

Joana Sofia Galhardo Meneses

Estudo do efeito das condições da etapa de  
catálise básica nas propriedades dos aerogéis  
obtidos a partir do precursor  
metiltrimetoxisilano (MTMS)

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química  
da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Fotografia da capa: Imagem de SEM do xerogel derivado de MTMS sintetizado com adição da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  com 13.2 M (ampliação x10000).



**Joana Sofia Galhardo Meneses**

**Estudo do efeito das condições da etapa de  
catálise básica nas propriedades dos aerogéis  
obtidos a partir do precursor  
metiltrimetoxisilano (MTMS)**

**Departamento de Engenharia Química**

Dissertação de Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química,  
orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pelo Professor  
Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal e apresentada ao Departamento  
de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade  
de Coimbra

**Supervisor (es):**

Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães

Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal

Coimbra 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



## **AGRADECIMENTOS**

Durante estes últimos seis meses realizei um trabalho para o qual foi necessário muito estudo, motivação, trabalho, muita paciência e sem dúvida muita persistência. Apesar de ser um trabalho individual, a sua realização teria sido impossível sem a disponibilidade e amizade de muitas pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para que este se realizasse da melhor maneira possível. Deste modo seria impensável não dedicar um espaço, que, apesar de pequeno, representa a minha gratidão a todos aqueles que me ajudaram.

Em primeiro lugar agradeço aos meus Pais por todo o amor, apoio incondicional, motivação, paciência, compreensão e por todos os esforços necessários que me permitiram chegar até aqui. Um muito obrigado por todos os valores e princípios que me ensinaram e por acreditarem sempre em mim.

Agradeço à Professora Doutora Luísa Durães por toda a orientação, dedicação, motivação, disponibilidade, paciência e apoio prestado ao longo de todo o semestre bem como ao longo de todo o curso.

Ao Doutor António Portugal pela disponibilidade e conhecimento transmitido ao longo deste trabalho.

Um agradecimento especial à Telma Matias por todo o apoio, disponibilidade, auxílio e dedicação, mas principalmente pela verdadeira amizade ganha ao longo destes meses.

À Ana Maia, um muito obrