destruição eletroquímica dos aditivos de condução podem desempenhar um papel considerável:



A aparência dos alcóxidos alcalinos podem levar à formação de alcóxidos bimetálico ou haletos de alcóxidos bimetálico como impurezas. Por exemplo, os oxoalcoxocomplexos de lítio foram isoladas como produtos secundários da dissolução anódica de Mo e W quando LiCl foi utilizado como aditivo condutor ^[39].

A técnica eletroquímica pode ser usado também para a síntese direta de alcóxidos bimetálico. Por exemplo, a dissolução anódica de rênio no metanol – baseado no eletrólito que já continha $MoO(OMe)_4$, permitiu assim preparar com um bom rendimento (60 %) um complexo bimetálico $Re^V Mo^VI O_2(OMe)_7$, com uma única ligação Re-Mo ^[45].

Deve-se mencionar que, alterando as condições de síntese eletroquímica – como a natureza do álcool, a pureza do metal utilizado como anodo, a natureza e a concentração do aditivo condutor, a tensão (normalmente 30 – 110 V DC é aplicada), a temperatura, e até mesmo a construção da célula – um efeito pode

aumentar significativamente o processo de dissolução anódica ou mesmo alterar seu mecanismo.

Uma importante vantagem da técnica eletroquímica reside na sua simplicidade, pois os metais são muito mais fáceis de lidar do que halogenetos de metal e estão sempre disponíveis comercialmente, o consumo de solventes também é muito menor do que para as técnicas convencionais. O método eletroquímico permite a criação de uma altamente eficiente e de baixo desperdício processo contínuo para a produção comercial de alcóxidos metálicos ^[39].

2.10.2.3. Reações de óxidos metálicos ou hidróxidos com álcoois (método 3)



Ambas as reações são utilizadas para a produção comercial de alcóxidos alcalinos e alcalinos terrosos por serem matérias-primas baratas. Quanto aos metais alcóxidos assim formados são solúveis em álcoois, ambas as reações são reversíveis. Assim, a aplicação desses métodos é conveniente no caso dos álcoois com a temperatura de ebulição superior a 100 °C (a água é destilada). Quando são utilizados álcoois com baixa ponto de ebulição, aumenta consideravelmente o tempo de reação, a água é eliminada sob a forma de um azeótropo com benzeno ^[39, 43]. Este método é especialmente importante para a síntese de alcóxidos de tálio (I).

Alcoólise de óxidos de metais podem também ser utilizado para a síntese de alcóxidos metálicos multivalentes, no entanto, a aplicação deste método é restrito a óxidos "covalente" e com baixos valores de ativação de energia de rede. Geralmente estes são derivados de M nos estados mais elevados de

oxidação, e sua interação com álcoois é complicado por processos de oxidação-redução [39].

Aplicação de hidróxidos de metais é especialmente produtivo para a preparação dos fenolatos metálicos, onde são excepcionalmente estável à hidrólise. As reações podem ser realizadas em álcoois, benzeno, água ou fenóis dissolvidos [39, 43].

Para tanto, as reações discutidas na presente seção são muito importantes para a secagem de álcoois. A aplicação de alcóxidos de sódio, que tem sido empregado em antigas técnicas, dificilmente pode ser recomendado, pois o equilíbrio da reação é deslocado para a esquerda [39].

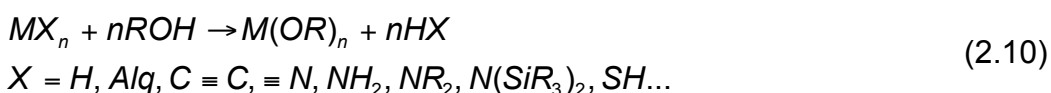


A constante de equilíbrio da reação a 25 °C é igual a 0,68, o que significa que na solução 0,1 Molar de NaOH em 99 % etanol, 96 % de sódio está presente na forma de NaOEt [39].



Presumivelmente, a baixa solubilidade dos produtos da hidrólise $\text{MO}_x(\text{OR})_{2-2x}$ garante o deslocamento do equilíbrio para a formação de álcoois. Infelizmente, não há dados disponíveis sobre a termodinâmica dos equilíbrios dos metais alcalino-terrosos com água, no entanto, refluxo sobre $\text{Ca}(\text{OR})_2$ ou $\text{Mg}(\text{OR})_2$ permite a minimização dos vestígios de água em álcoois [39].

2.10.2.4. Alcoólise de MX_n (método 4)



A idéia principal destas técnicas reside na interação do átomo de hidrogênio "ativo" dos álcoois com os ânions "de hidretos metálicos, Alquilas, acetiletos, nitretos, amidas, dialquilamidas, bis(trialquilsilil)amidas, sulfetos, etc. com formação de compostos onde um átomo de H está ligado por uma forte ligação covalente (HX geralmente gasosos). Hidretos de metais alcalinos mais ativo (K, Rb, Cs) são utilizados para retardar a reação do metal com o álcool, e às vezes é necessário simplesmente para evitar explosão ^[39].

Por outro lado, acelerar a alcoólise de NaH e KH em soluções de benzeno ou THF – são usados (que ligam metal alcalino em um complexo quelato bastante estável). Os primeiros voláteis bastantes estáveis, o per-fluoro-tert-butóxido, obtidos em reações de LiH e NaH com $(CF_3)_3COH$, destilados à pressão atmosférica de 218 e 232 °C, respectivamente (a aplicação de metais conduz, neste caso, presumivelmente, a condensação do tipo Wurtz). Lítio e hidretos sódio são utilizados como materiais mais baratos do que as matérias-primas metálicas para a produção de alcóxidos metálicos correspondentes ^[39].

Porém, em alguns casos, a formação de complexos estáveis de alcóxidos com as aminas foi observado (como, no caso da $W_2(OSiMe_3)_6(HNMe_2)_2$) ^[39, 46].

Gostaríamos de falar de alcoólise do MX_n (acompanhado pela evolução de hidrocarbonetos). No entanto, metais alcalinos são praticamente indisponíveis, portanto, eles são usados para a síntese de alcóxidos metálicos muito raramente. Apenas alguns exemplos são conhecidos: $CuOMe$, $Mn(iOPr)_2$ ^[47], $V(OBu^t)_4$, $Cr(OR)_2$ ^[39]. Por outro lado, alcoólise de metais alcalinos é frequentemente realizado para obter alcooalquils $[MR'_m(OR)_{n-m}]$ – catalisadores em processos de polimerização ^[39]. Os últimos são muitas vezes bastante estável para a alcoólise, não podendo ser transferida para alcóxidos metálicos (recentemente, entretanto, uma contribuição relatou a preparação de $Mg(OR)_2$ [$R = iPr, tBu, CHMe(C_6H_{13})$], através da ação de álcoois em $MgEt_2$) ^[39, 48].

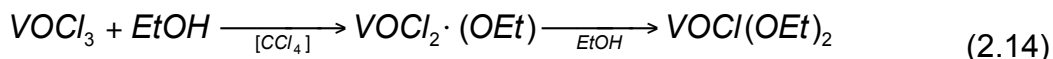
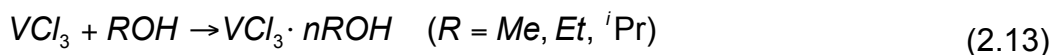
2.10.2.5. Reações de metátese MX_n com alcóxidos alcalino ou amônia (método 5)



Este método tem sido até agora o mais comumente utilizado para a síntese de alcóxidos metálicos; a reação é geralmente realizado em álcoois. É por isso que no início algumas considerações acerca da interação halogenetos metálicos com álcoois devem ser feitas. Tem sido enfatizada por Tishchenko que a dissolução do ZnCl₂ em álcoois é acompanhada por reação vigorosa levando a formação de ZnCl_n(OR)_{2-n} acompanhada pela evolução de HCl, através da equação da reação 2.12 ^[39]:

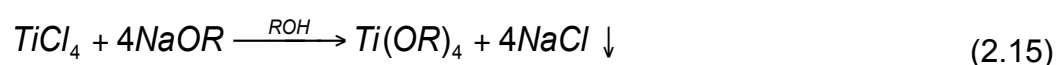


Esta reação é catalizada pelo ZnCl_n(OR)_{2-n}. Os halogenetos metálicos, sendo ácido de Lewis fortes, demonstram pronunciada tendência a solvólises, que aumenta da seguinte forma: primário < secundário < terciário. Na verdade, a interação do ZrCl₄ com o EtOH ou do SiCl₄ com o t-BuOH, geram resultados na formação de MO₂·nH₂O ^[39, 42]. As seguintes equações 2.13 e 2.14 ilustram a dependência da taxa de reação sobre a valência do metal (o caráter iônico da ligação M-C1) e do pK do álcool:



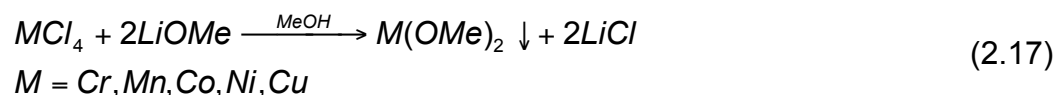
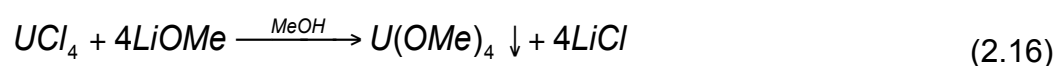
Porque as reações são acompanhadas pela formação de oxocloretos com substituição parcial de átomos de cloro por grupos alcóxidos, eles devem ser evitados na síntese de alcóxidos metálicos ^[39].

Alcoxilação de $MHal_n$ é realizado por KOR, NaOR, ou LiOR, ou por amoníaco em solução de álcool (alcóxido de amónio formalmente). Reação com NaOR é acompanhada pela formação de NaCl, que é quase insolúvel em solventes orgânicos e é, portanto, utilizada na síntese de alcóxidos metálicos solúveis. Um dos primeiros exemplos de aplicação de tais reações não perdeu sua importância como um método de síntese para este dia ^[39], como ilustra a equação da reação 2.15.



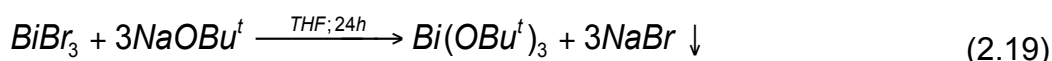
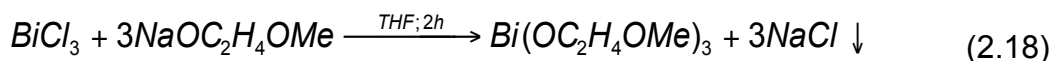
Por muitos anos as tentativas foram feitas para melhorar este método: diferentes autores sugeriram mudar as técnicas de introdução dos componentes, separando os produtos, diminuição da temperatura de reação, e assim por diante. Em todos os casos o rendimento do alcóxido não ultrapasse os 70 % ^[39].

Para sintetizar polímeros insolúveis de alcóxidos metálicos (principalmente metóxidos), o LiOR é usado geralmente, conforme as equações das reações 2.16 e 2.17:

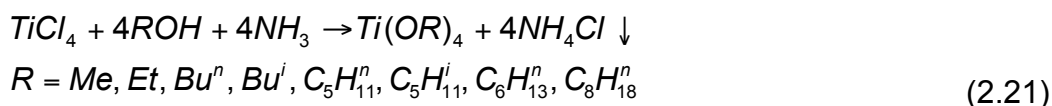


No entanto, essa reação em muitos casos, também é complicada pela formação de complexos bimetálicos. Formação de complexos estáveis intermediário é especialmente a característica do LiOR quando é aplicada para a alcoxilação ^[39].

Na síntese de alcóxidos metálicos altamente solúvel em hidrocarbonetos (com radicais ramificado ou quelatado) ambos LiOR ou NaOR podem ser utilizados. O produto é geralmente extraído por hexano, Et₂O ou outros solventes de baixa ebulição, como nas equações das reações 2.18, 2.19 e 2.20 [39].



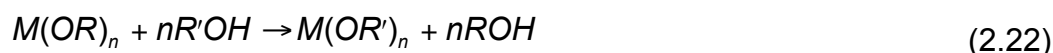
Amoníaco em álcool é usado para alcoxilação com muito mais frequência do que os alcóxidos alcalinos. Este método, que foi patenteado por Nelles em 1939, mantém-se até agora o principal processo tecnológico para a produção de alcóxidos de titânio conforme a equação da reação 2.21 [39].



Cloreto também pode ser ligado por HCONH₂ ou HCONMe₂ sendo solúvel em amidas (e nitrilas), enquanto alcóxidos de titânio permanecem na camada inferior. No entanto, as reações com gases NH₃ em uma mistura álcool-benzeno (tolueno, ciclohexano, CCl₄) são de longe mais econômicos. Estes são adicionados na concentração de aproximadamente de 90 % para diminuir a solubilidade do NH₄Cl em álcoois (que compreende 3,3 % em metanol, 1,5 % em EtOH). Alta concentração de hidrocarbonetos resulta em precipitados muito finos, que não podem ser filtrados. Já foi mencionado que a solvólise pronunciado do MHal_n em ^tBuOH não permite que o desempenho da síntese do Ti(^tOR)₄, nas condições acima. Para superar esse obstáculo, TiCl₄ é introduzido em reação com álcoois em meio alcalino, sob a forma de TiCl₄·8NH₃ (que se cristaliza no borbulhamento de NH₃ através da solução de

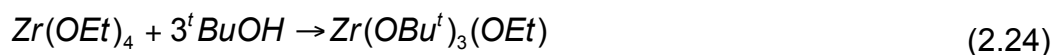
TiCl₄ em benzeno ou cicloexano). Em refluxo deste complexo com ROH (R = ^tBu, ^tAm, CH₂=CH-CH₂, Et) a espécie Ti(OR)₄ teve rendimentos elevados [39].

2.10.2.6. Reações de transferência de álcool ou de transesterificação (método 6)

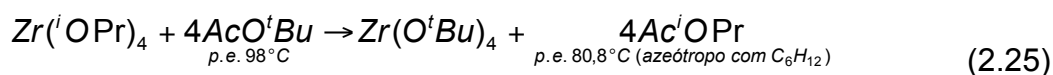


Este método é especialmente importante para a preparação dos homólogos, o que dificilmente são acessíveis por outras técnicas. Segundo os dados do ¹H RMN, o primeiro passo da reação reside na adição do álcool livre (e, presumivelmente, a destruição do atual [M(OR)_n]_m oligômeros) [39]. Pode haver duas maneiras de mudar o equilíbrio na direção desejada: a destilação do álcool com menor ponto de ebulição (geralmente na forma de um azeótropo com benzeno) ou precipitação do alcóxido recém-formado [39].

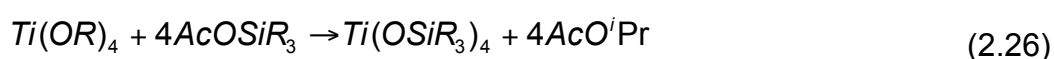
Bradley e Mehrotra demonstraram que álcoois de alta ebulição podem ser substituídos por álcoois de baixa ebulição, no entanto, o excesso no caso em apreço considerável de R'OH é necessário junto com a repetição do tratamento (com aplicação completa de vácuo para retirada do solvente) [39]. Esta reação é, de fato, utilizado para a síntese de todas os metóxidos (por causa de seu caráter polimérico e temperatura de ebulição mínima do MeOH em comparação com outros álcoois) e para os derivados de álcoois instáveis, o que em outros casos, podem sofrer decomposição. Por exemplo, trimetilssilanolatos M(OSiMe₃)_n, os análogos formal dos t-butóxidos, só podem ser obtidos desta forma (geralmente a partir de etóxidos ou isopropóxidos). Substituição de grupos OR nos alcóxidos poliméricos é especialmente difícil de executar. Como segue a equação química 2.24 [39]:



Para além dos álcoois, ésteres também são utilizados como agentes alcoxilantes para $\text{M}(\text{OR})_n$. Se os pontos de ebulição introduzidos e eliminados dos álcoois são os mesmos (por exemplo, $^i\text{PrOH}$ e $^t\text{BuOH}$, ponto de ebulição de $82,4^\circ\text{C}$), a aplicação do AcO^tBu permite os t-butóxidos serem obtidos, destilando para fora do éster de baixo ponto de ebulição, conforme a equação da reação 2.25 [39]:



Em muitos casos a aplicação de ésteres em contraste com os resultados dos álcoois em substituição completa dos grupos OR, que (de acordo com Bradley) é devido a forte coordenação do oxigênio da carbonila, em comparação com o oxigênio alcóxido na primeira etapa da reação [39]. Aplicação de ésteres na síntese de trialquilssilanolatos é conveniente devido à sua alta estabilidade em comparação com R_3SiOH , que facilmente sofre polimerização e oxidação visto pela equação da reação 2.26 [39]:



2.10.3 Oxoalcóxidos

Oxoalcóxidos Poliméricos metálicos – os produtos de hidrólise parcial ou termólise do $\text{M}(\text{OR})_n$ têm sido aplicados como revestimentos refratários e isolamento de protecção. Foi suposto que estes produtos não cristalinos (amorfos) contêm cadeias metais-oxigênio cercado por grupos OR [39].

Um novo passo nesta história foi ligada ao oxoalcoxocomplexos oligomérica, cujo papel na química dos alcóxidos é, aparentemente, extremamente importante no processamento sol-gel. Os dados confiáveis sobre esses

compostos foram primeiramente recebidos década de 60 devido a determinação da estrutura molecular dos “produtos cristalinos da hidrólise primária” como $Ti_7O_4(OEt)_{20}$, $Nb_8O_{10}(OEt)_{20}$, e $Zr_{13}O_8(OMe)_{38}$ [39].

Verificou-se que todos os oxoligantes têm funções pontes (mesmo os Nb-complexos que não contém qualquer terminal “lílico” O-átomos). Eles foram considerados os pontos de condensação proveniente de 2 grupos hidroxila. Nos últimos anos, devido ao desenvolvimento de estudos de raios X, um grande número de derivados foram caracterizados como pertencentes a esta classe. Além disso, um bom número de derivados considerados anteriormente como ortoalcóxidos $M(OR)_n$ virou-se para conter oxoligantes (muitas vezes os polidentados de modo que a percentagem de substituição do grupo-OR com a ligação -O é muito pequeno).

De forma inesperada foi a descoberta das amostras amorfas de alcóxidos de zircônio e háfnio $M(OR)_n$, contêm vários tipos de oxocomplexos. A inclusão das moléculas de solvente no interior das cavidades das estruturas e formação dos solvatos alcoólicos em muitos casos, leva à microanálise dados que não se afaste muito daqueles calculados para $M(OR)_n$ [39].

Embora muitos autores continuam a considerar que estes compostos apenas como produtos de hidrólise controlada, as condições de sua formação indicam a possibilidade de outras vias de decomposição. O mais importante neste sentido foi a recente prova da identidade química dos monocristais do $Ti_7O_4(OEt)_{20}$ e do $Nb_8O_{10}(OEt)_{20}$ obtidos por duas vias diferentes: a hidrólise de etóxidos e também sobre a decomposição espontânea do $Ti(OEt)_4$ e do $NbO(OEt)_3$ (por exemplo, o armazenamento prolongado ou no aquecimento de soluções em uma autoclave em isolamento rigoroso a partir de vestígios de água) [39].

No meio de um dos possíveis caminhos de sua formação, como mostra a Figura 1.4, é plausível considerar a reação de eliminação do éter [39]:

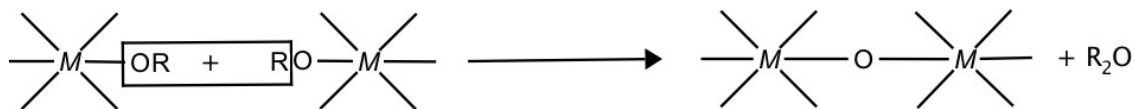
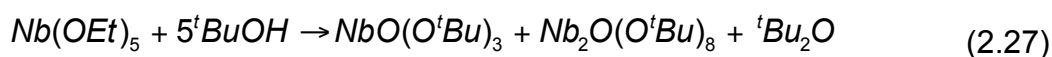


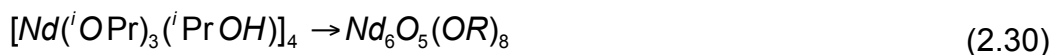
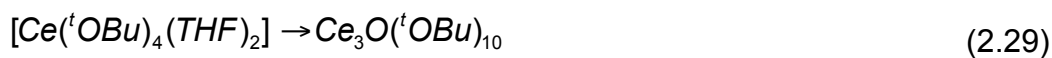
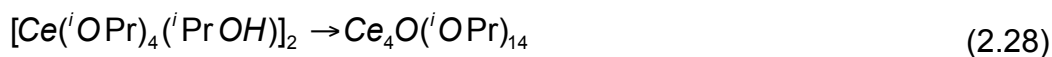
Figura 2.4 Reação de eliminação de éter

Condensação deste tipo foi observada pela primeira vez por Bradley, em caso do *t*-butóxido de nióbio, pela equação química 2.27 ^[39]:



A formação de éter não foi demonstrado no presente caso, mas os autores propuseram um mecanismo de decomposição, incluindo a clivagem heterolítica de uma ligação O-R e um ataque posterior do carbocátion formado sobre o átomo de oxigênio da vizinhança do grupo-OR ^[39].

O desolvatação dos solvatos alcoólicos é até certo ponto, sempre acompanhada pela formação de oxoligantes, como visto nas equações das reações 2.28, 2.29 e 2.30 ^[39].



O outro produto dessa reação a baixas temperaturas pode ser éter. A formação de éter foi relatado, por exemplo, para a decomposição do $Pr(^iOPr)_3 \cdot ^iPrOH$ para o $Pr_5O(^iOPr)_{13}$ ^[39].

Este processo é comum na fragmentação da maioria das moléculas dos alcóxido metálicos em um espectrometro de massa ^[39].

A eliminação de éteres podem desempenhar um papel importante nos processos de hidrólise de alcóxidos metálicos, onde a formação de óxidos cristalinos é observado já em baixas temperaturas ^[39].

Este tipo de decomposição supostamente tem um carácter bastante geral. A formação de pontes oxo é, sem dúvida, um processo termodinamicamente favorecido e é análogo ao processo de envelhecimento bem conhecido dos hidróxidos, onde a condensação dos dois grupos hidróxidos ocorre com a eliminação de uma molécula de água ^[39].

A outra via que conduz à formação de oxo-grupos na esfera de coordenação do átomo metálico é fornecida pela oxidação descontrolada dos alcóxidos básicos, como alcalinos, metais alcalinos, e muito provavelmente os metais das terras raras pelo oxigênio dissolvido em solventes e presente em a atmosfera. Os produtos da oxidação primária são peróxidos e hidroperóxidos – e cuja decomposição dá água, entre outros produtos ^[39]. A tendência específica à oxidação, em comparação com outros derivados, tem sido notado por 2-metoxietóxidos ^[39].

A oxidação controlada dos metais alcóxidos de baixa valência, de fato, têm sido utilizados para a preparação de oxocomplexos ^[39].

A situação com a determinação da entrada do caminho de diferentes maneiras de reação na formação das espécies oxoalcóxido é bastante complicado, como, além disso os dois últimos – a eliminação do éter e a oxidação por oxigênio – é catalisada por traços de água. A origem dos oxo-grupos nas moléculas de carboxilatos alcóxidos parece ser a formação de ésteres a ter lugar no curso de sua síntese ou no armazenamento ^[39].

É bastante evidente que o oxocomplexos – homo- e os heterometálicos – desempenham um papel crucial na formação do óxido de fases simples e complexos são os seus verdadeiros precursores. Por conseguinte, é razoável

considerar alguns exemplos que ilustram as condições de formação e as estruturas destes compostos (na ordem correspondente ao aumento da complexidade molecular) ^[39].

A característica marcante dos polinucleares do tipo $M_xO_y(OR)_z$ é a sua cristalização lenta a partir de soluções. Eles normalmente são solúveis em hidrocarbonetos, mas podem ser transferidos para as soluções em álcoois apenas no aquecimento (ou na colisão mecânico no álcool). A determinação de sua solubilidade em álcoois nunca fornecerá a reprodutibilidade nos seus valores – a medida de solubilidade politérmica no aquecimento e resfriamento das soluções demonstram histerese ^[39]. Esses dados indicam a decomposição solvolítica dos oxocomplexos sobre a transferência em solução no álcool, com formação de peças diferentes participantes na composição e estrutura no equilíbrio complexo de poli- ou oligomerização ^[39].

2.11 Adutos e Heterometálicos Alcóxidos

Como já foi mencionado acima, vários trabalhos dedicados ao estudo das propriedades químicas de alcóxidos metálicos, é possível considerar apenas as reações de substituição parcial para os grupos alcóxido, a decomposição com formação de oxocomplexos e a hidrólise com a formação de hidróxidos homo- e heterometálicos. Aqui os produtos de formação de complexos alcóxidos metálicos – os adutos com ligantes neutros, $M(OR)_n \cdot mL$, e os alcóxidos bimetálicos, precursores de óxidos complexos em tecnologia sol-gel (discutido anteriormente) ^[39].

2.11.1 Complexos solvatados

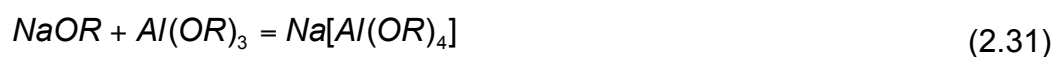
A atividade de alto doador dos átomos de oxigênio dos OR-grupos faz formação de agregados, onde as esferas de coordenação são preenchidos por ponte com os átomos de oxigênio ligantes, muito mais comum do que a

formação de solvatos com moléculas “estrangeiras” doadoras. Na verdade, a solvatos com esses doadores forte como os álcoois de cadeia normal são conhecidos quase exclusivamente para os derivados de alcalinos e alcalino-terrosos ($R = \text{Me, Et, Bu, Ph}$). Os alcóxidos de elementos mais eletronegativo foram observados por formar solvatos com os álcoois ramificados, quando estes estão envolvidos (por exemplo, para $M = \text{Sn, Ce, Zr, Hf}$, $R = \text{}^i\text{Pr}$ e para Pb, Bi , $R = \text{C}^t\text{Bu}_3, \text{C}_5\text{H}_{11}^{\text{neo}}$).

A composição exata do solvatos foi criada em um número de casos no estudo de solubilidade (fusão) politérmica e a desolvatação politérmica da pressão de vapor nos sistemas $M(\text{OR})_n\text{-L}$ (solvente) ^[48], enquanto a mais exata determinação só poderia ser atingido com o método de raios X de um monocristal: por exemplo, a composição exata do solvato conhecido como $\text{Mg}(\text{OMe})_2 \cdot 4\text{MeOH}$ passou a ser 1:3,5 ^[49]. Para os derivados de metais de transição, os estudos de solubilidade a baixa temperatura revelaram a existência de sistemas do tipo $M(\text{OR})_n\text{-ROH}$. No entanto, na maioria dos casos, a desolvatação é acompanhado por solvólises e formação de oxoalcóxidos. Pode-se supor que a solvatos de outros homólogos destes metais são menos estáveis e transformar a oxocomplexes já na temperatura ambiente ^[39].

2.11.2 Complexos Heterometálicos

Alcóxidos bimetálico (“sais de Meerwein”) são conhecidos há mais de 70 anos, desde o relatório feito por Meerwein e Bersin sobre a formação de alcóxossais (análogos dos hidroxossais) na titulação de álcool ou soluções de benzeno de alcóxidos ácidas por aqueles de medidas básicas para os pontos de equivalência determinado pelo método de indicadores ácido-base, como mostra a equação química 2.31 ^[39]:



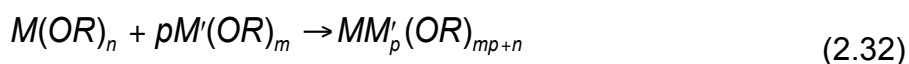
Estudos posteriores por métodos físico-químicos – e inicialmente os estudos de estrutura – têm mostrado que a maioria dos derivados desta classe são compostos moleculares, muitas das quais são solúveis em solventes apolares, volátil, as suas estruturas pertencentes ao mesmo tipo mostrados no homometálico ^[39].

Como já foi mencionado acima, o especial interesse nestes derivados está relacionada com a sua aplicação na síntese de óxido de materiais complexos ^[39].

Os alcóxidos heterometálicos foram discutidas em uma série de análises, a mais completa daqueles (em diferentes momentos no tempo), sendo o capítulo correspondente no livro de Bradley et al. ^[42] e artigos de Mehrotra ^[50, 51, 52] e também de Caulton e Hubert-Pfalzgraf ^[53].

A síntese de alcóxidos bimetálico pode ser alcançado usando as duas primeiras rotas descritas por Meerwein e Bersin: (I) formação do complexo de dois alcóxidos e (II) a metátesis de um halogeneto metálico com um alcóxido de metal alcalino ^[39].

- (I) Formação do complexo de dois alcóxidos – definitivamente vem a ser mais eficaz se um dos reagentes é um alcóxido de metal alcalino ou alcalino-terrosos e o outro é um alcóxido de metal polivalente (de transição ou um grupo principal), como a equação química de forma geral ^[39].



É necessário, no entanto, ter em conta que a aplicação das formas de envelhecimento, por exemplo, dificulta a interação dos mesmos ^[39].

Uma modificação desta rota é uma reação simultânea de dois metais com o álcool que pode ser considerado como uma reação *in situ* dos alcóxidos formado. A preparação dos derivados heterometálicos foi alcançado mesmo através da oxidação anódica de um metal na solução dos outros (as soluções complexas obtidos foram utilizados para a deposição de filmes em técnica sol-gel) ^[39].

Muitos exemplos têm sido descritos em que a estabilidade específicos de um ou ambos os alcóxidos multivalente dificultou a formação do complexo. Em todos estes casos a aplicação de um oxocomplexo correspondentes ao invés do alcóxido torna a reação mais fácil. Assim, se os produtos da hidrólise parcial do polímero $Pb(iOPr)_2$ ou $Bi(iOPr)_3$ foram usados em vez dos alcóxidos homoleptic na reação entre $Ti(iOPr)_4$, os produtos heterometálicos – $Pb_2Ti_2O(iOPr)_{10}$ e $BiTi_2O(OPr)_9$ – poderia ser obtida rapidamente e já na temperatura ambiente ^[54] (sem um longo período de refluxo). Os isopropóxidos de Zr, Hf ou Ta reagem com $Al(iOPr)_3$ apenas em refluxo prolongado de soluções alcoólicas, supostamente acompanhado pelo aparecimento dos produtos oxoalcóxidos ^[55].

Para determinar a composição de alcóxidos bimetálico formado pela formação do complexo em solução e em fase sólida e para estimar a sua estabilidade, temos aplicado a análise físico-química – a investigação das isotermas de solubilidade no sistema $M(OR)_m - M'(OR)_n - L$ (solvente: álcool, éter, hidrocarbonetos, etc.). Este método, comum para os estudos da interação de soluções de sais inorgânicos na água, acabou por ser bastante frutífera na química de alcóxidos ^[39]. Dessa forma, foi permitido o estudo dos componentes de interação dos integrantes de toda a gama de possíveis $[M]:[M']$ e as taxas de composição de todos os complexos formados em solução e em fase sólida ^[39].

Os resultados da investigação de mais de 50 sistemas, na qual não foi observada a formação de alcoxoaluminatos, -titanatos, -zirconatos, -hafnatos, -niobatos, -tantalatos, -molibdatos, -tungstatos e -ferratos – tem permitido a otimização das condições de sua síntese e preparação de soluções a serem utilizados na técnica de sol-gel ^[48].

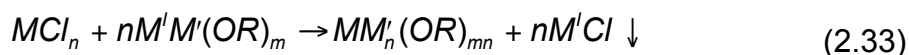
Há muitos exemplos onde a formação de complexos estáveis heterometálicos só pode ocorrer através da formação de uma ponte M-O-M' (oxocomplexo), enquanto os complexos não-oxo homoleptico não pode ser isolado no estado sólido. A tendência específica para decomposição na presença de alcóxidos alcalinos (através do mecanismo de eliminação do éter) foi observada para os derivados de Mo e W ^[39].

A estequiometria e estrutura do oxoalcoxometalatos são muitas vezes bastante diferentes daquelas dos compostos que não contenham oxoligantes. Isso permitiu-lhes ser aplicada na tecnologia sol-gel de muitos materiais importantes ^[39].

Das soluções contendo definitivamente oxocomplexos pode, em certos casos (com rendimentos muitas vezes não muito longe do quantitativo), se cristalizou os complexos bimetálicos, não contendo o oxoligantes ^[39].

- (II) Metátesis reação de um halogeneto metálico com um alcóxido de metal alcalino – É normalmente aplicada nos casos, quando um dos alcóxidos é de difícil acesso (o haleto pode ser utilizado como alternativa). Em princípio, este é também um exemplo de formação de complexos *in situ*. O outro aspecto importante na aplicação deste método é, assim, a inércia de um dos alcóxidos para a formação do

complexo, como mostra a equação da reação 2.33 de forma geral [39].



Assim, a reação do $Al(iOPr)_3$ com os bastantes estáveis $M_5O(iOPr)_{13}$ ($M = Sc, Y, Nd$) é prejudicada [56, 57, 58]. Ao mesmo tempo, de acordo com Mehrotra et al. [42], a equação da reação 2.34 [39].



facilmente proporciona os alcoxoaluminatos dos metais de terras raras (voláteis e também solúvel em álcool e benzeno) [39].

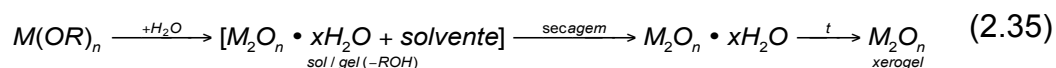
Um importante desenvolvimento deste método foi recentemente realizado por Mehrotra e Veith. A reação com o excesso de haleto foi encontrado para prestar halogenetos alcóxido bimetálico.

2.12 Hidrólise de Alcóxidos Metálicos e Síntese de Óxidos Pelo Método Sol-Gel

Hidrólise de alcóxidos metálicos é a base para o método sol-gel de preparação de materiais de óxido e, portanto, as reações de alcóxidos de metais com água em vários solventes, e principalmente em álcoois, podem ser consideradas como as suas mais importantes. Hidrólise de compostos $M(OR)_n$ em contraste com a hidrólise do $Si(OR)_4$ é um processo extremamente rápido e, portanto, os principais conceitos bem desenvolvidos não pode ser aplicado à hidrólise de derivados do álcool de metais. Além disso, revelou-se impossível aplicar abordagens clássicas de cinética utilizado com sucesso para a hidrólise do $Si(OR)_4$ para o estudo da hidrólise de alcóxidos metálicos. Um número superior de coordenação nos metais em seus derivados alcoólicos em comparação com

Si(OR)₄, conduz à tendência de alta oligomerização de alcóxidos metálicos em suas soluções, antes da etapa de hidrólise, bem como para a continuação do processo de oligomerização e polimerização após os primeiros passos de substituição dos grupos alcóxidos por hidróxidos no curso de suas reações com moléculas de água. Isto resulta em estruturas oligoméricas e poliméricas extremamente complicadas nos produtos de hidrólise dos alcóxidos metálicos [39].

O processo de formação do óxido a partir do alcóxido metálico pode ser apresentado pelo seguinte esquema reacional 2.35 [39]:



Como regra os produtos não-cristalinos (amorfo) hidratados contendo grupos alcóxidos são formados na primeira fase (os chamados xerogéis); sua secagem e tratamento térmico leva a produtos cristalinos. Nessa etapa é estabelecida as principais propriedades dos materiais, dos óxidos, em toda extensão são determinadas pelas reações que ocorrem durante as primeiras etapas do processo de hidrólise. A estrutura molecular e a complexidade do alcóxido metálico em solução, bem como a tendência de formar oxoalcooxocomplexos desempenham papéis importantes no caráter de produto de hidrólise no futuro. Oxo-pontes nas moléculas dos complexos oxoalcóxidos provavelmente são os centros de formação das futuras estruturas cristalinas de óxidos metálicos. Formação do grupo M-O-M' no caso dos precursores heterometálicos garante a homogeneidade química, a nível molecular da fase óxido complexo formado no curso de hidrólise do alcóxido metálico [39].

Embora as diferentes classes de compostos químicos são utilizados como precursores do método sol-gel, alcóxidos de metal ou metal alcóxidos modificados (com a substituição parcial dos grupos alcóxido por outros ligantes orgânicos) são de longe os mais usados com mais frequência. A estabilidade de colóides obtidos durante a hidrólise de soluções de alcóxido de metal é

geralmente muito maior do que preparados a partir de soluções aquosas de sais inorgânicos (devido à ausência de ânions desestabilizadores) ^[39].

Formação de ligações M-O-M' nos produtos da hidrólise pode proceder de duas maneiras diferentes. A primeira maneira é o processo normal de envelhecimento de óxidos hidratados, os seus átomos metálicos central são coordenados por grupos hidroxo-, oxo- e aqua-. Desidratação do produto, tais resultados irregulares nas estruturas do óxido não cristalino (amorfo), como na Figura 2.5 ^[39]:

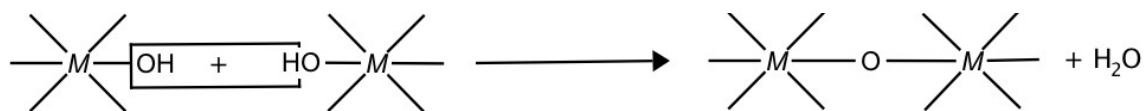


Figura 2.5 Formação de ligações M-O-M' via hidrólise

A segunda forma, Figura 2.6, é característica apenas de alcóxidos metálicos e envolve a eliminação de éteres ^[39].



Figura 2.6 Formação de ligações M-O-M' via eliminação de éteres

A presença de água, muito provavelmente, catalisa esta reação, o que é especialmente acelerado pelo refluxo da mistura de reação. Como resultado, as fases cristalinas são formadas em temperaturas muito baixas (em comparação com as condições de desidratação e cristalização de géis de costume) ^[39].

Os princípios fundamentais da hidrólise de alcóxidos metálicos foram formuladas por Livage. Sobre a adição de água ou uma mistura álcool-água para as soluções de alcóxidos em solventes orgânicos, o ataque nucleofílico da

molécula de H₂O ao átomo metálico carregado positivamente ocorre (a), o que leva a um estado intermediário (b), como mostra a Figura 2.7 [39]:

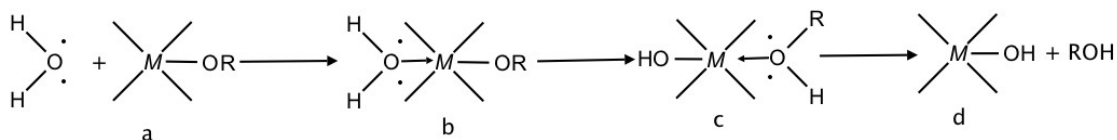


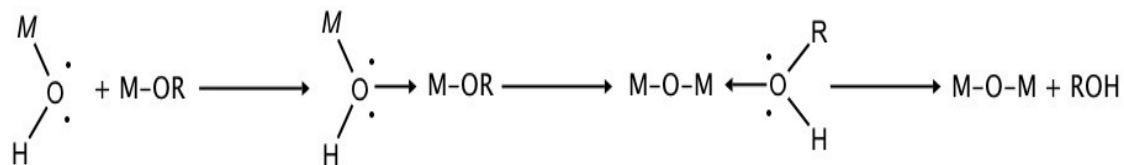
Figura 2.7 Princípios fundamentais da hidrólise de alcóxidos metálicos

O deslocamento do próton da molécula de água ao átomo de oxigênio negativamente carregados do grupo-OR vizinho, resultado do estado intermediário (c), seguida pela eliminação da molécula de álcool. Assim, todo o processo segue o mecanismo de substituição nucleofílica. A termodinâmica da reação é determinada pela nucleofilicidade do grupo de ataque e a eletrofilicidade do átomo metálico [$\delta(O) \ll 0$ e $\delta(M) \gg 0$] [39].

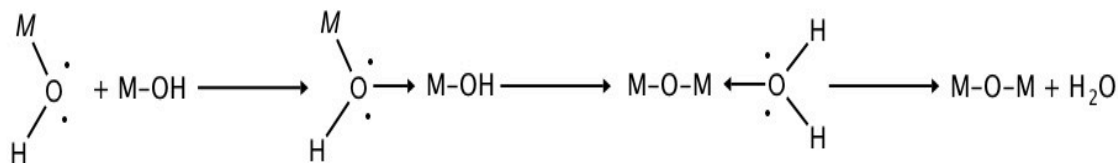
A intensa capacidade de se hidrolisar apresentada pelos alcóxidos permite com que a forma e o tamanho das partículas dependam de processos experimentais e possam variar de longas fibras a pequenas esferas. O oligômero molecular, cujas moléculas são formadas pela ligação de um número pequeno de moléculas de um monômero, poderá ser modulado segundo os requisitos desejados (quais) para sua aplicação. A taxa do processo de substituição depende da insaturação de coordenação do átomo metálico no metal alcóxido $N - z$ (N é o número máximo de coordenação do átomo metálico do óxido, z é o estado de oxidação do átomo metálico), e a possibilidade da transferência de prótons no interior do estado de transição (b). Quanto maior o valor $N - z$, menor a energia de ativação do ataque nucleofílico [39].

Imediatamente após que os grupos hidróxidos são introduzidos na esfera de coordenação do átomo metálico, ocorre a condensação que pode proceder de uma das três formas possíveis, na sequência mostrado conforme a Figura 2.8 [39].

* Alcoxolação com eliminação de álcool :



* Oxolação com eliminação de molécula de água :



* Olação com eliminação de moléculas de solvente :

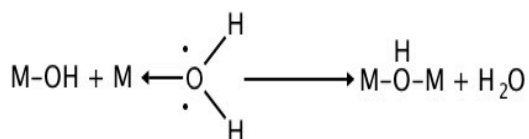
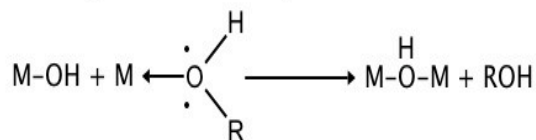


Figura 2.8 Formas possíveis de condensação

Tem sido tradicionalmente assumido que a condensação é uma reação muito mais lenta do que a substituição do grupo alcóxido pelo hidróxido, no entanto, muito recentemente, foi demonstrado que as taxas desses processos são realmente muito próximos. Estudo cinético da hidrólise de alcóxidos de titânio e zircônio por meio de uma técnica rápida misturado com FTIR, SAXS e monitoramento de medidas de condutividade mostrou que a hidrólise é uma reação muito rápida seguida de condensação, que também é um processo muito rápido e ocorre depois de 25 a 50 % dos grupos alcóxido são substituídos por hidróxidos (sob as condições experimentais isso ocorre em 80 milésimos de segundo após o início da mistura dos reagentes) ^[59].

Estudo da hidrólise e condensação do $Ti(^nOBu)_4$, por meio da espectroscopia RMN de ^{17}O mostrou também que a formação das oxo-pontes ocorre

imediatamente após a adição de água, o que indica taxas extremamente elevadas de ambas as reações, estas taxas são comparáveis mesmo na presença de inibidores da reação, tais como ácidos e ligantes complexação ^[39].

Taxa de hidrólise depende principalmente do tamanho e da estrutura do grupo alcóxido, por exemplo, diminui na série do butóxido de titânio, terciário > secundário > normal. A natureza do grupo-OR também afeta o processo de condensação, por exemplo, a hidrólise do Ti(OR)₄, os precipitados são formados muito rapidamente, em caso de R = Et, ⁱPr; que, no caso de R = ⁿBu, ⁿAm, a precipitação leva muito mais tempo ^[39].

As taxas de hidrólise e reações de condensação pode ser regulada pelo pH da água utilizada para a hidrólise (através da adição de ácidos – HCl, HNO₃ ou alcalino – NH₃, NaOH). O papel da catálise ácida encontra-se na rápida protonação ou na mudança da negatividade dos grupos-OR por grupos H₃O⁺, portanto, a transferência de prótons e eliminação da molécula ROH não limita a taxa de hidrólise, o que teoricamente permite a substituição da totalidade dos grupos-OR. No entanto, os grupos-OH são na sua maioria formados nas extremidades das cadeias, o que resulta na formação de polímeros lineares. No meio fortemente ácido ([H⁺]-[Ti]) o processo de condensação é consideravelmente lento; protonação dos grupos hidróxido torna-se possível e resulta na formação de hidroxocomplexos hidratados ^[39].

No decurso da catálise básica, a ativação do processo de condensação ocorre através da formação de fragmentos altamente nucleofílico como M-O⁻, mostrado na Figura 2.9 ^[39].

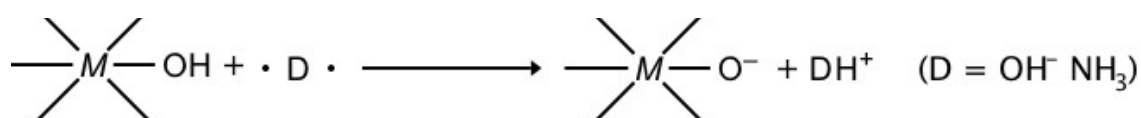


Figura 2.9 Ativação do processo de condensação

Este precursor reativa o ataque ao átomo metálico de carga positiva, como resultado deste processo são formadas espécies compactas de um denso polímero ^[39].

A condensação de alcóxidos metálicos ocorrem como resultado da hidrólise descontrolada e sendo uma influência grande parte da mesma. Portanto, as propriedades dos produtos são altamente dependentes do teor de água residual nos solventes anidros utilizados na preparação das soluções de alcóxido metálicos, bem como sobre os prazos e condições de armazenamento das soluções antes da hidrólise ^[39].

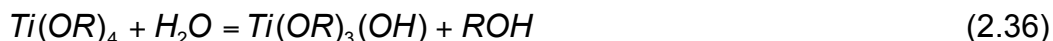
No entanto, o principal parâmetro que afeta o curso da reação de hidrólise é a razão molar dos reagentes (ou seja, a relação de água com o metal alcóxido; $h = [H_2O]:[M(OR)_n]$). Este valor h determina a composição e as propriedades de hidróxidos e óxidos formados na hidrólise e, portanto, permite que sejam obtidas em diferentes formas de pós, filmes, vidros e fibras ^[39].

No restante, enfocaremos as peculiaridades do processo de hidrólise para o grupo de alcóxido metálico do Titânio.

$Ti(OR)_4$ e $Zr(OR)_4$ são os alcóxidos mais bem estudados do ponto de vista da sua decomposição hidrolítica. Dependendo da técnica de hidrólise, de diferentes produtos, como filmes, fibras, vidros, e os pós de TiO_2 e ZrO_2 podem ser obtidos, inúmeras técnicas de preparação são descritos em dezenas de patentes. Por outro lado, o aspecto físico-químico da hidrólise tem recebido uma atenção consideravelmente menor ^[39].

No decurso do estudo de calorimetria de hidrólise do $Ti(OR)_4$ em diferentes concentrações e de h relações, os valores de entalpia de reação de hidrólise foram medidos: $(-\Delta H_h)$ a 298,15 K; como a 14,2, 64,9, 19,3 kJ/mol para $R = Et$, iPr e nBu , respectivamente. Esses valores crescem de forma linear na primeira fase, quando aumenta o h de 0 a 1 e praticamente não sofreu alterações com a

introdução de mais água. Portanto, a primeira etapa de hidrólise deve ser considerada como reação com estequiometria de $h = 1$, como segue a equação química 2.36 ^[39]:



Este passo é seguido imediatamente por condensação, mostrado pela equação química 2.37:



Outros produtos de hidrólise muito mais lento, com evolução de calor muito pequeno (para $R = Et$ e nBu , seu valor é zero dentro da precisão do experimento, enquanto que para $R = ^iPr$, não excede 20 % do calor de reação global). Composição dos produtos da hidrólise de todos os valores de h aproximadamente corresponde a cerca de $TiO_{1,5}(OR)_yROH$, onde $y = 0,15-1$, dependendo da natureza do álcool e concentração de alcóxido. A solvatação do álcool que ocorre nos produtos de hidrólise foi confirmada por análises químicas e espectroscopia no infravermelho dos produtos de sua decomposição térmica. Carbono residual do tratamento térmico no ar é eliminado em duas etapas – a 300 °C, com formação de pó preto não-cristalino, amorfo e, em seguida, o processo de cristalização de 400 a 500 °C. Uma mistura de anatásio e rutilo é geralmente assim formado, calcinação a alta temperatura dá rutilo puro ^[39].

A formação de oxoalcóxidos metálicos no decurso da hidrólise de alcóxidos de Titânio foi primeiramente descrita por Bradley ^[42, 60, 61]. Mais tarde, Day e Klemperer realizaram estudos estrutural de espectroscopia RMN de oxoalcóxidos multinucleares de titânio na forma cristalina e em soluções. Oxoalcóxidos cristalinos de complexidade variável, variando de 7 a 12 átomos de Titânio, $Ti_7O_4(OEt)_{20}$ a $Ti_{12}O_{16}(^iOPr)_{16}$, foram isoladas na hidrólise controlada do etóxido e isopropóxido de titânio ^[62, 63]. Boyd e Whiter relataram a formação

de complexos polititanoxano no curso de hidrólise de $Ti(^nOBu)_4$ [39]. Foi demonstrado que a complexidade média dos produtos de hidrólise depende da relação dos reagentes. Em $h \leq 1$, os produtos são polímeros lineares, e sua composição pode ser avaliada a partir da equação química 2.38 [39]:



O grupo alcóxido final não pode ser eliminado mesmo com $h = 4$. Excesso de água resulta nas ligações cruzadas dos polímeros na forma de géis ou precipitados, a complexidade média e peso molecular são mais afetados pelo valor de h [39].

Em 1986 Yoldas realizou um dos primeiros estudos detalhados da morfologia do $Ti(OR)_4$ e do $Zr(OR)_4$ produtos de hidrólise em função do seu tratamento térmico, as concentrações de metais em soluções de alcóxidos, a relação h , e pH ou teor de ácido no agente de hidrólise [64]. A gama de concentrações onde as fibras poderiam ser elaboradas no sistema $Ti(^iOPr)_4-H_2O-EtOH-HCl$ foi determinada por Kamiya [65].

O estudo por meio da técnica de SAXS da influência dos ácidos minerais sobre o crescimento dos oxalcoxopolímeros de titânio no curso de hidrólise do $Ti(OR)_4$ (onde, $R = ^iPr, ^nBu$) demonstrou que a estrutura polimérica ocorre mudanças gradualmente a partir de uma densa rede aberta de géis [66]. Densificação ocorre como resultado do processo em dois passos: grandes moléculas de polímero formado na primeira etapa absorvem monômeros livres. Em alta concentração de ácido, o crescimento das cadeias poliméricas ocorre como resultado da recombinação do próximo fragmentos de tamanho, a densificação ocorre apenas no final do processo e leva à formação de gel. Por outro lado, em concentrações baixas de ácido apenas alguns dos monômeros sofrem condensação; depois disso, oxopolímeros densificam muito rapidamente, resultando na precipitação gradual [39].

O ácido acético é usado também como um catalisador ácido, o que aumenta o tempo de gelificação e conduz ao transparente gel homogêneo. Este efeito pode ser explicado pela substituição parcial do grupo -OR pelo grupo quelantes -OAc nos átomos. No curso de hidrólise, os grupos-OAc permanecem ligados ao átomo de titânio e, conseqüentemente, dificultam a formação de géis. Interação de alcóxidos de titânio com ácido acético libera ROH, que entra em reação de esterificação com ácido acético e água, o alcóxido metálico assim formado hidrolisa. Apresentação dos grupos de ácido acético diminui consideravelmente a tendência do alcóxido de titânio à hidrólise: o produto polimérico que contém alcóxido e grupos acético é estável, mesmo ao excesso de água. Como resultado desta reação, o gel transparente é formado, no entanto, grupos acético só podem ser eliminados no decurso do tratamento térmico a 200 °C [39].

Acetilacetona e outras β -dicetonas são muito mais fortes agentes quelantes. Neste caso, a precipitação não ocorre, mesmo com um grande excesso de água, como ligantes quelantes não podem ser completamente eliminada. Blanchard e Sanchez usaram a formação do complexo para retardar a condensação no curso do $Ti(nOBu)_4$ hidrólise [39].

Por muitos anos tem sido discutida na literatura se a hidrólise de alcóxidos metálicos podem serem usados como uma forma conveniente para a preparação de nanopós ideal (pós com espécies sub-mícron esférica 0,1-1,0 μm de tamanho), que podem encontrar várias aplicações (por exemplo, para a sinterização de cerâmicas de aplicações especiais). Diferentes técnicas são descritas em dezenas de patentes. Entre as obras fundamentais nesse sentido, os estudos de Barringer e Bowen visando a síntese de TiO_2 a hidrólise de $Ti(OEt)_4$ são de especial interesse [67]. A condição necessária para a síntese de pó ideal pelo método sol-gel é a nucleação homogênea – mistura completa dos componentes ($[M(OR)_n]$ solução e água) antes do início da precipitação. Portanto, atenção especial deve ser dada às condições de soluções de processamento, armazenamento e filtração na atmosfera inerte para evitar a

hidrólise descontrolada, o que leva à formação de centros de nucleação heterogênea. Para conseguir uma mistura completa antes da precipitação, os autores utilizaram diluir alcóxido metálico e soluções de água em etanol (0,1 a 0,2 molar) e (0,3 a 1,5 molar) com $h \geq 3$. O diâmetro médio de partícula foi cerca de 0,3 a 0,6 μm , e aumenta com a diminuição de água e concentração do alcóxido, as espécies são bastante uniformes em tamanho ($r_{\text{máx.}}/r_{\text{mín.}} < 3$, $r_{\text{máx.}}/r_{\text{médio}} < 2$). Segundo os autores, estas são as espécies mais uniforme já relatados na literatura. Como a mistura de soluções diluídas nas condições estática é muito ineficiente e a técnica “time-consuming” de algumas variações de hidrólise dinâmicas têm sido sugeridas, esses métodos são usados também para os estudos de cinética das reações de hidrólise [39].

Supondo-se que a formação uniforme de pós do TiO_2 por meio do $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, no decurso de hidrólise ocorre em conformidade com o mecanismo de nucleação homogênea LaMer [68], muitos autores seguinte, como Barringer e Bowen, considerado tempo após a mistura dos componentes antes de precipitação (tempo de indução) como uma medida qualitativa da taxa de reação de hidrólise [69].

O mecanismo de crescimento de partículas durante a hidrólise e condensação dos alcóxidos dos seguintes elementos como o Titânio, o Zircônio e o Tântalo tem sido frequentemente discutido. No entanto, a discussão até agora permanece em aberto [39]. Ring sugeriu um modelo de difusão-limitada para o crescimento de partículas; outros autores, no entanto, assumem um mecanismo de crescimento limitado por reação na superfície das espécies de crescimento [39].

A espécie preparada pela hidrólise do $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, de acordo com a técnica sugerida por Barringer e Bowen foram estudados por Edelson e Gleiser [70] por meio de microscopia eletrônica de alta resolução, este último, estuda também a capacidade de sinterização dos pós. Eles prestaram a atenção para a diferença drástica entre a área específica (310 a 350 m^2/g) e o tamanho médio de

partícula (0,35 μm) das espécies. A microscopia eletrônica de alta resolução mostrou que a espécie, anteriormente observada por Barringer, na verdade constituído por fragmentos de tamanho de 6 a 10 nanômetro, este resultado está de acordo com as medições da área específica. É, portanto, nenhuma surpresa que o encolhimento do volume dos pós durante a sinterização na faixa de temperatura ambiente para 1200 °C foi de 87 %. Segundo os autores, cerca de metade desse valor é devido a densificação da estrutura interna dos aglomerados, que ocorre no intervalo de temperatura de 425 °C a 600 °C. Porosidade das partículas dificulta a sua capacidade de aglomeração: sinterização de espécies densas 0,35 μm no tamanho deveria ter ocorrido a temperaturas muito baixas ^[39].

O estudo de SAXS do produto de hidrólise do $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$, demonstrou que ele seja um sistema multinível, o seu principal elemento estrutural vem a ser uma molécula oligomérica, oxobutóxido de titânio com o tamanho de 1,6 nm. A concentração dos componentes e a razão determina o caráter de maior condensação dessas espécies e pode resultar em várias formas morfológicas do produto de hidrólise final: as partículas uniforme e densas são precipitados de soluções diluídas; hidrólise de soluções concentradas em resultados de alto h em precipitados polidispersos com porosidade aberta e alta área superficial. Densificação gradual do precipitado ocorre com o tempo, devido ao enchimento do volume com os produtos de condensação. Por analogia com as estruturas conhecidas dos oxoalcóxidos metálicos em cristais, e com base nos dados da análise química, tem sido sugerido que a molécula de produto de hidrólise primária consiste em átomos de titânio coordenados em 6 hexa- e 6 penta-, com o apoio de 12 $\mu_3\text{-O}$ e 6 pontes $\mu\text{-O}$ e ligados aos 12 grupos-OR terminal. O refinamento da estrutura das espécies de hidrólise preliminares foram realizadas por HyperChem® (versão 5,01), Hypercube, Inc. O diâmetro médio da estrutura de cálculo da partícula primária é de 1,6 nm, que corresponde ao mesmo valor determinado a partir do experimento de SAXS ^[39].

Partículas sub-mícron uniformes não podem ser obtidos através da hidrólise por concentração das soluções do $Ti(OR)_4$, como o aumento dos resultados de concentração na aglomeração do produto de hidrólise, esses aglomerados não podem ser novamente dispersados. Aglomeração é um resultado da colagem das partículas no curso do movimento de Brown, que pode ser superado eletrostaticamente (que assume a introdução da solução de íons do eletrólito) estericamente ou pela introdução de componentes ativos de superfície, que deve ser capaz de difundir da solução e se ligarem com a superfície das partículas por adsorção física. Para evitar a aglomeração, Ring sugeriu acrescentar hidroxopropilcelulose (HPC) para a solução antes da hidrólise, em concentrações de cerca 10^{-3} a 10^{-4} . Esta abordagem foi revelada muito proveitosa, e foi posteriormente utilizado em diferentes técnicas de hidrólise para evitar aglomeração, o que foi descrito em numerosas patentes. Também foi sugerido que os ácidos orgânicos a serem utilizados, tivessem pelo menos 6 átomos de carbono na molécula de aglomeração como agentes de prevenção. Ácidos provavelmente agem como estabilizadores eletrostático e estérico [39].

Hidrólise do $Ti(iOPr)_4$, não permite a obtenção “ideal” de pós de TiO_2 . Em contraste com a forma oligomérica do etóxido e butóxido de titânio, o isopropóxido titânio é uma molécula monomérica; a condensação de seu produto de hidrólise ocorre muito rapidamente e resulta em um crescimento rápido das partículas não uniforme, e minúsculas partículas rapidamente aglomerado em espécies polidispersas [39].

Hidrólise do $Zr(OR)_4$ resulta em partículas consideravelmente mais densas, em comparação com os produtos de hidrólise do $Ti(OEt)_4$. Tendo estudado hidrólise em diferentes álcoois Kotova et al. demonstraram que a precipitação de partículas com forma bem regular ocorre apenas no primeiro passo a partir de soluções diluídas em álcool etílico com valores moderados h. Hidrólise de soluções contendo ambos os alcóxidos de titânio e zircônio conduz à espécie homogênea na composição química, e a razão metálica nas espécies precipitadas corresponde ao que, na solução de partida. Este é um resultado

bastante inesperado, em particular tendo em conta as taxas de hidrólise bastante diferentes dos alcóxidos de titânio e zircônio, que também é digno de nota que nos complexos químicos entre os alcóxidos dos dois elementos foram registrados, embora as tentativas de sintetizar esses compostos foram realmente feitas. Além disso, descobriu que mesmo uma pequena adição de alcóxido de zircônio para o $Ti(^nOBu)_4$ em soluções nBuOH resulta em drástica densificação das partículas ^[39].

Portanto, a revisão dos estudos de hidrólise de alcóxidos de Titânio e Zircônio indica que os pós de óxido “ideal” podem ser obtidos somente quando soluções muito diluídas são usadas, em valores baixos de h , com a mistura homogênea das soluções antes de precipitação, o que realmente significa que a nucleação de precipitados sólidos deve ocorrer a partir da solução homogênea e rendimentos elevados jamais poderia ser alcançado ^[39]. O tamanho das partículas podem ser reguladas pelo pH da água utilizada para a hidrólise, a modificação dos alcóxidos pela introdução de grupos RCOO ou Acac, e adição de hidroxopropilcelulose ^[39]. Apesar de uma série de publicações discutir o mecanismo de crescimento, ele ainda permanece obscura. Mesmo a hidrólise com excesso de água no precipitado não-cristalino, amorfo, resultam em grupos contendo alcóxido residual. As espécies regulares observadas por microscopia eletrônica demonstram que a porosidade é muito elevada no caso dos produtos de hidrólise dos alcóxidos de titânio e muito menos acentuada no caso da hidrólise dos alcóxidos de zircônio. Uma peculiaridade interessante desses produtos de hidrólise reside na preservação da sua morfologia no tratamento térmico com a cristalização de óxidos correspondentes ^[39].

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS PARA A SÍNTESE E A CARACTERIZAÇÃO

3.1 Materiais

Os materiais e reagentes necessários para a destilação e purificação do ligante, o isopropóxido de titânio (IV), pode ser observado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Reagentes e materiais utilizados na destilação do ligante, $Ti(OPr)_4$

Reagentes e materiais	Procedência	Utilização direta ou função
Agitador magnético com aquecimento	Fisatom	Agitar o ligante e aquecer o banho
Balão de fundo redondo de 50 mL com junta esmerilhada 24/40	Pirex	Acondicionar o Ligante
Barra magnética	Biosystems	Realizar a agitação no balão
Bomba de vácuo	Labovac P 12 D	Garantir pressão reduzida
Gás argônio 5.0	White Martins	Gerar uma atmosfera inerte
Graxa para auto-vácuo	Hillman - HILL 1046	Evitar vazamento da pressão
Isopropóxido de Titânio	Fluka	Ligante
Linha de pressão reduzida	Feito por vidreiro	Controlar a pressão reduzida e faz o fluxo de argônio
Mangueiras de silicone	E.S. Flex	Conectar as vidrarias e a linha de pressão reduzida
Óleo mineral	Vetec	Realizar o banho térmico
Pérolas de vidro	Feito por vidreiro	Evitar o super-aquecimento
Redutor 24/40 para 14/22	Feito por vidreiro	Adaptar o balão com micro-destilador
Schlenk	Feito por vidreiro	Receber o ligante destilado
Seringas de 10 mL e 20 mL	BD Yale	Transferir o ligante
Sistema de micro-destilação	Feito por vidreiro	Realizar a destilação
Termômetro (-10 a 310) °C	Incoterm	Controlar a temperatura

A realização do tratamento da purificação dos solventes; o tetrahidrofurano (THF), benzeno e hexano; utilizou-se alguns materiais e reagentes, como descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Reagentes e materiais usados no tratamento da purificação do THF, Benzeno, Hexano

Reagentes e materiais	Procedência	Utilização direta ou função
Ácido sulfúrico	Merck	Oxidar as impurezas
Agitador magnético com aquecimento	Nova Ética	Agitar os solventes durante o tratamento
Balança analítica	Quimis Q-ISA 210	Medir a massa
Balão de fundo redondo de 1000 mL com junta esmerilhada 24/40	Pirex	Condicionar o solvente em tratamento
Balão de fundo redondo de 250 mL com junta esmerilhada 24/40 e saída lateral	Pirex	Guardar o solvente purificado
Barra magnética	Biosystems	Realizar a agitação no balão
Benzeno	Merck	Solvente
Bicarbonato de sódio	Merck	Neutralizar a fase orgânica
Espátulas	Metalic	Manusear os reagentes
Gás argônio 5.0	White Martins	Gerar uma atmosfera inerte
Hexano	Sigma-Aldrich	Solvente
Linha de destilação por refluxo	Feito por vidro	Realizar a destilação sob atmosfera de argônio
Mangueiras de silicone	E.S. Flex	Conectar as vidrarias e a linha de refluxo
Pérolas de vidro	Feito por vidro	Evitar o super-aquecimento dos solventes em tratamento
Sistema de destilação	Pirex	Realizar a destilação do solvente em tratamento
Sódio Metálico	Riedel-de Haën	Secante retirar H ₂ O residual
Sulfato de cálcio	Sigma-Aldrich	Secante
Termômetro (-10 a 210) °C	Incoterm	Controlar a temperatura
THF	Sigma-Aldrich	Solvente

Para a realização da síntese do precursor cerâmico, Tabela 3.3, foram utilizados alguns reagentes e instrumentos que auxiliaram na produção deste material.

Tabela 3.3 Reagentes e materias utilizados na síntese do precursor cerâmico a base de titânio

Reagentes e materiais	Procedência	Utilização direta ou função
Cr ₂ (Ac) ₄ ·2H ₂ O	Obtido no LPNM	Reagente principal
Agitador magnético com aquecimento	Nova Ética	Agitar os solventes durante o tratamento
Balança analítica	Quimis Q-ISA 210	Medir a massa
Balão de fundo redondo de 250 mL com junta esmerilhada 24/40 e saída lateral	Pirex	Guardar o solvente purificado
Barra magnética	Biosystems	Realizar a agitação no balão
Benzeno	Merck	Solvente de lavagem
Bomba de vácuo	Labovac P 12 D	Garantir pressão reduzida
Espátula	Metalic	Manusear o reagente
Gás argônio 5.0	White Martins	Gerar uma atmosfera inerte
Graxa para auto-vácuo	Hillman HILL 1046	Evitar vazamento da pressão
Hexano	Sigma-Aldrich	Solvente de lavagem
Isopropóxido de Titânio (IV)	Fluka	Ligante
Linha de pressão reduzida	Feito por vidreiro	Realizar a síntese
Mangueiras de silicone	E.S. Flex	Conectar as vidrarias
Nitrogênio líquido	AcelorMittal	Condensar solventes e voláteis
Schlenk	Feito por vidreiro	Realizar a reação
Seringas de 10 mL e 20 mL	BD Yale	Transferir ligante e solventes
THF	Sigma-Aldrich	Solvente
T.O.F.E.	Sigam-Aldrich	Desidratante
Trapp	Feito por vidreiro	Captar solventes e voláteis

Para a realização da obtenção de seus óxidos nas respectivas temperaturas (600, 700, 800, 1000, 1100, 1200) °C, Tabela 3.4, utilizaram-se alguns reagentes e instrumentos que auxiliaram na produção deste material cerâmico.

Tabela 3.4 Materiais e reagentes utilizados na produção dos óxidos

Reagentes e materiais	Procedência	Utilização direta ou função
Balança analítica	Quimis Q-ISA210	Medir a massa
Navícula de alumina (Barquinho)	TechMat	Acondicionar o precursor para o tratamento térmico
Espátula	Metalic	Manusear o reagente
Forno tipo túnel	EDG 10P-S	Realizar tratamento térmico
Mangueiras de silicone	E.S. Flex	Conectar as vidrarias

Na caracterização do precursor cerâmico e seus óxidos, utilizou-se: análise elementar, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de absorção atômica, análise térmica (TG/DTG), difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a energia dispersiva de raios X (EDX).

3.2 Métodos para a Síntese e Caracterização

3.2.1 Purificação do Solvente e Manipulação da Amostra

Todas as operações foram realizadas sob atmosfera de argônio 5.0, no Laboratório de Produção de Novos Materiais – Química Inorgânica do Centro de Ciências Exatas do Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo-UFES, utilizando um aparelho de schlenk, Figura 3.1.

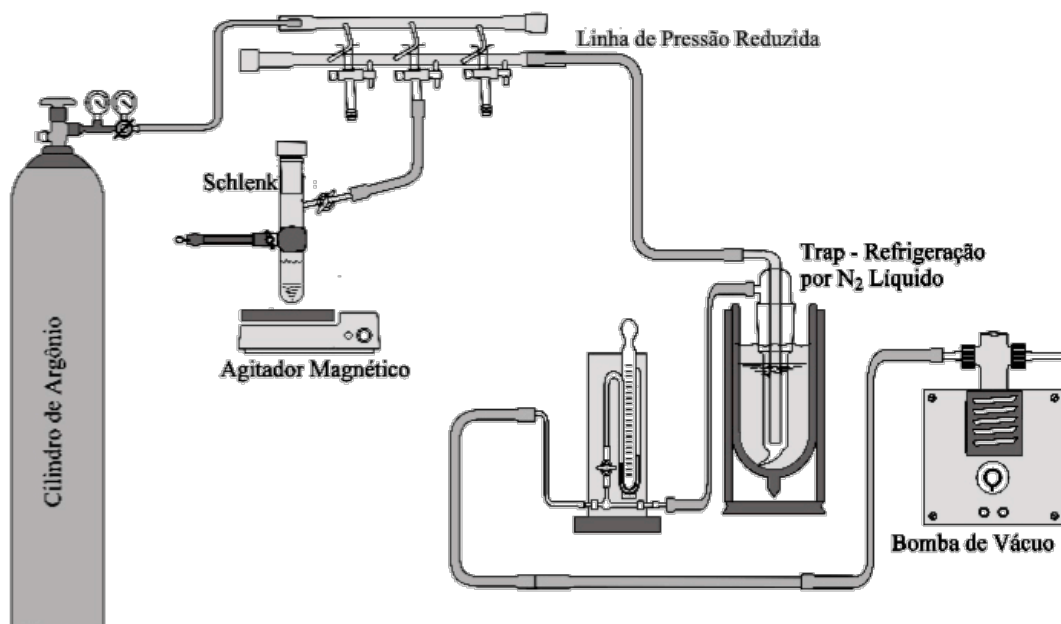


Figura 3.1 Sistema de síntese sob atmosfera inerte

Os solventes, hexano e benzeno, foram tratados inicialmente com uma solução de ácido sulfúrico concentrado (25 mL) e neutralizou-se com uma solução de bicarbonato de sódio (10 %). Depois, tanto o benzeno quanto o hexano foram passados por uma coluna contendo sulfato de cálcio anidro, para retirar o excesso de água e submetido a secagem com sódio metálico, para retirar a água residual e purificados por um sistema de destilação de refluxo sob atmosfera de argônio 5.0.

A purificação do THF, ocorre com o solvente sob agitação com pastilhas de hidróxido de potássio, adiciona-se mais hidróxido e à medida que as pastilhas se dissolvem, retira-se o excesso de água, manteve-se o solvente na presença de sódio metálico e a baixa temperatura, sob agitação, por fim deixa-se em refluxo intenso e sob atmosfera de argônio 5.0, o qual é recolhido por um sistema de destilação de refluxo, para aque assim realize-se a reação.

O isopropóxido de titânio (IV) foi purificado através de uma micro destilação sob pressão reduzida e atmosfera de argônio 5.0 (49 °C / 0,1 mmHg), antes de seu uso ^[24], conforme a Figura 3.2:

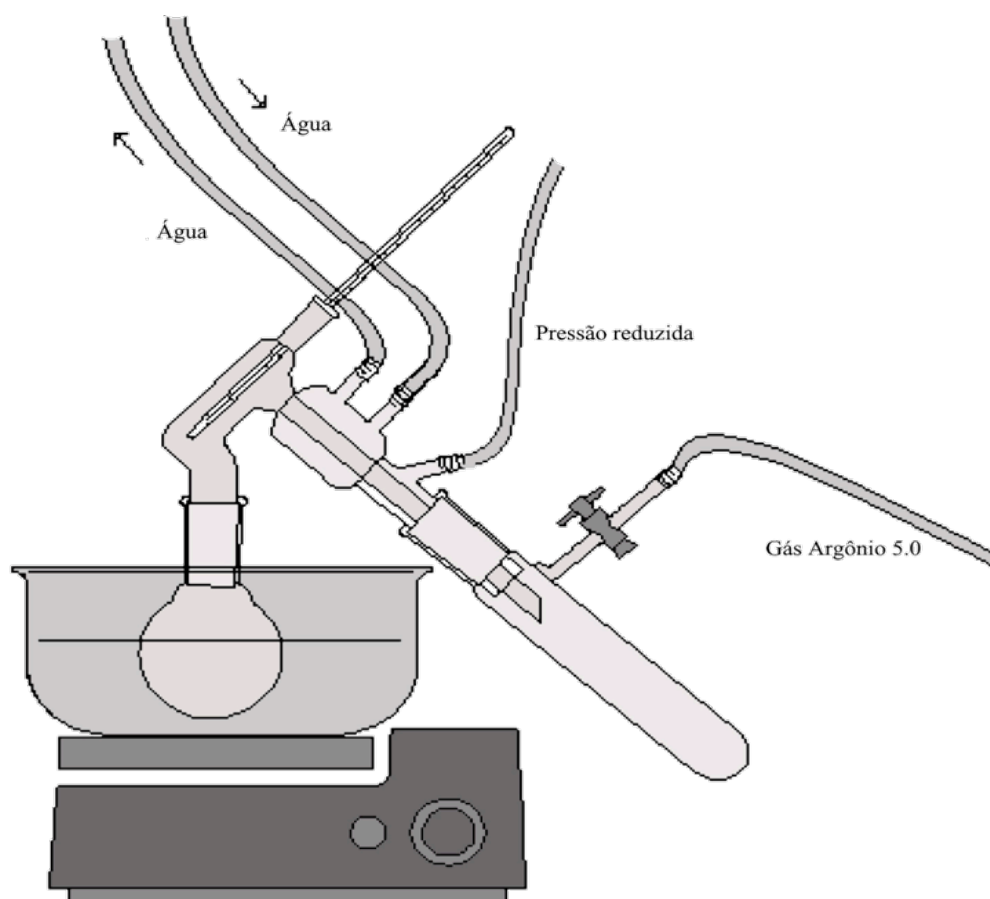


Figura 3.2 Sistema de destilação do ligante sob atmosfera inerte

3.2.2 Síntese do Precursor Cerâmico

O acetato de cromo (II) dihidratado foi obtido por uma reação de cloreto de cromo (III) hidratado com acetato de sódio decahidratado ^[71, 72] de acordo com a equação química 3.1 e conforme a Figura 3.3.

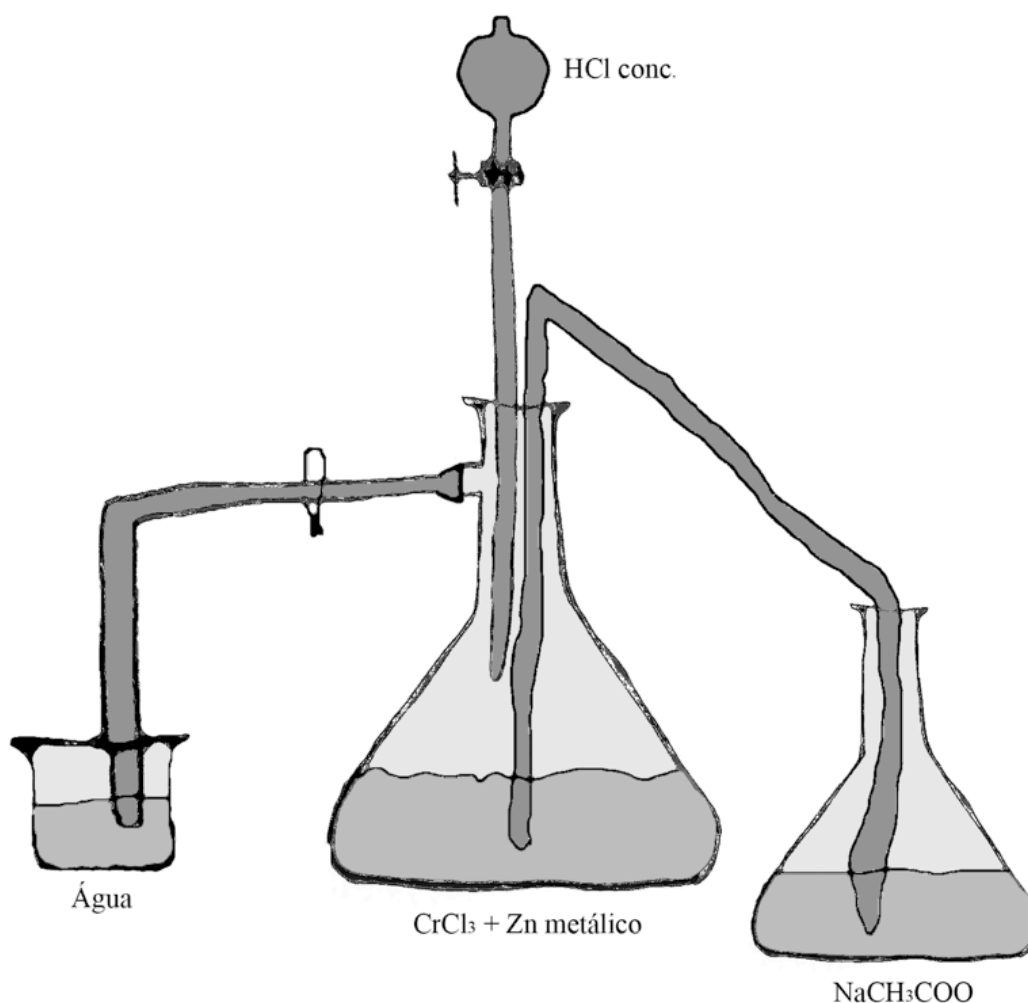
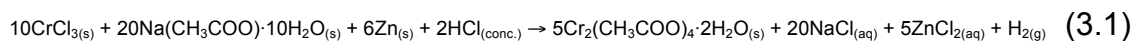


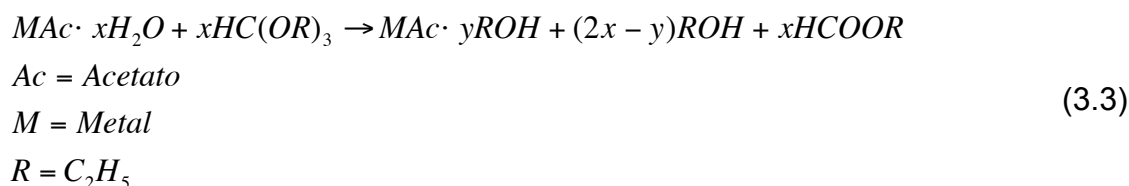
Figura 3.3 Sistema de obtenção do acetato de cromo II dihidratado

A reação de obtenção do precursor cerâmico de cromo (III) e titânio (IV) foi realizada através da combinação do acetato de cromo (II) dihidratado com o

isopropóxido de titânio (IV) sob atmosfera inerte a temperatura ambiente como mostra a equação química 3.2:



A relação do meio reacional foi 1:1,42 molar, referente para o acetato de cromo (II) dihidratado e isopropóxido de titânio (IV), respectivamente, em solvente THF contendo o desidratante trietilortoformiato de etila (T.O.F.E.). O valor da complexidade molecular do isopropóxido de titânio (IV), $m = 1,42$; já foi determinado em solução de benzeno ^[24]. Considerando a fórmula molecular para o acetato de cromo (II) dihidratado, que é um dímero, a relação molar total reacional alcançada é 1:1. Para a remoção de água, a reação de desidratação foi realizada com o T.O.F.E., que produz álcool etílico e etilformiato (monoéster), conforme a equação da reação 3.3 geral ^[73].



A formação de uma rede polimérica do precursor cerâmico (oxocomplexo) ^[24], com adição do acetato de cromo (II) dihidratado (5,0260 g; 0,0134 mol) a uma solução que contém um ligeiro excesso de ligante, isopropóxido de titânio (IV) (5,3931 g, 0,0190 mol) em THF / trietilortoformiato (4,2767 g; 0,0134 mol). A reação foi completada quando comprovada com a dissolução completa do acetato de cromo (II) dihidratado e a mudança concomitante e expressiva da cor da solução (vermelho a verde escuro). Reduziu-se o volume do meio reacional para concentrar-se a solução resultante para que assim, iniciasse o processo de deposição da rede polimérica do oxocomplexo.

O precursor cerâmico, obtido na forma de pó, foi separado por filtração, dessa forma lavou-se várias vezes com pequenas porções em volume de benzeno (20,0 mL), hexano (20 mL) e o próprio THF (20 mL), para remover os

subprodutos da reação, de forma a garantir um precursor com um bom grau de pureza.

O rendimento dessa reação foi de 80 %, um ótimo resultado já que nos métodos mais conhecidos, incluindo aqui o processo sol-gel, o rendimento não passa de 60 % para a produção de precursores cerâmicos [24, 39]. Esta síntese foi produzida pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Produção de Novos Materiais da do DQUI / CCE / UFES.

3.2.3 Tratamento Térmico para Obtenção do Óxido de Cromo e Titânio

Realizaram-se os tratamentos térmicos do precursor cerâmico para a obtenção do respectivo óxido de cromo e titânio sob atmosfera dinâmica de argônio 5.0 e também de oxigênio, em um forno do tipo túnel equipado com tubo de alumina e dentro deste, um tubo de quartzo. Insere-se o cadinho (barquinho) de alumina dentro do tubo de quartzo. A taxa de aquecimento foi de 10 °C / min e mantida em isoterma, simulando os experimentos de TG com uma duração de 13 horas na temperatura final de (600, 700, 800, 1000, 1100 e 1200) °C; separadamente, mede-se uma massa já pré-determinada, tem-se aqui como base também a curva da TG. Este material também foi obtido pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Produção de Novos Materiais da do DQUI / CCE/ UFES. O procedimento do tratamento térmico consta nos seguintes passos:

- Medir a massa de precursor cerâmico (400 mg), no barquinho de alumina
- Introduzir no forno tipo túnel
- Programar a taxa de aquecimento (10 °C / min, simulando a TG) e o patamar (13 horas em cada temperatura de estudo).
- Retirar a amostra do forno e realizar as análise de caracterização do material formado.

A metodologia proposta de sintetizar um precursor cerâmico a base de titânio, bem como seus óxidos, apresentada neste trabalho, pode-se observar uma vantagem em relação a metodologia de sol-gel, conforme a Figura 3.4, de possuir uma etapa a menos, bem como outras que serão apresentadas ao longo dos resultados e conclusões.

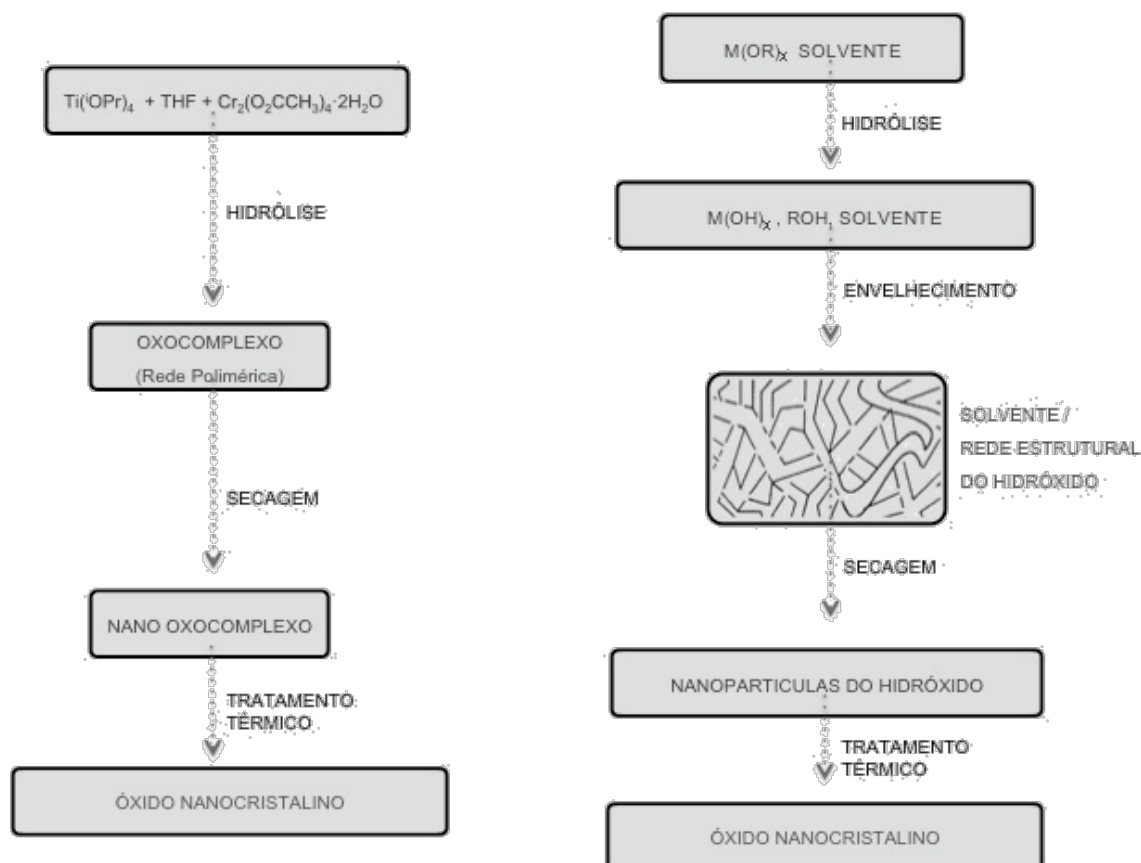


Figura 3.4 Fluxograma da metologia proposta versus processo sol-gel

3.2.4 Análise Elementar Quantitativa de Carbono, Hidrogênio

Os teores de carbono e hidrogênio do precursor formado na reação, foram determinados na Central Analítica do Instituto de Química da USP utilizando o instrumento analisador microanalítico modelo CHN 2400 da marca Perkin-Elmer. Os resultados permitiram a obtenção da fórmula estequiométrica do

composto, quando em conjunto com os outros resultados obtidos por outras técnicas de caracterização.

3.2.5 Termogravimetria (TG)

As curvas TG/DTG para o produto da reação (12 mg) empregando um equipamento de análise térmica modelo TGA-50H da marca Shimadzu, com cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica (20 mL / min) de nitrogênio e / ou argônio purificados, ambos 5.0, com intervalo de operação correspondente de 25 a 1000 °C (taxa de aquecimento de 10,0 °C / min) no Laboratório do Departamento de Física da UFES.

3.2.6 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (IR)

Os espectros IR do oxoprecursor cerâmico de Cr³⁺ e Ti⁴⁺ foram obtidos no instrumento modelo Jasco IR-700 da marca Midac Prospect FTIR, onde utilizou-se um número de varredura igual a 20, um ajuste de 60 % e com a linha de base corrigida. A técnica usada foi em pastilha de brometo de potássio (KBr), as medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da UFES.

3.2.7 Difratogramas de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X para os produtos isolados dos experimentos de TG foram obtidos em um difratômetro modelo 4053A3 da marca Rigaku equipado com contador proporcional e discriminador de altura de pulso usando radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Visa-se entre outras, identificar o subproduto da termogravimetria, este foi realizado no Laboratório do Departamento de Física da UFES.

3.2.8 Análise elementar por Emissão Atômica

Executou-se a análise elementar de cromo e titânio pela técnica da espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), modelo CCD da marca Spectro Ciros, determinado na Central Analítica do Instituto de química da USP.

3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado na caracterização foi da marca Jeol modelo JSM T-300, com aceleração de 20 kV, e com um analisador de raios X acoplado da marca Noran Instruments modelo X-Ray Analyzer Series II.

O uso em conjunto do EDX com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais, pois pode-se avaliar a morfologia e a composição do material.

3.2.10 Tamanhos de Partículas dos Óxidos

O tamanho aparente dos cristalitos foi estimado a partir do inverso da largura de linha do pico mais intenso do DRX para cada fase identificada utilizando a fórmula de Scherrer, equação matemática 3.4 ^[74]:

$$t = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos \theta} \quad (3.4)$$

Nesta expressão, K é o fator de forma, t é o tamanho estimado do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação de raios X, B é o aumento extra da linha

de difração devido unicamente ao efeito do tamanho do cristalito, e θ é o correspondente ângulo de difração. O parâmetro B é obtido a partir da expressão da equação matemática 3.5 [74]:

$$B = \sqrt{B_M^2 - B_S^2} \quad (3.5)$$

onde B_M é o aumento experimentalmente observado (medindo metade da máxima intensidade, em radianos) para a amostra analisada e B_S é o aumento obtido com um padrão (ao qual é atribuído a um aumento provocado pelo instrumental). O parâmetro foi obtido a partir do DRX retirado pelo silício medindo a largura total a meia altura da linha de difração mais intensa correspondente a cada fase identificada na amostra sob análise [74].

O tratamento térmico do precursor foi executado sob atmosfera de argônio em um forno resistivo horizontal equipado com um tubo de alumina e usando cadinho de alumina. A taxa de aquecimento foi de 10 °C / min e as amostras foram mantidas a temperaturas finais de (700, 1000 e 1250) °C por tempos variados (acima de 36 horas).

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização Elemental do Precursor Cerâmico

Isolou-se a espécie do tipo polímero do precursor cerâmico estável que contém os elementos metálicos Cr^{3+} e Ti^{4+} , apresentando-se um bom rendimento (80 %), com um aspecto de coloração verde claro e a fórmula $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$, calculada (2330,20 g/mol) a partir de resultados de TG e análise elemental como apresentado na Tabela 4.1. As espécies heterometálicas como $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$ pode ser consequência da incapacidade de despolimerização dos reagentes nos solventes THF e benzeno. A solubilidade, a volatilidade dos alcóxidos são principalmente regidas pela polaridade da ligação M-O-C e grau de polimerização. Alcóxidos que apresentam alto grau nucleatividade são freqüentemente não-volátil, não-solúvel, quando comparado com outros alcóxidos. Desta forma, a baixa solubilidade do produto em muitos solventes, é consequentemente esperado [24, 53, 75, 76].

Tabela 4.1 Resultados da Análise Elemental e da Análise Termogravimétrica do precursor cerâmico, $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$.

	Teor (peso%)			
	Cr	Ti	C	H
Teórica	14,34	17,60	19,87	4,78
Experimental*	13,42	16,48	19,25	4,21
TG	13,42	16,48	----	----

Nota: * Análise elemental CHN e ICP-OES.

A análise elemental, tanto por absorção de plasma quanto a do carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), teve uma importância na quantificação dos elementos envolvidos de cada substância que participaram durante a reação, podendo assim prever a composição do material pré-cerâmico formado e começar a iniciar todo o processo de caracterização termogravimétrico e espectroscópico.

Para uma caracterização mais ampla serão necessárias as técnicas de caracterização em conjunto, pois é desaconselhável trabalhar com apenas uma ou duas técnicas de caracterização, sempre comparando os dados experimentais com os teóricos.

Com a finalidade de confirmação deste oxoprecursor cerâmico sintetizado, foram realizadas algumas análises que ajudaram na caracterização do mesmo, utilizando as técnicas: como a espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR); a análise térmica (TG/DTG) e a difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó.

4.2 Caracterização Espectroscópica por Infravermelho do Precursor Cerâmico, $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$

Algumas bandas encontradas no espectro de infravermelho do acetato de Cr^{2+} (Figura 4.1), assim como as bandas do ligante (isopropóxido de Ti^{4+}), Figura 4.2, resumidas na Tabela 4.2, estão presentes no espectro infravermelho do precursor cerâmico (Figura 4.3) com os valores de 1449 cm^{-1} , 720 cm^{-1} e 676 cm^{-1} . Embora essas bandas sejam mostradas no mesmo local do espectro do acetato de Cr^{2+} , as bandas que estão em 1553 cm^{-1} e 1539 cm^{-1} , são atribuídas aos dois modos vibracionais de estiramento assimétrico do íon carboxilato, mostrando o deslocamento em relação ao espectro do acetato de Cr^{2+} . No espectro infravermelho do precursor cerâmico essas bandas são encontradas em 1570 cm^{-1} e 1546 cm^{-1} , respectivamente. Sendo que os picos e as bandas mais importantes estão também destacadas com o sombreado na forma oval, para ambas as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, de forma a facilitar a visualização dos modos vibracionais de estiramentos das ligações existentes em cada substância.

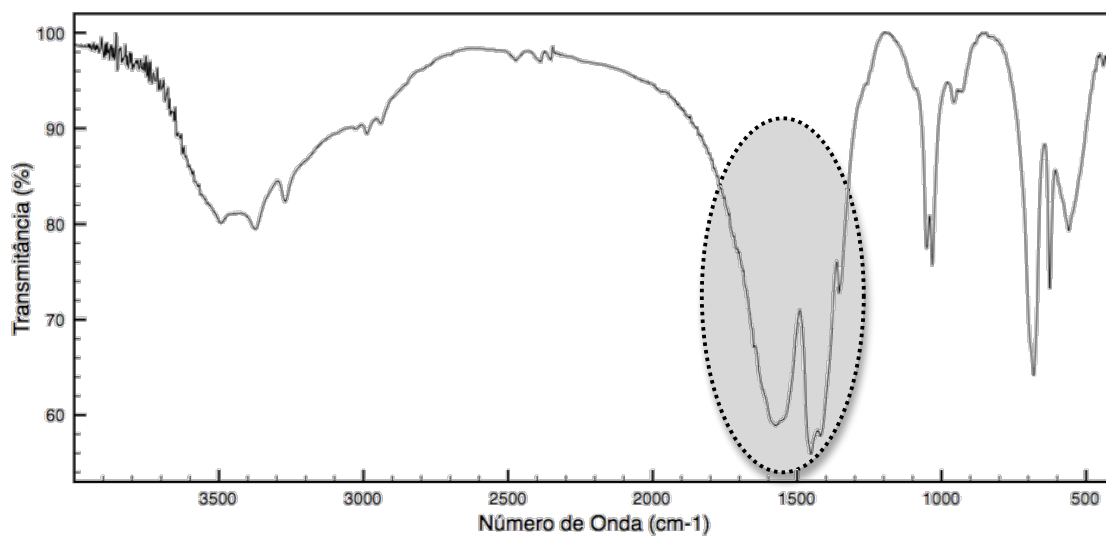


Figura 4.1 Espectro no infravermelho do acetato de cromo (II) dihidratado, $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

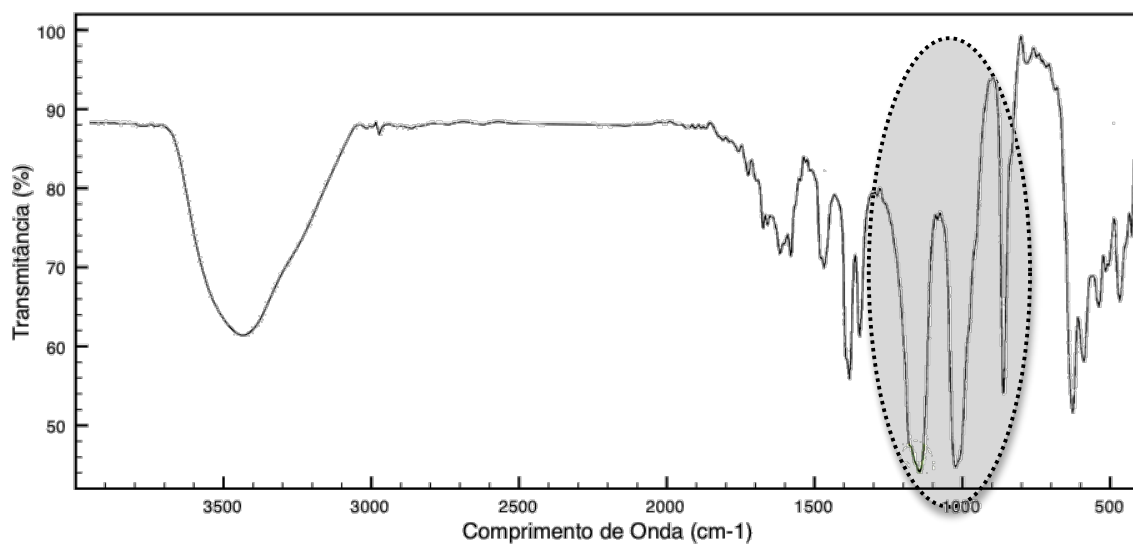


Figura 4.2 Espectro no infravermelho do ligante isopropóxido de titânio (IV), $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$

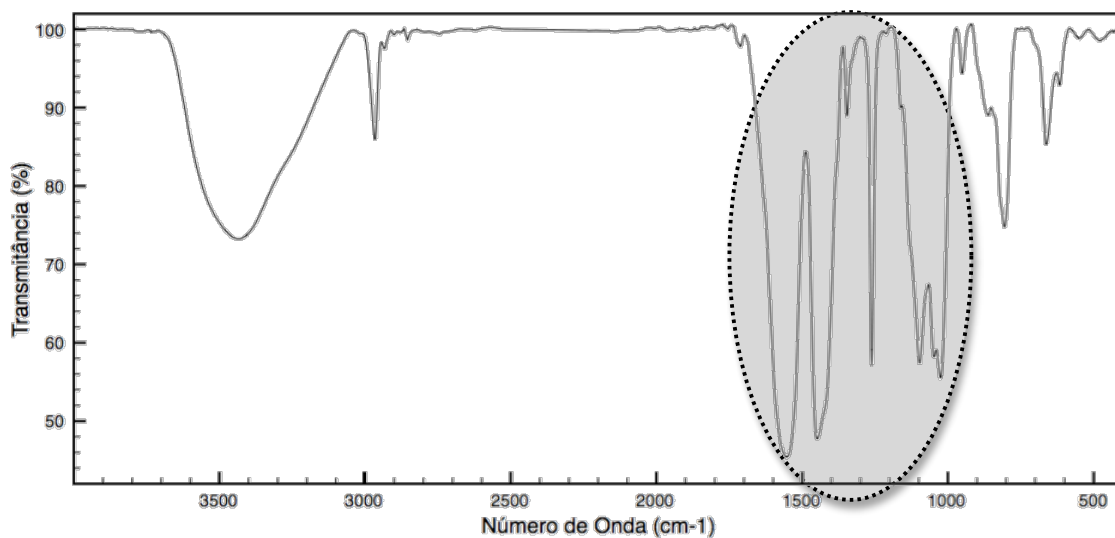


Figura 4.3 Espectro no infravermelho do precursor de cerâmico, $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$

Uma utilização oportuna da separação entre as duas localizações das bandas do espectro infravermelho para os modos vibracionais de estiramento assimétrica e simétrica do grupo carboxilato ($\Delta = \nu_{(\text{COO}^-)_{\text{assim.}}} - \nu_{(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}}$) tem sido sugerida como uma ferramenta padrão de análise de complexos carboxilatos-alcóxidos ^[71, 72].

No entanto, se assumirmos que o modo simétrico de estiramento do carboxilato estão inalterados em 1449 cm^{-1} tanto no espectro do acetato de Cr^{2+} quanto no precursor cerâmico, a separação dependerá apenas da localização da banda espectral do modo de estiramento assimétrico do carboxilato. Sob essa possibilidade, a diferença encontrada entre os valores das bandas de estiramentos assimétrico e simétrico do carboxilato em ambos os espectros do acetato de Cr^{2+} e o precursor cerâmico de Cr^{3+} e Ti^{4+} são, respectivamente, 1104 cm^{-1} , 920 cm^{-1} , 1121 cm^{-1} , 970 cm^{-1} .

O aumento relativo nos valores para as bandas do carboxilato referente ao modo vibracional de estiramento assimétrico do espectro na região do

infravermelho no precursor cerâmico de Cr^{3+} e Ti^{4+} é uma pergunta muito intrigante. Esta tendência indica que o caráter ligante da ponte bidentada do acetato pode ser significativamente diminuído em relação à ponte encontrada no acetato de Cr^{2+} desidratado [71, 72]. Este não é um fato inesperado. A acessibilidade estérica do radical (^iOPr) do alcóxido de Ti^{4+} , o torna um composto mais eficiente de formação de ponte com o íon metálico Cr^{3+} [24]. Nestas circunstâncias competitivas, vamos supor que a ocorrência do deslocamento parcial do grupo acetato no oxoprecursor cerâmico de Cr^{3+} e Ti^{4+} pode ser esperado.

O espectro infravermelho do precursor cerâmico (Figura 4.3), contém as bandas para o isopropóxido de Ti^{4+} (resumidas na Tabela 4.2), com os valores de 1160 cm^{-1} , 1129 cm^{-1} e 950 cm^{-1} que são insensíveis aparentemente a sua formação.

Tabela 4.2 As atribuições das frequências do espectro no infravermelho dos compostos $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$ e $\text{Ti}(^i\text{OPr})_4$.

$\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{36}\text{H}_{96}\text{O}_{69}$	$\text{Ti}(^i\text{OPr})_4$
$\nu(\text{C-O}) / (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{C-O}) / (\text{cm}^{-1})$
1160 o, 1129 mf, 1006 o	1160 o, 1127 mf, 1006 mf
954 o, 890 fr, 835 o, 810 fr	960 o, 850 f
$\nu(\text{M-O}) / (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{M-O}) / (\text{cm}^{-1})$
720 fr, 617 v, 607 v, 595 fr	720 v, 620 f, 586 v

Nota: fr = fraco; o = ombro; v = variável; f = forte; mf = muito forte;.

A reatividade química dos alcóxidos de Ti^{4+} (forma oxo) é regida por duas regras gerais [24, 53, 75, 76]. Primeiro, as pontes dos grupos-OR é sistematicamente mais básico do que os terminais e, portanto, devem ser seletivamente atacado ou substituído pelo ligante. Em segundo lugar, uma redução na coordenação é sistematicamente associado com os átomos Ti mais eletrofílicos.

A molécula de alguns ligantes orgânicos pode causar a diminuição de intensidade nas bandas devido a ponte dos grupos isopropóxido (M-O e C-O), porém, nas mesmas condições, a ponte terminal M-O não diminuiu de intensidade, mas será deslocada para as frequências mais baixas [24, 53, 76]. Portanto, a redução acentuada da intensidade da banda em 1006 cm^{-1} e 850 cm^{-1} (pontes vibracionais C-O) ocorreu no espectro infravermelho do precursor cerâmico em comparação com o do isopropóxido de Ti^{+4} , ocorrendo uma separação na banda de 850 cm^{-1} , em três novas bandas (picos) com os seguintes valores de comprimento de onda 890 cm^{-1} , 835 cm^{-1} e 810 cm^{-1} . Da mesma forma, o deslocamento para as frequências mais baixas ocorreram em 620 cm^{-1} , desdobrando-se em duas novas bandas com os referidos valores de comprimento de onda 617 cm^{-1} e 607 cm^{-1} , de forma que podemos concluir que, aparentemente, é susceptível afirmar a síntese do precursor cerâmico. No entanto, o efeito prático do X-OH sobre as bandas podem ser mais drásticas, dependendo da taxa de hidrólise empregada.

As investigações a respeito das bandas do espectro no infravermelho dos alcóxidos com relação as taxas de hidrólise indicaram o desaparecimento total da banda situada a 850 cm^{-1} , enquanto que na banda de 620 cm^{-1} observa-se um alargamento da mesma [24, 75-77].

Dessa forma, através do espectro no infravermelho foi possível observar as ligações existentes no precursor cerâmico, porém não podemos afirmar quanto a sua cristalinidade, visto que depende de uma análise de raios X, o que evidenciou nos deslocamentos das bandas, quando comparado com as substâncias de partidas conforme mostrado na Figura 4.1, que ocorrem por causa das ligações (deslocamento dos elétrons) entre os metais de transição (cromo e titânio) e os grupos acetatos e alcóxidos.

4.3 Caracterização Termogravimétrica do Acetato de Cromo (II) di-hidratado, $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e do Precursor Cerâmico Parcialmente Hidrolisado, $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$

As curvas de TG / DTG do acetato de Cr^{2+} di-hidratado (sob vazão de argônio), Figura 4.4, e do precursor cerâmico de Cr^{3+} e Ti^{4+} (sob vazão de argônio e de oxigênio), Figuras 4.5 e Figura 4.6, respectivamente, e suas respectivas atribuições estão resumidas na Tabela 4.3.

O resíduo da análise térmica do acetato de Cr^{2+} di-hidratado, sob atmosfera de argônio 5.0, corresponde à fórmula de Cr_2O_3 (38,31 % experimental, 38,82 % teórico), como confirmado por DRX (veja Tabela 4.3).

Para o resíduo isolado da análise térmica, sob atmosfera de argônio 5.0 e oxigênio, do precursor cerâmico de Cr^{3+} e Ti^{4+} foi simulada como sendo $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{O}_{25}$ que corresponde aos óxidos $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11} + (\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$, de forma que os percentuais dos resíduos foram: 47,04 % (Ar), 47,19 % (O_2) TG experimental e 50,21 % (Ar) e 50,34 % (O_2) teórica; como será discutido a seguir durante a apresentação dos difratogramas de raios X.

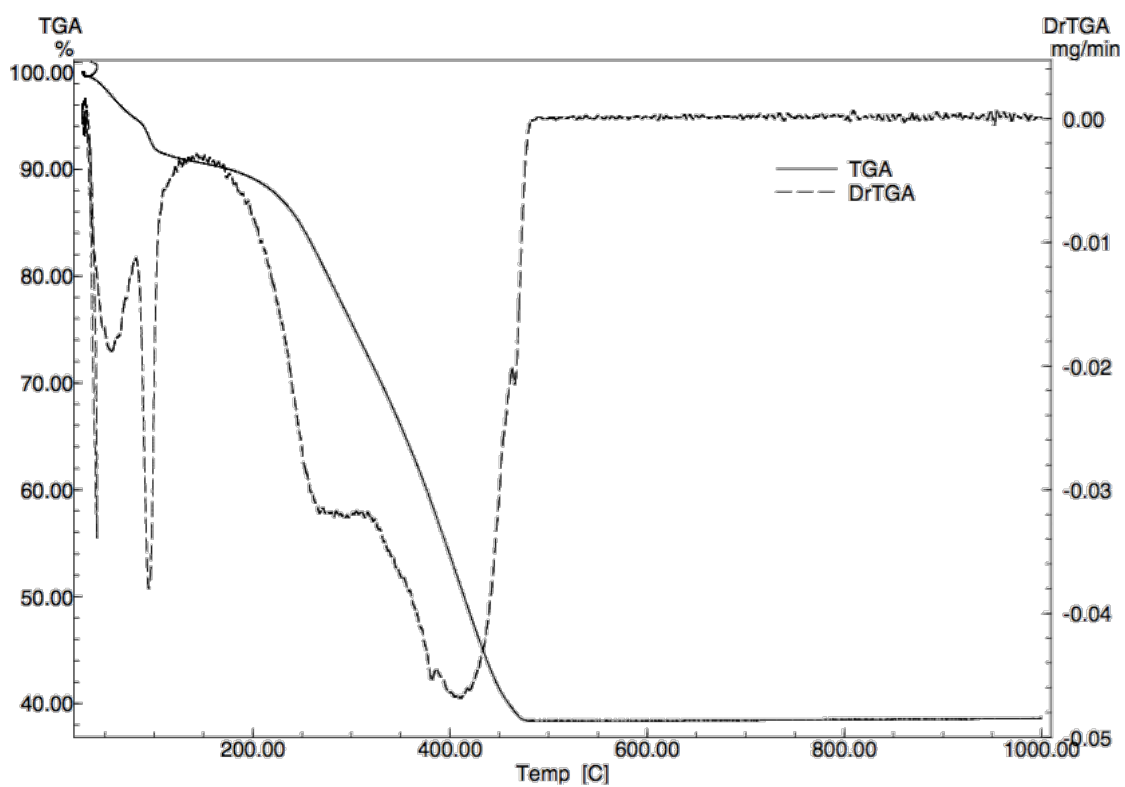


Figura 4.4 Curvas TG / DTG obtida a 10 °C / min e sob atmosfera dinâmica de argônio do acetato de Cr^{2+} di-hidratado, $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

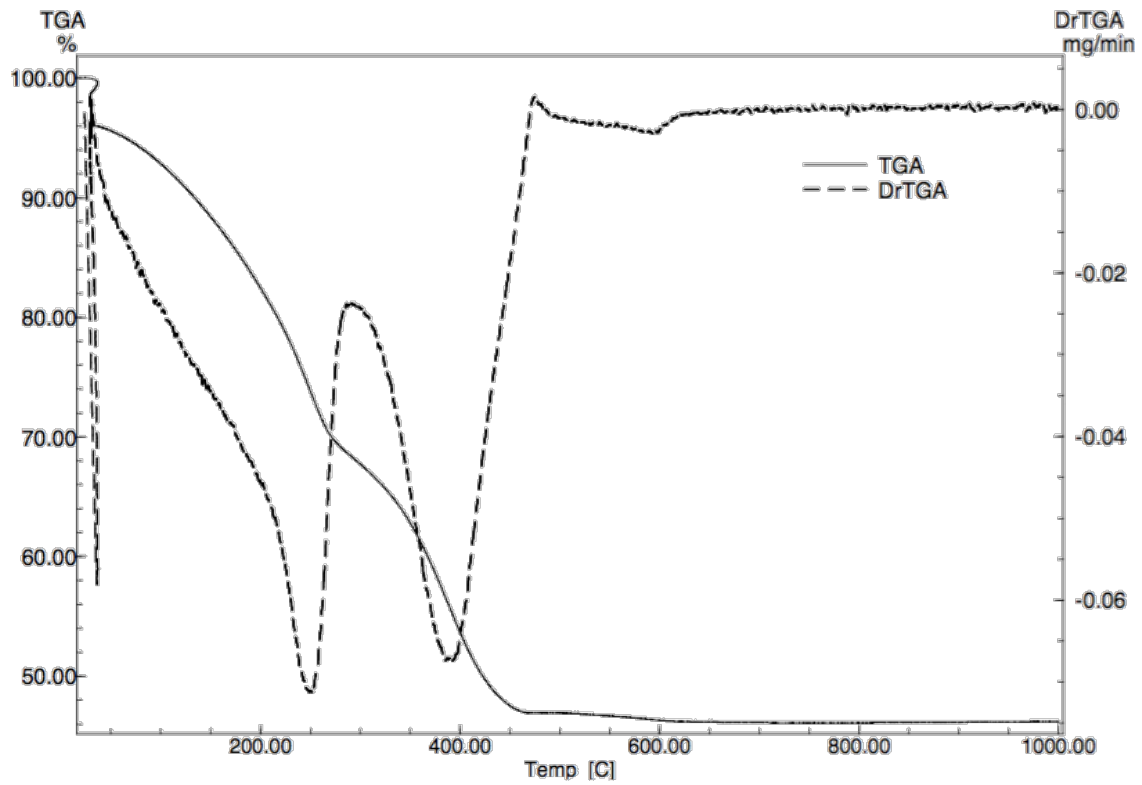


Figura 4.5 Curvas TG / DTG obtida a 10 °C / min e sob atmosfera dinâmica de argônio do precursor cerâmico de cromo e titânio, $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$

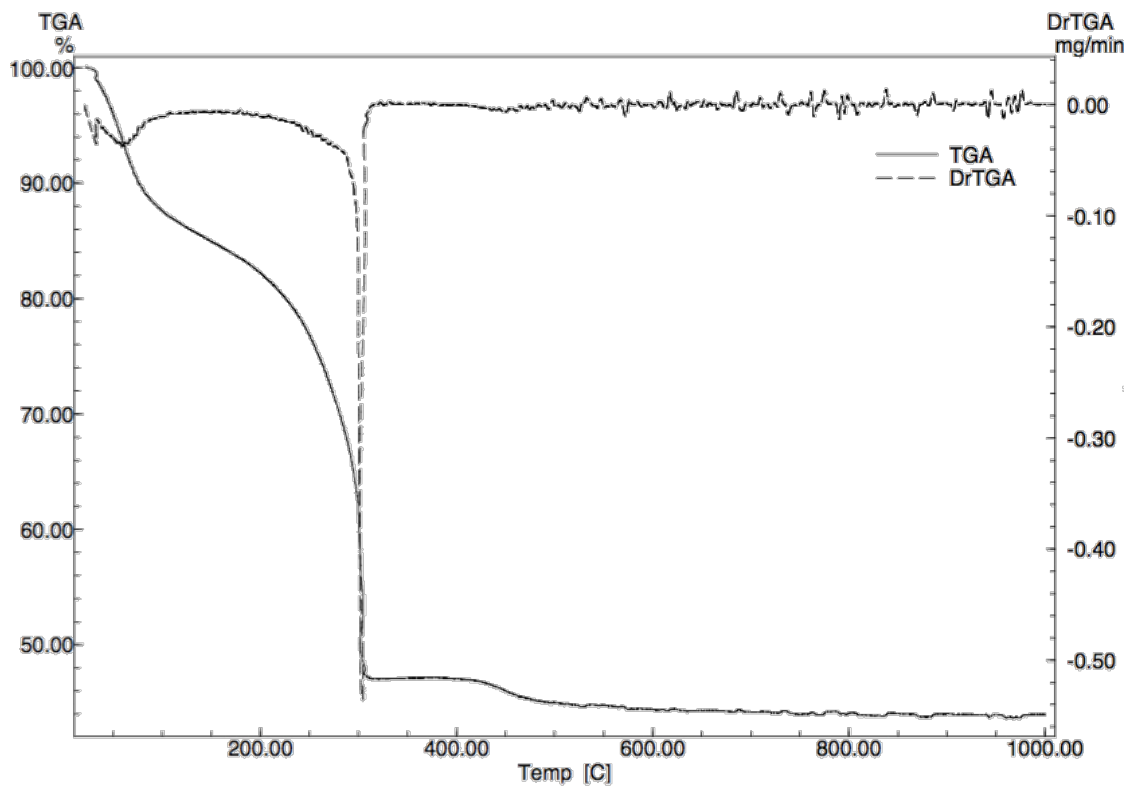


Figura 4.6 Curvas TG / DTG obtida a 10 °C / min e sob atmosfera dinâmica de oxigênio do precursor cerâmico de cromo e titânio, $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$

Tabela 4.3 Dados resumidos TG / DTG e tentativas de atribuições de perda de massa de (a) $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vazão de argônio, (b) $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$ vazão de argônio e (c) $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$ vazão de oxigênio.

Compostos	ΔT (°C)	Atribuições	Experimental (Teórico)
			Perda de Massa (%)
(a)	(40 –100)	Perda de $2\text{H}_2\text{O}$	9,78 (9,58)
	(101-459)	Perda de 12 H, 8 C, 5 O	51,91 (50,13)
		Resíduo Cr_2O_3	38,31 (40,38)
	(40-77)	Perda de 20 H, 4 O	3,89 (3,87)
(b)	(78-267)	Perda de 32 H 8 C, 29 O	27,25 (27,22)
	(268-435)	Perda de 46 H, 29 C, 10 O	21,82 (18,70)
		Resíduo $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{O}_{25}$	47,04 (50,21)
	(60-165)	Perda de 17 H_2O , 2 H, 1 C, 1 O	15,51 (15,45)
(c)	(165-420)	Perda de 62 H, 36 C, 25 O	37,30 (34,21)
		Resíduo $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{O}_{25}$	47,19 (50,34)

Os resultados da TG / DTG e as atribuições correspondentes das perdas de massa para o precursor cerâmico faz permitir uma proposta das seguintes etapas de decomposição térmica do precursor (Figura 4.7), sob atmosferas de argônio e oxigênio, com a liberação de água e voláteis (CO , CO_2 , ...) sob as duas atmosferas e a formação de óxido.

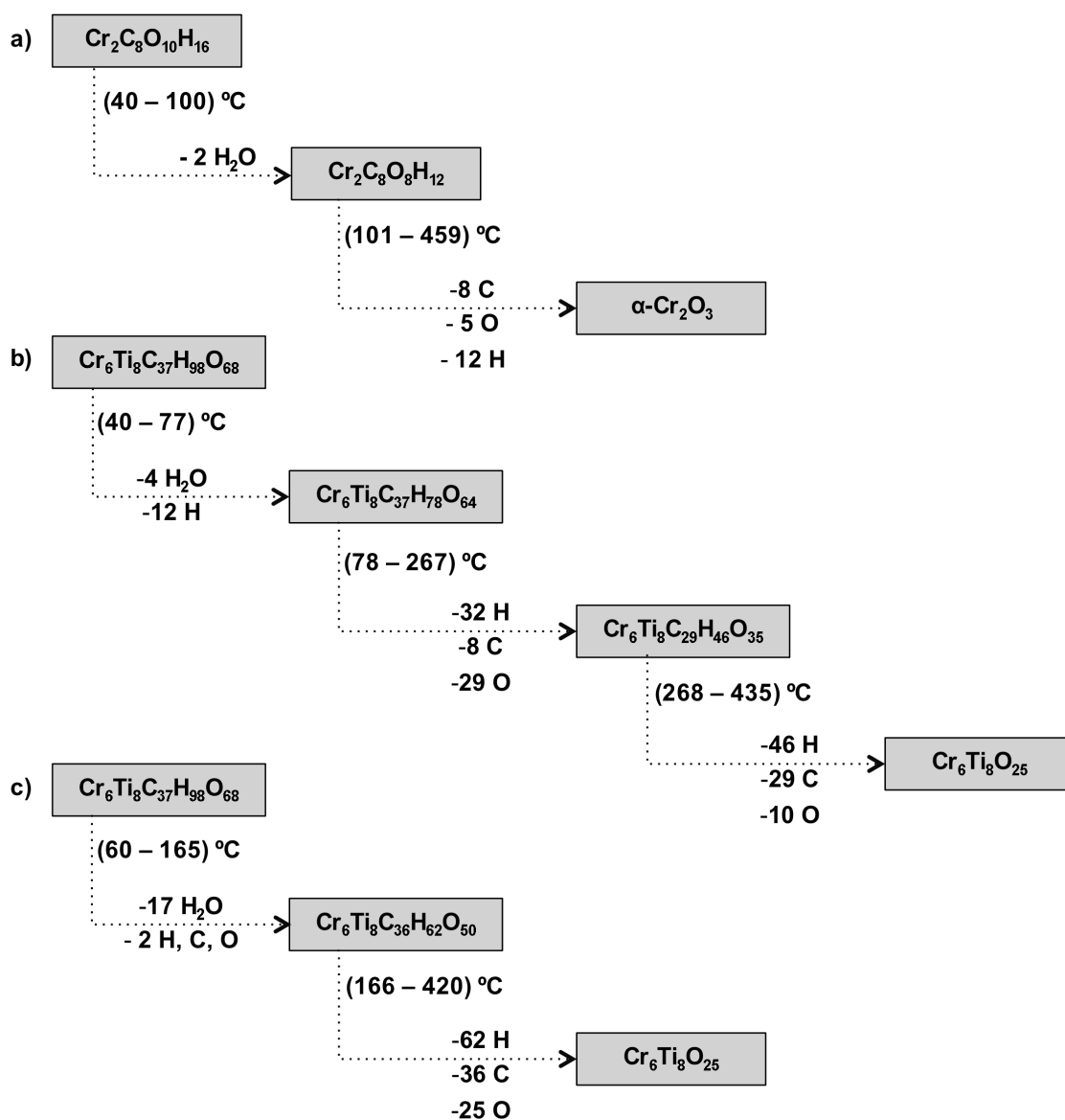


Figura 4.7 Esquema de perda de massa da TG / DTG para a decomposição térmica de (a) $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vazão de argônio e $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$ em (b) vazão de argônio e (c) vazão de O_2

4.4 Caracterização dos Difrátogramas de raios X do Acetato de Cromo (II) di-hidratado, $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e do Precursor Cerâmico, $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$ e de seus Óxidos em Suas Respectivas Temperaturas

A formação da verdadeira solução sólida pode ser descrita pela lei de Veghard, onde pode ocorrer a substituição de componentes em nível atômico decorrente da semelhança na estrutura cristalina das fases de óxidos e outros componentes da mistura de óxido [78-81]. Entretanto, o grupo isopropóxido seria hidrolisado pela água do próprio precursor cerâmico durante o aquecimento térmico. A carga formada sobre os grupos isopropóxido, parcialmente hidrolisado, facilita a interpenetração das fases que conduzem à formação de óxido [24, 75, 78-80]. Portanto, se os produtos de reação são totalmente desidratados, a interpenetração é certa [81].

O argumento mais confiável disponível para explicar a ocorrência da fase interpenetrada na mistura do óxido foi atribuído a existência da reação de hidrólise da solução precursora. Sob esta perspectiva, a diferença na composição da fase e na microestrutura da solução sólida foi associada à ocorrência da reação dos componentes da mistura de óxido desde a fase inicial do processo de hidrólise [75, 78-80].

Quanto a possibilidade de gerar um material parcialmente hidrolisado, fica uma questão, (esse material é cristalino ou não), essa possível dúvida não pode ser explicada somente pelos espectros no infravermelho que nos mostra as vibrações das ligações, existentes nesse material (discutidos anteriormente) e, que de forma equivocada poderíamos sugerir um oxoacetatoalcóxido cristalino (*single source*), porém com o difratograma de raios X podemos observar um material não cristalino Figura 4.8 e assim descartando a possibilidade de um precursor cerâmico na forma cristalina, e sim propor um material cerâmico não cristalino que sofreu um processo de hidrólise.

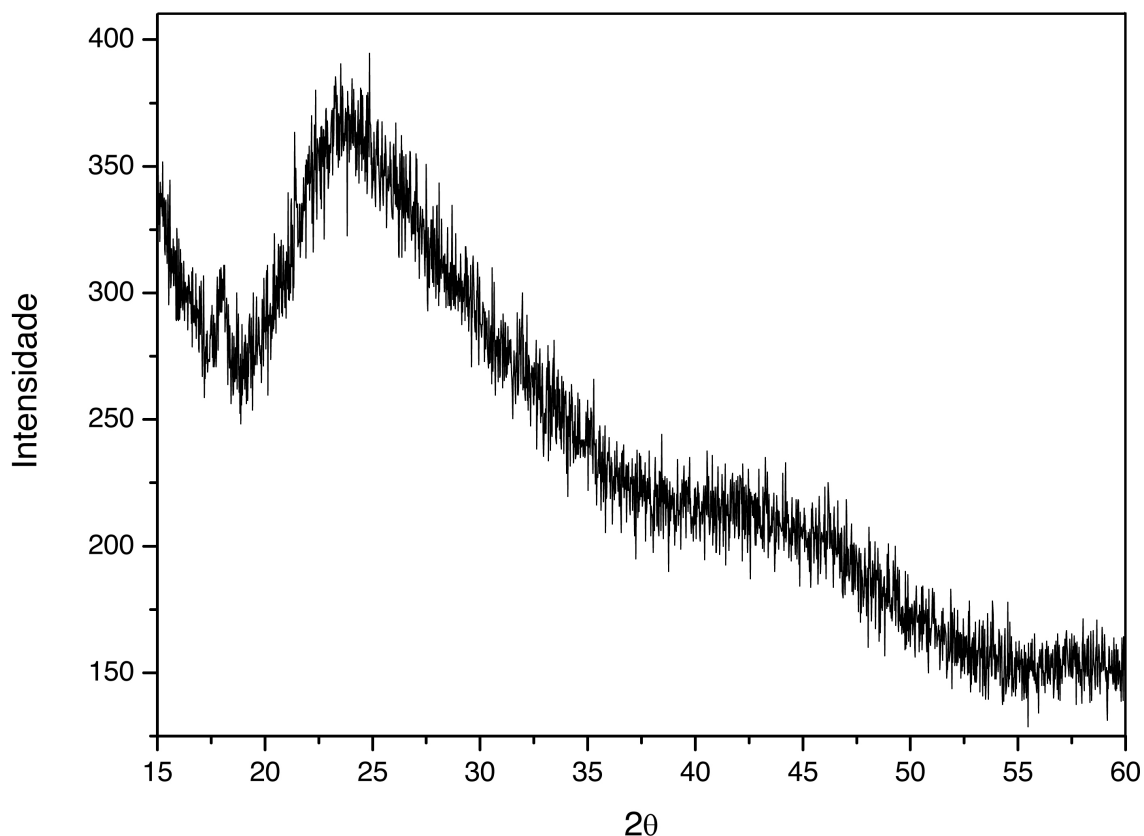


Figura 4.8 Difratograma do precursor cerâmico, $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$, radiação $\text{CuK}\alpha$

A importância da capacidade da água para a interpenetração de óxido parece claramente demonstrada como verificado anteriormente, mesmo que o papel da atmosfera empregada no tratamento térmico (sob atmosfera de argônio ou de ar) não seja tão evidente. Apesar deste fato, é perceptível de acordo com a Figura 4.9 que a atmosfera de ar vai facilitar a conversão de átomos de carbono do grupo acetato em dióxido de carbono em temperaturas mais baixas do que aqueles encontrados para a mesma conversão molar sob atmosfera de argônio.

Os padrões de DRX de amostras dos resíduos do tratamento térmico e da análise térmica são apresentados nas Figura 4.9 e 4.10, respectivamente. A composição e a estrutura do Cr^{3+} e Ti^{4+} dos óxidos são investigadas considerando os resultados prévios obtidos no estudo das relações de fase

para o sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ por Somiya, no intervalo de temperatura de 144-1765 °C ^[83].

O resumo dos compostos presentes acima de 1400 °C, são os seguintes: Cr_2TiO_5 , chamada de fase E, com o valor da composição de cerca de $3 < x < 5$ na série $\text{Cr}_2\text{Ti}_{x-2}\text{O}_{2x-1}$, os óxidos distintos de fases única $x = 6, 7, 8$ (correspondente à $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, $\text{Cr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{13}$ e $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$), uma solução sólida contínua ($x = 8$), bem como, as fases cromita e rutilo ^[83].

O composto Cr_2TiO_5 é estável acima de 1660 °C e apresentou difratograma claramente distinguível da fase E. Este óxido não tem solubilidade sólida de Cr_2O_3 ou TiO_2 , existente como uma única fase. A fase E mostra uma ampla gama de homogeneidade de 42-49 % em massa de Cr_2O_3 em 1450 °C (coexistindo com $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ e Cr_2O_3) que podem ser estendido para a composição do índice mais elevado de cromita quando a temperatura é aumentada.

Uma série de óxidos discretos com a fórmula $\text{Cr}_2\text{Ti}_{x-2}\text{O}_{2x-1}$ existe como única fase em temperaturas como segue: $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ entre 1425 °C e 1510 °C; $\text{Cr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{13}$ abaixo de 1485 °C e 1445 °C $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$ abaixo. As fases com a composição de 23-48 % em massa de Cr_2O_3 são atribuídas aos membros apresentando composição $x = 8$ e $x = 9$. Na faixa de composição entre 14 a 22 % em massa de Cr_2O_3 e abaixo 1450 °C coexiste uma solução contínua com rutilo em um intervalo de menos de 14 % em massa de Cr_2O_3 ^[80, 83].

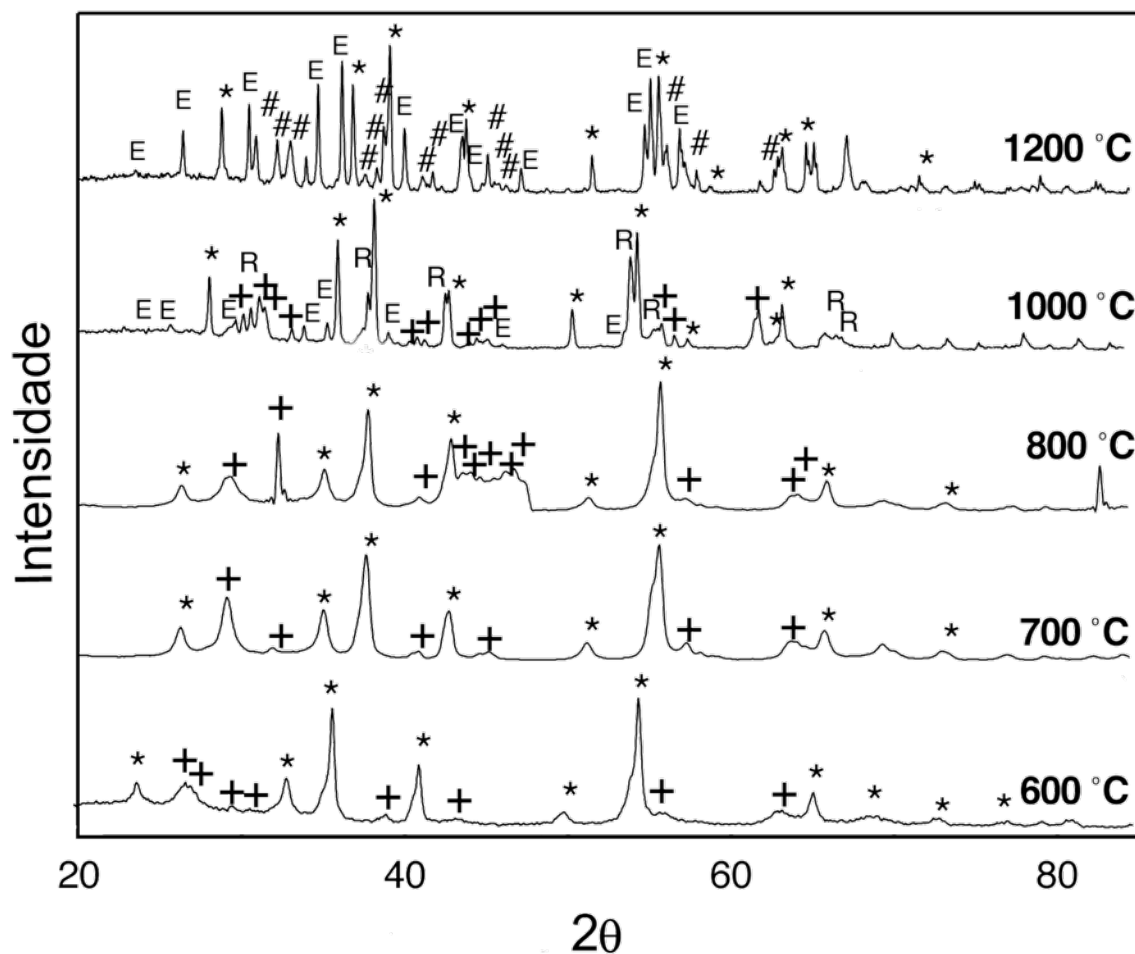


Figura 4.9 Difratoigramas de raios X do $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$ após o tratamento térmico por 13 h, à 600 °C-ar, 700 °C-ar, 800 °C-ar, 1000 °C-Ar, 1200 °C-Ar, ambos radiação $\text{CuK}\alpha$

Nota: Símbolos: * = $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, R = TiO_2 (Rutilo), + = $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, # = $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$, E = fase E.

Em um trabalho recente, McBride e Brydson relataram a formação da estrutura da fase E, juntamente com $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ para uma amostra sinterizada ao ar a partir de $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 9\%$ em massa TiO_2 [82].

A fase E surgiu principalmente na maior parte como uma superfície da fase segregada. Por outro lado, encontraram apenas a fase $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ para uma amostra com a mesma composição inicial sinterizados sob atmosfera redutora, indicando neste caso, a solubilidade completa do Ti na matriz $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sem

mudanças perceptíveis nos parâmetros de rede da fase $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, que não é inesperado, dada a semelhança entre os raios iônicos de Ti^{4+} e Cr^{3+} .

Em um estudo relacionado, Jayaraman e colaboradores relataram o limite da solubilidade para o Ti na matriz $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ estar acima de 10 % em mol de TiO_2 a uma temperatura de 1000 °C [83].

Agora, concentrando na composição e estrutura dos óxidos de Ti^{4+} e Cr^{3+} preparados neste trabalho em diferentes temperaturas de tratamento térmico, como o resíduo da TG do $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, são observados apenas os estreitos picos de Bragg associados a fase $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, de acordo com o padrão [84] conforme a Figura 4.10.

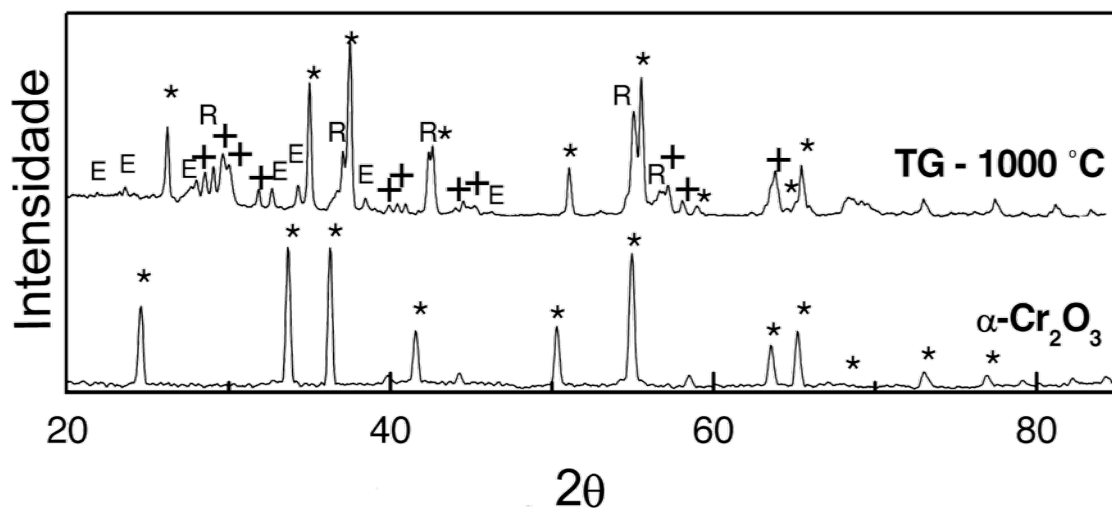


Figura 4.10 Difractogramas de raios X do $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [resíduo de TG do $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera de argônio] e resíduo da TG do $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$, ambos radiação $\text{CuK}\alpha$

Nota: Símbolos: * = $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, R = TiO_2 (Rutilo), + = $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, E = fase E.

A amostra obtida após o tratamento térmico do precursor cerâmico a 600 °C por 13 horas (ao ar) apresenta picos associados a fase de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, bem como os picos largamente centrados de forma a indexar o $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ [85], vide Figura 4.9.

A amostra obtida após o tratamento térmico a 700 °C por 13 horas (ao ar) não mostra alterações significativas no padrão do difratograma de raios X, como mostra na Figura 4.9. No entanto, o padrão de DRX da amostra obtida tratada termicamente a 800 °C por 13 horas (ao ar) exibe um aumento na intensidade dos picos atribuído ao $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ Figura 4.9.

O padrão de DRX do resíduo da TG, sob a atmosfera de argônio contém picos em quase as mesmas posições observadas para $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ e picos centrados indexando a fase rutilo ^[86, 87], Figura 4.10.

Fica claramente notado o surgimento de uma nova fase, evidenciada pelos picos mais intensos, e os outros indicados na Figura 4.9, os quais podem ser atribuídos à chamada fase E, uma solução sólida entre $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e TiO_2 ^[87-89].

A amostra obtida após o tratamento térmico do precursor cerâmico a uma temperatura de 1000 °C por 13 horas, sob atmosfera de argônio, apresenta características semelhantes ao DRX mostrado na Figura 4.9. As posições angulares (2θ) dos picos correspondentes à fase $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ não são alterados nem como uma função da temperatura, nem em comparação com a amostra pura $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ mostrado na Figura 4.10 ^[82, 83].

O estreitamento das linhas do $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ continua durante o tratamento térmico da mesma amostra a 1200 °C por 13 horas em atmosfera de argônio, Figura 4.9 e, apesar disto, as linhas, devido à $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ são fortemente reduzidas. Neste padrão não se pode também observar os picos indexados à fase rutilo mas o aparecimento de alguns picos menos intensos não evidenciados a temperaturas mais baixas que são atribuídos ao óxido misto $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$ ^[87, 90].

O produto resultante da decomposição térmica, simuladas como $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{O}_{25}$ foi estudado pela espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDX, *X-ray dispersive energy*), Figura 4.11, acoplada à microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 4.12, identificando apenas Cr ($K_{\alpha 1} = 5,415$ keV e $K_{\beta 1} =$

5,947 keV), Ti ($K_{\alpha 1} = 4,511$ keV e $K_{\beta 1} = 4,932$ keV) e O ($K_{\alpha 1} = 0,545$ keV) íons de óxidos. Os teores de Cr e Ti contém em massa (Tabela 4.4) dá uma razão de Cr / Ti igual a 0,80 semelhante à observada em compostos lamelares. Considerando-se a única contribuição do Cr, Ti ao produto da decomposição termica $Cr_6Ti_8O_{25}$ atingir o valor da razão de Cr / Ti igual a 0,81 o que é consistente com a composição encontrada por medidas de EDX, Figura 4.11.

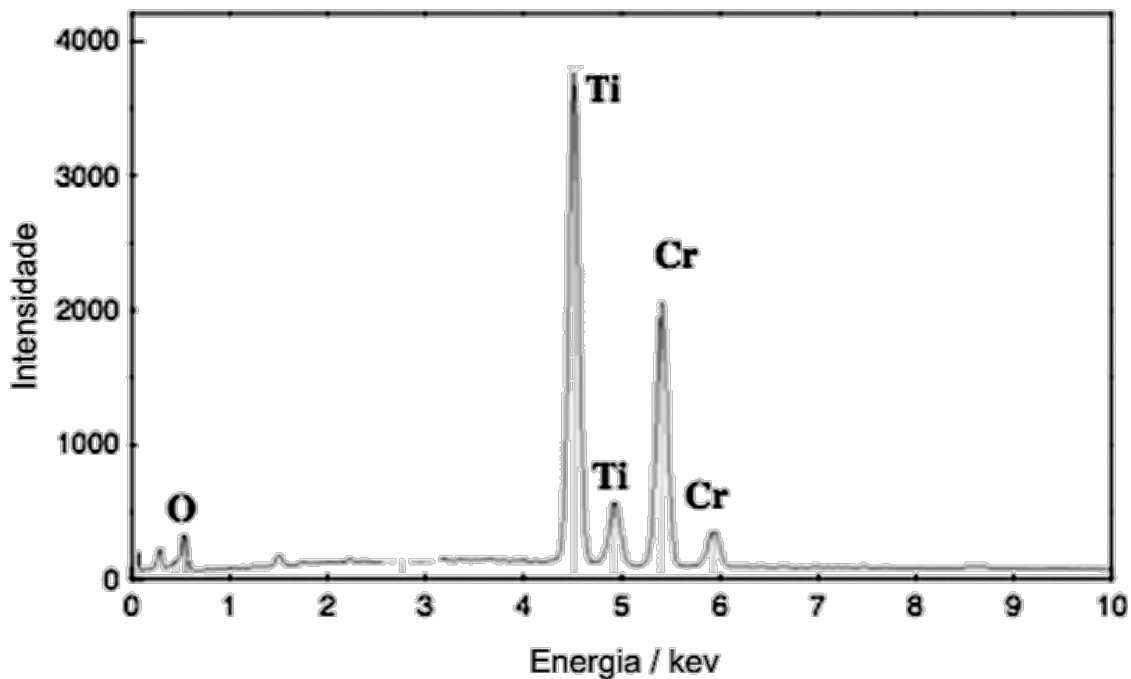


Figura 4.11 Espectro de energia dispersiva por raios X, EDX

Tabela 4.4 Resultados analíticos por EDX para a composição elemental do óxido de Cr e Ti

Elemento	(% Massa) _{Exp.}	em (% Massa) _{Téor.}	em (% Atômico) _{Exp.}	(% Atômico) _{Téor.}
Ti	55,88	55,12	57,89	57,14
Cr	44,12	44,88	42,11	42,85
Total	100	100	100	100

O Ti contido na fase α - Cr_2O_3 detectado na amostra tratada termicamente acima de 1200 °C apresenta amplas reflexões de DRX do que aquelas observadas

para a fase pura α -Cr₂O₃ da amostra obtida em 1000 °C, que pode ser interpretada como consequência da formação de solução sólida na matriz de α -Cr₂O₃.

Se alguém assume (como uma aproximação grosseira) que a ampliação é principalmente associada com a extensão dos cristais formados. Os valores assim determinados são: 65 nm para o resíduo da TG Cr₂(Ac)₄·2H₂O; 12 nm para o resíduo da TG do precursor cerâmico parcialmente hidrolisado; 27 nm e 43 nm para os tratamentos térmicos realizados do mesmo material obtido na síntese de forma que ambos foram tratados a uma temperatura de 1000 °C e outra a 1200 °C, respectivamente.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós dos óxidos bimetálicos de Cr-Ti após tratamento térmico nas referidas temperaturas sob atmosfera ar: (a) 600 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C, são mostradas na Figura 4.11. Elas indicam a formação de um aglomerado de partículas de forma regular para as três amostras de pós.

Na observação do MEV, pode ser visto, depois de 1000 °C, o aumento sobre o processo de coalescência e da segregação do TiO₂ e titanatos (Cr₂Ti_{x-2}O_{2x-1}) na superfície do grão α -Cr₂O₃ como consequência do aumento da temperatura de tratamentos térmicos.

O aglomerado compacto da amostra tratada a 600 °C, mostra o material de alta porosidade, enquanto que as amostras tratadas a 1000 °C e a 1200 °C, a estrutura porosa não foi mantida.

Além disso, a morfologia e a forma das partículas mudam com o aumento da temperatura do tratamento térmico com aparecimento de agregados difusos a 600 °C das alterações para os agregados mais densos de partículas submicron com estrutura de bastão acima de 1000 °C.

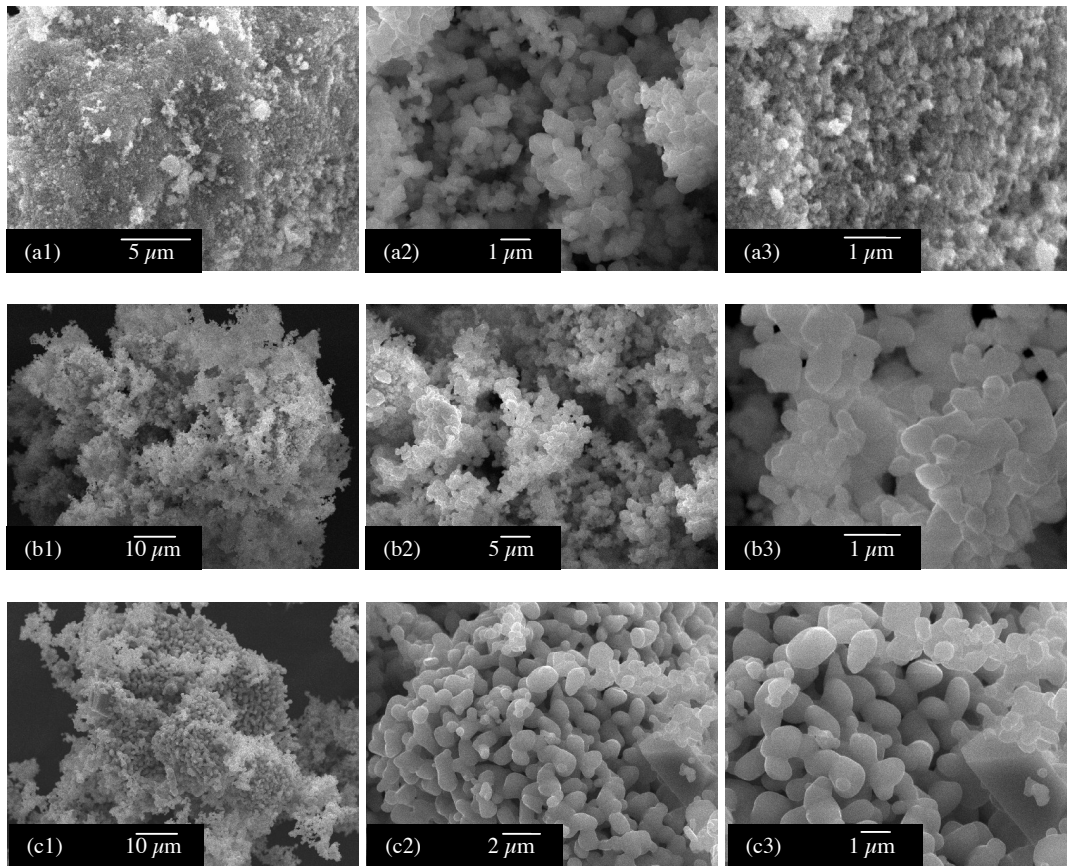


Figura 4.12 MEV dos pós-óxidos bimetálicos Cr-Ti após o tratamento térmico por 13 h, (a) 600 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C, sob atmosfera de ar.

Uma compreensão detalhada da estrutura e composição dos sistemas de óxidos de Cr / Ti pode ser necessária para adequar as propriedades químicas para uma determinada aplicação peculiar e alguns estudos mostraram o conteúdo da literatura servindo como informações úteis para esta finalidade ^[91-94].

Ferreira e colaboradores ^[91] preparam nanotubos de óxidos de titânio por tratamento hidrotérmico do anatase e do NaOH para dar os nanotubos como o NTTiO_x (limpando com água deionizada) e o H-NTTiO_x (com HCl). A fase focada do Na₂Ti₃O₇ exibiu no padrão de DRX na Na-base a formação de nanotubos de conexão (Ti₃O₇⁻²) unidades de camadas adjacentes, mantendo

os dois íons Na(I), dentro do túnel. No entanto, estas camadas podem produzir a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ no intervalo de 250-600 °C. Os amplos picos de DRX do NTTiO_x tem origem no efeito de curvatura destas camadas atômicas para formar o nanotubo, bem como, qualquer pico associado ao TiO_2 foi observado. A estabilidade dos nanotubos é favorecida pela presença dos íons Na(I) visando a preservação da morfologia tubular, como foi confirmado pela imagem da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra tratada a 400 °C [91].

As curvas de TG do H-NTTiO_x (25-250 °C) mostram uma perda de massa, levando à formação de TiO_2 . Os picos de difração foram indexados ao anatase (TiO_2) e ligeiramente deslocados para valores de ângulo mais altos. A imagem da TEM da amostra do H-NTTiO_x concentrada a 400 °C indicou os nanotubos danificado [91].

Nanofitas de Titanato foram preparados por Yu e colegas de trabalho [92] por tratamento hidrotérmico do pó rutilo, TiO_2 , e pós-tratamento hidrotérmico em água durante 12-36 horas.

O padrão de DRX das nanofitas mostrou uma característica semelhante às camadas do hidrogênio titanato $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, a despeito disso, após o pós-tratamento hidrotérmico por 24 horas, apenas a fase anatasio foi indicada. As semelhanças de titanato e anatasio foram, então, sugeridas.

Na rede do óxido de titânio, o octaedro TiO_6 da fase anatasio parte quatro arestas com os outros octaedros produzindo fitas em zig-zag; enquanto na fase rutilo, parte quatro arestas do octaedro TiO_6 com apenas dois octaedros (forma linear TiO_2). A rede do titanato apresenta as mesmas quatro arestas, também presente nos octaedros TiO_6 em fitas em zig-zag, formando camadas, compartilhando os cantos dessas fitas com prótons ou com o sódio existente nas camadas do titanato.

A característica comum da estrutura cristalina do anatásio e titanato visa compreender o mecanismo de formação do TiO_2 anatásio vez que a fase rutilo. Depois do pós-tratamento de 12 horas, ambos os picos de difração de raios X do anatásio e do titanato podem ser observados, indicando uma transição de fase parcial.

Os nanofios e nanotubos foram hidrotérmicamente convertidos por Wong e Mao em nanofios de TiO_2 anatásio e nanopartículas TiO_2 , respectivamente, e os padrões de difração de raios X de ambos os nanotubos e os nanofios foram atribuídas a variante estrutural de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [93]. Após o pós-tratamento hidrotérmico, todos os picos de difração de raios X de titanato de nanoestrutura foram indexados à fase hexagonal do TiO_2 puro. Portanto, os nanotubos de titanato de precursores foram transformados em TiO_2 anatásio correspondente único das nanopartículas cristalinas.

O grande diâmetro dos nanofios de hidrogênio (200-500 nm) foram transformados em agregados de nanocristais anatásio, enquanto que os menores diâmetros de nanofios de hidrogênio foram transformados em um único nanofio cristalino TiO_2 anatásio.

As mudanças na energia livre da reação e na altura da barreira de reação sugerem a importância do diâmetro e da espessura da nanoestrutura precursor. Então, para obter os nanotubos finos de titanato protônico, a largura da zona de reação pode se tornar comparável em dimensão a toda a largura do nanotubo, devido ao número relativamente pequeno de camadas atômicas. Assim, a propagação lenta da reação impulsionada frente ao gradiente do potencial químico local pode não ser o passo limitante da reação.

O fino nanotubo protônico pode estar estruturalmente em um estado de não-equilíbrio, reorganizado em seu estado mais estável termodinâmico. Para os nanotubos finos de titanato protônicos, a alteração da morfologia do estado termodinamicamente mais estável pode ocorrer, antes que os íons

constituintes têm a oportunidade de alcançar o seu equilíbrio, mantendo sua cinética não-equilíbrio sobre formas de reação. Sua região de reação não é afetada pela largura e morfologia precursor nanoestrutura.

Para explicar que o maior diâmetro dos nanofios de titanato de hidrogênio são transformados em estruturas compostas de agregados de nanocristais de TiO_2 na forma anatásio e o menor diâmetro dos nanofios de titanato de hidrogênio leva a um único material cristalino, alguns argumentos são apresentados a seguir: como a dissolução localizada do precursor dos nanofios de titanato protônico promove uma transformação no local com a auto-agregação e na conversão espontânea em nanopartículas orientadas de TiO_2 na forma anatásio.

Este processo de deposição provém de um evento de nucleação seguido pelo crescimento de cristais espontâneos e a orientação e precipitação de nanopartículas de TiO_2 na espinha dorsal de titanato de base protônica. A força motriz para esta ligação é a incompatibilidade entre a pequena rede do plano (110) do substrato dos nanofios de titanato e o plano (101) dos nanocristais de TiO_2 na forma anatásio.

As distâncias d_{110} (titanato protônica) e d_{101} (TiO_2 anatásio) envolvidas são bastante semelhantes. Portanto, por causa da natureza em camadas da estrutura do titanato protônico, os tubos e fios do titanato são perfeitamente alinhados e a forma única de nanocristais do TiO_2 na forma anatásio cristalino pode formar e crescer no local da superfície protônica do titanato de nanofios. A incompatibilidade na baixa rede interfacial entre a Titânia e o Titanato poderia diminuir a barreira de energia necessária para o crescimento das nanopartículas.

Nanotubos de titanato foram preparados através de tratamento hidrotérmico dos pós comerciais de TiO_2 por Yu e colaboradores ^[94]. O padrão de DRX de nanotubos de titanato após calcinação na temperatura entre 300-600 °C

mostrou que apenas a fase anatásio foi formada. A partir do aumento da temperatura de calcinação 300-600 °C, as intensidades dos picos de anatásio foram significativamente aumentadas. Como a largura do pico (101) tornou-se mais estreita, pode assim sugerir o crescimento de cristais da forma anatásio. A 700 °C, os picos do difratograma de ambos os óxidos de titânio, anatásio e rutilo, estavam presentes nas amostras calcinadas.

Os autores alegaram que, embora a temperatura de transformação das fases anatásio-rutilo (700 °C) foi inferior ao valor obtido em outros experimentos, mas em boa concordância com aqueles que a fase rutilo do TiO₂ puro, geralmente começa a aparecer em 700 °C. Após a calcinação, onde a temperatura chegou a 800 °C, apenas a fase rutilo foi encontrada no padrão de DRX.

Para investigar a dependência da temperatura na fase de transformação e da faixa de temperatura de transformação de fase no tamanho de partícula, morfologia dos cristais e adição de aditivos, alguns experimentos foram realizados. Desta forma, com o aumento na temperatura de 700 °C, o tamanho do cristalito variou de 5,3-28,7 nm na faixa de 300-600 °C para os valores de 41,3 nm para anatásio e 62,5 nm para rutilo. Quando a temperatura estava acima de 700 °C, o tamanho do cristalito do rutilo chegou a 200 nm.

As isotermas de nitrogênio antes e após a calcinação indicaram a ocorrência de mesoporos (2-50 nm) para todas as amostras, além disso a curva de histerese para os nanotubos de titanato (< 800 °C) mostram os macroporos (> 50 nm). A distribuição dos poros depende fortemente da temperatura de calcinação e antes da calcinação dos nanotubos a distribuição exibiu um amplo tamanho de poros variando de 1,5 a 100 nm. Eles consideraram que os poros menores (< 10 nm), podem corresponder aos poros dentro dos nanotubos e o diâmetro destes poros é igual ao diâmetro interior dos nanotubos, enquanto o maior dos poros (10-100 nm) podem ser atribuídos ao potencial de agregação dos nanotubos. A 500 °C, os nanotubos menores (< 10 nm) desapareceram devido ao colapso da estrutura tubular, e em 700 °C, os picos de distribuição

dos poros não foram observados devido à formação da fase rutilo, a sinterização do cristalito TiO_2 .

O tamanho médio dos poros das amostras aumentaram de 18,1 a 31,5 nm com o aumento da temperatura de calcinação (400-600 °C), indicando que os pequenos poros no interior dos nanotubos sofrem maior estresse, provocando o seu colapso durante a calcinação, em primeiro lugar para a formação dos poros maiores. A 700 °C, houve uma consequente diminuição no volume de poros ($0,066 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), associada ao aumento no tamanho dos poros (44,8 nm), devido à fase de transição anatasio-rutilo.

Nos artigos já citados ^[91-94], não eram exclusivamente observados a ocorrência de estruturas lamelares de titanato, em resíduos de tratamentos térmicos, como ocorreu extraordinariamente aqui em temperaturas entre 600 °C e 800 °C. Na difração de raios X o material pré-cerâmico tratado termicamente a 600 °C, 700 °C e 800 °C, não havia nem um traço das fases anatasio ou rutilo ou brookita e nem uma mistura de ambos.

Por outro lado, quase todos os precursores com a composição estequiométrica e com uma estrutura lamelar e protônica como: H-NTTiO_x ^[91], $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ [24 CrTi final], $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ (\square vacância) ^[93] e ainda $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[94] ter apresentado um recurso especial após os tratamentos térmicos. Nessas estruturas, as primeiras camadas constituem dos nanotubos em uma temperatura de 30-400 °C, em seguida, convergindo para formar a fase anatasio TiO_2 hexagonal. Embora esta tendência tenha sido observada, as temperaturas de transformação dependem da calcinação e da variação na temperatura de 400 °C a 800 °C. Com isso, o precursor NTTiO_x ^[92], que resulta da conjugação da estrutura lamelar do NaTi_3O_7 produzindo exclusivamente a estrutura como em forma de túnel da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, após o tratamento térmico em temperaturas entre 250 °C e 600 °C.

Para explicar esta diferença, basta considerar que a estabilização dos nanotubos podem ser induzidos por um íon de sódio dentro da estrutura de como um túnel originado pela curvatura das camadas.

Em nosso estudo recente, a única diferença notada entre os DRX em temperaturas de 600-800 °C, foi o aumento nas intensidades dos picos da fase $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$. À luz da suposição razoável citados anteriormente ^[91], sugerindo que os íons de Na^+ pertencem à estrutura atômica das lamelas do tubo, é plausível que os íons Cr^{3+} , com a carga muito mais intensa e menor em tamanho, exercem um papel semelhante na estabilização da fase $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ lamelar.

Pelo menos, neste estudo, o efeito estabilizador atribuído aos íons Cr^{3+} não parece ser a única explicação possível, desde que observada a estabilização das estruturas lamelares.

De acordo com as referências indexadas a este estudo ^[87], a fase $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ deve ser encontrada na faixa de temperatura de 1425 °C à 1510 °C em um diagrama de fases para misturas de óxidos entre o TiO_2 e o Cr_2O_3 , no entanto, ele aparece na difração de raios X para o material pré-cerâmico de $\text{Cr}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$ tratados termicamente a 600 °C, sob a forma de picos diminuído. Apesar do fato de que, no diagrama de fases original foi atribuída ao intervalo de temperatura de 1400-1765 °C, deve encontrar um aspecto peculiar da fase $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ a temperaturas relativamente mais baixas.

Portanto, o efeito de dissolução do TiO_2 na matriz do Cr_2O_3 dando origem a uma solução sólida pode exercer o papel de limitador de esforço. O estresse é assumido como sendo causado pelo aquecimento durante o tratamento térmico. Essa redução pode ser suficiente para permitir maior estabilidade da fase $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ durante o processo de aquecimento, portanto, inibindo a conversão a outras estruturas.

O mais aguardado ou de transformação importante deve ser o que define a forma como a estrutura hexagonal do TiO_2 na fase anatásio. Na literatura, há explicações que suportam estes argumentos à luz dos já citados titanatos protônicos lamelares dispostos em um plano (110) quase perfeitamente alinhados com o plano (101) cristalino da fase anatásio^[93]. Este fato favorece a conversão para anatásio concomitantemente à redução da barreira de energia para nucleação de acordo com o alinhamento de conformação^[93].

No caso de falha de alinhamento dos planos cristalográficos com o anatásio (apenas típico no titanato protônico), sendo selecionados a partir do estresse causado por aquecimento devido à formação de uma solução sólida e estabilizada pelos íons de Cr^{3+} , como nos óxidos lamelares $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ de forma a tornar menos propenso a transformação estrutural.

Estes argumentos ajudam a explicar alguns aspectos interessantes, tais como: a ocorrência da fase E de Somiya a 1000 °C de temperatura, enquanto que seria esperado acontecer acima de 1400 °C. Além disso, uma pequena variação no tamanho do Cr_2O_3 cristalino é esperado após a formação de uma solução sólida com o TiO_2 .

Essa variação foi calculada^[94] para temperaturas de 600 °C com o valor igual a 28,7 nm; para uma temperatura de 700 °C tem uma medida de 41,3 nm e na temperatura de 800 °C este valor sobe para 200 nm, enquanto no presente estudo o maior valor observado, foi de 43 nm, correspondente a uma temperatura de 1200 °C.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÃO

É possível sintetizar um precursor cerâmico à base de titânio e cromo, via a metodologia proposta.

O material pré-cerâmico de Cr^{3+} e Ti^{4+} foi sintetizado a partir do $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com o $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ em meio reacional contendo THF / trietilortoformiato. A composição desse precursor cerâmico foi encontrado na forma de $\text{Cr}_6\text{Ti}_8\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_{68}$ pela TG, a análise elementar e o EDX. Este material foi utilizado como precursor cerâmico para a preparação dos óxidos de Cr-Ti bimetalico na faixa de temperatura de 600-1200 °C.

Em comparação ao método de sol-gel a metodologia proposta torna viável retardar a hidrólise do alcóxido de titânio.

É possível controlar a hidrólise do alcóxido de titânio, nessa metodologia de síntese de precursor cerâmico à base de titânio, visto que a reação levou algumas horas (aproximadamente 72 horas) e não ocorreu a hidrólise total do alcóxido utilizado, segundo o FTIR do precursor cerâmico sintetizado.

Favorecimento em produzir precursores cerâmicos sob a forma de nanopartículas.

A partir do precursor cerâmico obtido pela metodologia proposta é possível sintetizar materiais cerâmicos em escala nanométrica.

É possível obter óxidos bimetalicos a partir da metodologia utilizada.

A decomposição térmica do precursor pré-cerâmico a temperaturas de tratamento térmico acima de 450 °C deixa como resíduo uma mistura de óxidos a base de cromo e de titânio. Após os tratamentos térmicos à 600 °C, 700 °C e 800 °C (ambos por 13 horas e sob atmosfera de ar), apenas as fases de α -

Cr_2O_3 e $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ foram identificadas no resíduo do padrão de DRX. A solução sólida é formada por Ti em $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e constituída de espécies de pequenos cristais contendo Ti (TiO_2 ou misturado nos óxidos de Cr-Ti). Esta solubilização é razoavelmente estável e impede a conversão de estruturas lamelares $\text{Cr}_2\text{Ti}_{x-2}\text{O}_{2x-1}$ em TiO_2 (anatásio) única fase.

O resíduo da TG 1000 °C e o tratamento térmico a 1000 °C por 13 horas, em Argônio leva a formação do TiO_2 (Rutilo), bem como, a formação da fase E e do titanato $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ juntamente com a fase ainda predominante $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Após tratamento térmico a 1200 °C por 13 horas, em argônio é observada a ocorrência da fase de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, o titanato $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$ e da fase E como o principal componente.

CAPÍTULO VI

6 SUGESTÕES

Determinar a taxa de hidrólise por meio da variação do grupo -OR dos alcóxidos de titânio, via a metodologia proposta.

Co-relacionar o tempo de reação com a formação do oxocomplexo.

Observar se o material cerâmico produzido a partir do tratamento térmico do oxocomplexo possa vir a ter um tamanho de partícula ainda menor com relação ao tempo de sinterização.

Caracterizar os materiais cerâmicos com relação as suas propriedades e aplicabilidades.

Verificar a possibilidade de gerar materiais cerâmicos com apenas uma única fase.

CAPÍTULO VII

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BROWN, Theodore L.; LeMAY, H. Eugene Jr.; BURSTEN, Bruce E.. **Química, a ciência central**. 9ª Ed. Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2005.
2. HALL, Nina. **Neoquímica, a química moderna e suas aplicações**. Porto Alegre: Bookman, 2004.
3. KLABUNDE, Kenneth J.. **Nanoscale Materials in Chemistry**. New York: John Wiley and Sons, 2001.
4. EI-SHALL, M. Samy; SLACK, W.; VANN, W.; KANE, D.; HANLEY, D.. **Synthesis of Nanoscale Metal Oxide Particles Using Laser Vaporization/Condensation in a Diffusion Cloud Chamber**. J. Phys. Chem., 1994, 98(12), 3067.
5. BARATON, M. I.; EI-SHALL, M. S.. **Synthesis and Characterization of Nanoscale Metal Oxides and Carbides: II. Micro-raman and FT-IR Surface Studies of a Silicon Carbide Powder**. Nanostruct. Mater., 1995, 6, 301.
6. HUH, M. Y.; KIM, S. H.; AHN, J. P.; PARK, J. K.; KIM, B. K.. **Oxidation of Nanophase Tin Particles**. Nanostruct. Mater., 1999, 11(2), 211.
7. JANACKOVIC, Dj.; JOKANOVIC, V.; KOSTIC-GVOZDENOVIC, Lj.; USKOKOVIC, D.. **Synthesis of Mullite Nanostructured Spherical Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis**. Nanostruct. Mater., 1998, 10(3), 341.
8. KODAS, Toivo; DATYE, Abhaya; LEE, Victor; ENGLER, Edward. **Single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Particle Formation by Aerosol Decomposition**. J. Appl. Phys., 1989, 65, 2149.
9. LINDACKERS, D.; JANZEN, C.; RELLINGHAUS, B.; WASSERMANN, E. F.; ROTH, P.; **Synthesis of Al_2O_3 and SnO_2 Particles by Oxidation of Metalorganic Precursors in Premixed $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ Low Pressure Flames**. Nanostruct. Mater., 1998, 10(8), 1247.

10. SKANADAN, G.; CHEN, Y.-J.; GLUMAC, N.; KEAR, B. H.. **Synthesis of Oxide Nanoparticles in Low Pressure Flames**. *Nanostruct. Mater.*, 1999, 11(2), 149.
11. PALKAR, V. R.. **Sol-Gel Derived Nanostructured γ -Alumina Porous Spheres as an Adsorbent in Liquid Chromatography**. *Nanostruct. Mater.*, 1999, 11(3), 369.
12. BURHMAN, R. A.; GRANQVIST, C. G.. **Ultrafine Metal Particles**. *J. Appl. Phys.*, 1976, 47, 2200.
13. CHAUDHARI, P.; MATTHEWS, J. W.. **Coincidence Twist Boundaries Between Crystals of MgO Smoke**. *Appl. Phys. Lett.*, 1970, 17, 115.
14. ROUANET, A.; SOLMON, H.; PICHELIN, G.; ROUCAU, C.; SIBIEUDE, F.; MONTY, C.. **Synthesis by Vaporization-Condensation and Characterization of γ -Fe₂O₃, In₂O₃, SnO₂, ZnO and Zr_{1-x}Y_xO_{2- δ} Nanophases**. *Nanostruct. Mater.*, 1995, 6(1-4), 283.
15. SINGHAL, A.; SKANDAN, G.; WANG A.; GLUMAC, N.; KEAR, B. H.; HUNT, R. D.. **On Nanoparticle Aggregation During Vapor Phase Synthesis**. *Nanostruct. Mater.*, 1999, 11(4), 545.
16. GLUMAC, N. G.; CHEN, Y. -J.; SKANDAN, G.; KEAR, B.. **Scalable High-Rate Production of Non-Agglomerated Nanopowders in Low Pressure Flames**. *Mater. Lett.*, 1998, 34, 148.
17. LAMER, Victor K.; DINEGAR, Robert H.. **Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4847.
18. ITOH, Hidenobu; UTAMAPANYA, Suchada; STARK, Jane V.; KLABUNDE, Kenneth J.; SCHLUP, John R.. **Nanoscale Metal Oxide Particles as Chemical Reagents. Intrinsic Effects of Particle Size on Hydroxyl Content and on Reactivity and Acid/Base Properties of Ultrafine Magnesium Oxide**. *Chem. Mater.*, 1993, 5, 71.
19. GESSER, H. D.; GOSSWAMI, P. C.. **Aerogels and Related Porous Materials**. *Chem. Rev.*, 1989, 89, 765.
20. HENCH, Larry L.; WEST, Jon K.. **The Sol-Gel Process**. *Chem. Rev.*, 1990, 90, 33.

21. CHANDLER, C. D.; ROGER, C.; HAMPDEN-SMITH, M. J.. **Chemical Aspects of Solution Routes to Perovskite-Phase Mixed-Metal Oxides From Metal-Organic Precursors**. *Chem. Rev.*, 1993, 93, 1205.
22. AVNIR, David. **Organic Chemistry Within Ceramic Matrixes: Doped Sol-Gel Materials**. *Acc. Chem. Res.*, 1995, 28 (8), 328.
23. BRINKER, C. J.; FRYE, G. C.; HURD, A. J.; ASHLEY, C. S.. **Fundamentals of sol-gel dip coating**. *Thin Solid Films*, 1991, 201, 97.
24. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; GAUR, D. P.. **Metal Alkoxides**. 2nd edition. London, Academic Press, 1978.
25. GAO, L.; WANG, H. Z.; HONG, J. S.; MIYAMOTO, H.; MIYAMOTO, K.; NISHIKAWA, Y.; TORRE, S. D. D. L.. **SiC-ZrO₂(3Y)-Al₂O₃ Nanocomposites Superfast Densified by Spark Plasma Sintering**. *Nanostruct. Mater.*, 1999, 11(1), 43.
26. QIAN, Z.; SHI, J. L.. **Characterization of Pure and Doped Zirconia Nanoparticles With Infrared Transmission Spectroscopy**. *Nanostruct. Mater.*, 1998, 10(2), 235.
27. RAO, K. Rama Mohana; RAO, A. V. Prasada; KOMARNENI, S.. **Reactive PZT Precursor Powder by Coprecipitation**. *Mater. Lett.*, 1996, 1(28), 463.
28. HERRIG, Horst; HEMPELMANN, Rolf. **A Colloidal Approach to Nanometre-Sized Mixed Oxide Ceramic Powders**. *Mater. Lett.*, 1996, 27, 287.
29. WANG, J.; LEE, S. E.; NG, S. C.; GAN, L. M.. **Reduced Crystallization Temperature in a Microemulsion-Derived Zirconia Precursor**. *Mater. Lett.*, 1997, 30, 119.
30. LIM, J. K.; WANG, J.; NG, S. C.; GAN, L. M.. **Processing of Fine Hydroxyapatite Powders via an Inverse Microemulsion Route**. *Mater. Lett.*, 1996, 28, 431.
31. FANG, Jiye; WANG, John; NG, Ser-Choon; CHEW, Chwee-Har, GAN, Leong-Ming. **Ultrafine Zirconia Powders via Microemulsion Processing Route**. *Nanostruct. Mater.*, 1997, 8(4), 499.

32. PILENI, M. P.. **Reverse Micelles as Microreactors**. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 6961.
33. LI, X.; NAKATA, Y.; NAGAI, H.; SUZUKI, M.. **Synthesis and Thermal Stability of SiC-Si₃N₄ Composite Ultrafine Particles by Laser-Induced Gas-Phase Reaction**. *Nanostruct. Mater.*, 1998, 10(7), 1173.
34. ZENG, D.; HAMPDEN-SMITH, M. J.. **Room-Temperature Synthesis of Molybdenum and Tungsten Carbides, Mo₂C and W₂C, via Chemical Reduction Methods**. *Chem. Mater.*, 1992, 4 (5), 968.
35. DING, J.; TSUZUKI, T.; McCORMICK, P. G.. **Mechanochemical Synthesis of Ultrafine ZrO₂ Powder**. *Nanostruct. Mater.*, 1997, 8(1), 75.
36. DING, J.; MIAO, W. F.; McCORMICK, P. G.; STREET, R.. **Mechanochemical Synthesis of Ultrafine Fe Powder**. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67, 3804.
37. DING, J.; TSUZUKI, T.; McCORMICK, P. G.; STREET, R.. **Ultrafine Co and Ni Particles Prepared by Mechanochemical Processing**. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1996, 29, 2365.
38. DING, J.; TSUZUKI, T.; McCORMICK, P. G.. **Hematite Powders Synthesized by Mechanochemical Processing**. *Nanostruct. Mater.* 1997, 8(6), 739.
39. Turova, Nataliya Ya.; Turevskaya, Evgenia P.; Kessler, Vadim G.; Yanovskaya, Maria I.. **The Chemistry of Metal Alkoxides**. Kluwer Academic Publishers, 2002.
40. JONES, R.G.; BINDSCHADLER, E.; BLUBIE, D.; KARMAS, G.; MARTIN Jr., G A.; THIRTLE, J. R.; YEOMAN, F. A.; GILMAN, H.. **Organic Compounds of Uranium. VI. Uranium (VI) Alkoxides**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 6030.
41. JONES, R.G.; KARMAS, G.; MARTIN Jr., G A.; GILMAN, H.. **Organic Compounds of Uranium. III. Uranium (V) Ethoxide**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 4287.

42. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; SWANWICK, J. D.; WARDLAW, W.. **Structural chemistry of the alkoxides. Part IV. Normal alkoxides of silicon, titanium, and zirconium.** J. Chem. Soc., 1953, 2025.
43. TUROVA, N. Ya.; NOVOSELOVA, A. V.. **Alcohol Derivatives of the Alkali and Alkaline Earth Metals, Magnesium, and Thallium(I).** Russ. Chem. Rev., 1965, 34, 161.
44. NORMAN, Fisher; McELVAIN, S. M.. **The Acetoacetic Ester Condensation. VII. The Condensation of Various Alkyl Acetates.** J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 1768.
45. KESSLER, Vadirn G.; SEISENBAEVA, Gulaim A., SHEVELKOVE, Andrei V.; KHVORYKH, Gennady V.. **Synthesis, Crystal, Molecular and Electronic Structure of a Novel Heterobinuclear Alkoxide Cluster [(MeO)₂ReO(μ-OMe)₃MoO(OMe)₂].** J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 1779.
46. AKIYAMA, M.; CHISHOLM, M. H.; COTTON, F. A.; EXTINE, M. W.; HAITKO, D. A.; LITTLE, D.; FANWICK, P. E.. **The Tungsten-Tungsten Triple Bond. 8.¹ Dinuclear Alkoxides of Tungsten(III) and Structural Characterization of Hexaisopropoxybis(pyridine)ditungsten, the First Compound with Four-Coordinated Tungsten Atoms United by a Triple Bond.** Inorg. Chem., 1979, 18, 2266.
47. PODALL, Harold E.; DUNN, James H.; SHAPIRO, HYMIN. **Reductive Carbonylation Synthesis of Metal Carbonyls. II. Synthesis of Manganese Carbonyl and Group VI-B Metal Carbonyls by the Alkylaluminum Method¹.** J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 1325.
48. TUROVA, N. Ya.; TUREVSKAYA, E. P.; YANOVSKAYA, M. I.; YANOVSKY, A. I.; KESSLER, V. G.; TCHEBOUKOV, D. E.. **Physicochemical approach to the studies of metal alkoxides.** Polyhedron, 1998, 17, 899.
49. STARIKOVA, Z. A.; YANOVSKY, A. I.; TUREVSKAYA, E. P.; TUROVA, N. Ya.. **The structure of the crystal solvate of magnesium methoxide with methanol, Mg(OMe)₂·3.5MeOH.** Polyhedron, 1997, 16, 967.

50. MEHROTRA, Ram C.; SINGH, Anirudh. **Heterometallic alkoxides containing alkoxometallate(IV) ligands: synthesis and structural comparison.** *Polyhedron*, 1998, 17, 689.
51. MEHROTRA, R. C.; SINGH, A.; SOGANI, S.. **Homo- and Heterometallic Alkoxides of Group 1, 2, and 12 Metals.** *Chem. Soc. Rev.*, 1994, 215.
52. MEHROTRA, Ram C.; SINGH, Anirudh; TRIPATHI, Upendra M.. **Recent Advances in Alkoxo and Aryloxo Chemistry of Scandium, Yttrium, and Lanthanoids.** *Chem. Rev.*, 1981, 91, 1287.
53. CAULTON, K. G.; HUBERT-PFALZGRA, L. G.. **Synthesis, Structural Principles, and Reactivity of Heterometallic Alkoxides.** *Chem. Rev.*, 1990, 90, 969.
54. DANIELE, Stéphane; PAPIERNIK, Renée; HUBERT-PFALZGRAF, Liliane G.. **Single-Source Precursors of Lead Titanate: Synthesis, Molecular Structure and Reactivity of $Pb_2Ti_2(\mu_4-O)(\mu_3-O-i-Pr)_2(\mu-O-i-Pr)_4(O-i-Pr)_4$.** *Inorg. Chem.* 1995, 34, 628.
55. TUREVSKAYA, E. P.; BERDYEV, D. V.; TUROVA, N. Ya.; STARIKOVA, Z. A.; YANOVSKY, A. I.; STRUCHKOV, Yu. T.; BELOKON, A. I.. **Bimetallic alkoxides of aluminium-hafnium and aluminium-zirconium. X-ray structure of $Al_2Hf(OPr^i)_{10}$.** *Polyhedron*, 1997, 16, 663.
56. PONCELET, Olivier; HUBERT-PFALZGRAF, Liliane G.; DARAN, Jean-Claude; ASTIERC, R.. **Alkoxides with Polydentate Alcohols: Synthesis and Structure of $[Y(OC_2H_4OMe)_3]_{10}$, Hydrocarbon Soluble Cyclic Decamer.** *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1846.
57. PONCELET, Olivier; SARTAIN, William J.; HUBERT-PFALZGRAF, Liliane G.; FOLTING, Kirsten; CAULTON, Kenneth G.. **Chemistry of Yttrium Triisopropoxide Revisited. Characterization and Crystal Structure of $Y_5(\mu_5-O)(\mu_3-O^iPr)_4(\mu_2-O^iPr)_4(O^iPr)_5$.** *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 263.
58. TUREVSKAYA, Evgeniya P.; BELOKON, Alexander I.; STARIKOVA, Zoya A.; YANOVSKY, Alexander I.; KIRUSCHENKOV, Evgeniy N.; TUROVA, Nataliya Ya.. **Scandium alkoxides: the first mixed-ligand**

- alkoxides containing the $[M_5O(OR)_8]$ core, scandium alkoxoaluminates.** Polyhedron, 2000, 19, 705.
59. HARRIS, Michael T.; SINGHAL, Amit; LOOK, Jee L.; SMITH-KRISTENSEN, Jennifer R.; LIN, Jar S.; TOTH, Louis M.. **FTIR Spectroscopy, SAXS and Electrical Conductivity Studies of the Hydrolysis and Condensation of Zirconium and Titanium Alkoxides.** J. Sol-Gel Sci. and Technology, 1997, 8, 41.
60. BRADLEY, D. C.; GAZE, R.; WARDLAW, W.. **Structural Aspects of the Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide.** J. Chem. Soc., 1955, 3977.
61. BRADLEY, D. C.; GAZE, R.; WARDLAW, W.. **The Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide.** J. Chem. Soc., 1955, 721.
62. DAY, V. W.; EBERSPACHER, T. A.; KLEMPERER, W. G.; PARK, C. W.; ROSENBERG, F. S.. **Solution Structure Elucidation of Early-Transition-Metal Polyoxoalkoxides Using ^{17}O Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.** J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8190.
63. DAY, V. W.; EBERSPACHER, T. A.; KLEMPERER, W. G.; PARK, C. W.. **Dodecatitanates: A New Family of Stable Polyoxotitanates.** J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 8469.
64. YOLDAS, Bulent E.. **Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces.** Appl. Optics, 1980, 19, 1425.
65. KAMIYA, Kanichi; TANIMOTO, Kenji; YOKO, Toshinobu. **Preparation of TiO_2 fibres by hydrolysis and polycondensation of $Ti(O-i-C_3H_7)_4$.** J. Mater. Sci. Letters, 1986, 5, 402.
66. KALLALA, M.; SANCHEZ, C.; CABANE, B.. **Structures of inorganic polymers in sol-gel processes based on titanium oxide.** Physical Review E, 1993, 48, 3692.
67. BARRINGER, Eric A.; BOWEN, H. Kent. **High-Purity, Monodisperse TiO_2 Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. 1. Synthesis and Physical Properties.** Langmuir, 1, 1985, 414.
68. LaMER, Victor K.; DINEGAR, Robert H.. **Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols.** J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 4847.

69. JEAN, J. H.; RING, T. A.. **Nucleation and Growth of Monosized TiO₂ Powders from Alcohol Solution.** Langmuir, 1986, 2, 251.
70. EDELSON, L. H.; GLAESER, A. M.. **Role of particle substructure in the sintering of monosized titania.** J. Am. Ceram. Soc., 1988, 71, 225.
71. CANNON, Roderick D.; STILLMAN, Jennifer S.. **Kinetics of Dissociation of the Chromium(II) Acetate Dimer.** Inorg. Chem., 1975, 14, 2207.
72. CANNON, Roderick D.; STILLMAN, Jennifer S.. **Kinetics of Chromium(III)-Chromium(II) Electron Transfer and Equilibria in the Chromium(II)-Acetate System.** Inorg. Chem., 1975, 14, 2202.
73. MERBACH, A.; PITTELOUD, M.N.; JACCARD, P.. **Composés d'addition des chlorures de terres rares avec le méthanol, l'éthanol et le propanol-2. Préparations, solubilités et réactions de transsolvation.** Helv. Chim. Acta, 1972, 55, 44.
74. VENEZIA, A. M.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M.. **Structural Changes of Titanium Oxide Induced by Chromium Addition as Determined by an X-Ray Diffraction Study.** J. Solid State Chem., 1995, 114, 364.
75. TUROVA, N. Ya., TUREVSKAYA, E. P., KESSLER, V. G., YANOVSKAYA, M. I., **Oxoalkoxides – True Precursors of Complex Oxides.** J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994, 2, 17.
76. BRADLEY, D. C.; CHUDZINSKA, H.; FRIGO, D. M.; HAMMOND, M. E.; HURSTHOUSE, M. B.; MAZID, M. A.. **Pentanuclear oxoalkoxide clusters of scandium, yttrium, indium and ytterbium, X-ray crystal structures of [M₅(μ₅-O)(μ₃-OPrⁱ)₄(μ₂-OPrⁱ)₄(OPrⁱ)₅] (M = In, Yb).** Polyhedron, 1990, 9, 719.
77. MAZALI, I. O.; ALVES, O. L.. **Characterization of nanosized TiO₂ synthesized inside a porous glass–ceramic monolith by metallo-organic decomposition process.** J. Phys. Chem. Solids 2005, 66, 37.
78. ROGINSKAYA, Yu. E.; MOROZOVA, O. V.; LOUBNIN, E. N.; POPOV, A. V.; ULITINA, Yu. I.; ZHUROV, V. V.; IVANOV, S. A.; TRASATTI, S.. **X-ray diffraction, transmission electron microscopy and X-ray**

- photoelectron spectroscopic characterization of IrO₂ + Ta₂O₅ films.** J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1993, 89, 1707.
79. **ROGINSKAYA, Yu. E.; MOROZOVA, O. V.. The role of hydrated oxides in formation and structure of DSA-type oxide electrocatalysts.** Electrochim. Acta, 1995, 40, 817.
80. **MACHADO; L.C.; MORIGAKI, M. K.; MARINS, A. A. L.; MURI, E. J. B.; FREITAS, J. C. C.. Oxochloroalkoxide of the Cerium (IV) and Titanium (IV) as Oxides Precursor.** Quim. Nova, 2002, 25, 897.
81. **CARUSO, J.; HAMPDEN-SMITH, M. J.. Ester Elimination: A General Solvent Dependent Non-Hydrolytic Route to Metal and Mixed-Metal Oxides.** J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997, 8, 35.
82. **McBRIDE, S. P.; BRYDSON, R. M. D.; Microstructural investigations of the chromia-titania system.** Inst. Phys. Conf. Ser. 2001, 168, 409.
83. **JAYARAMAN, V.; GNANASEKAR, K. I. E.; PRABHU, E.; GNANASEKARAN, T.; PERIASWAMI, G.. Preparation and characterisation of Cr_{2-x}Ti_xO_{3+δ} and its sensor properties.** Sens. Actuators B, 1999, 55, 175.
84. JCPDS Card No. 38-1479, Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1996).
85. JCPDS Card No. 35-0098, Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1996).
86. JCPDS Card No. 21-1276, Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1996).
87. **SOMIYA, S.; HIRANO, S.; KAMIYA, S.. Phase relations of the Cr₂O₃---TiO₂ system.** J. Solid State Chem., 1978, 25, 273.
88. JCPDS Card No. 30-0417, Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1996).
89. JCPDS Card No. 30-0418, Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1996).
90. JCPDS Card No. 35-0100, Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1996).

91. FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L.. **Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes.** J. Braz. Chem. Soc., 2006, 17, 393.
92. YU, Huogen; YU, Jiaguo; CHENG, Bei; ZHOU, Minghua. **Effects of hydrothermal post-treatment on microstructures and morphology of titanate nanoribbons.** J. Solid State Chem., 2006, 179, 349.
93. MAO, Yuanbing; WONG, Stanislaus S.. **Size- and Shape-Dependent Transformation of Nanosized Titanate into Analogous Anatase Titania Nanostructures.** J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 8217.
94. YU, Jiaguo; YU, Huogen; CHENG, Bei; TRAPALIS, C.. **Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes.** J. Mol. Catal. A, 2006, 249, 135.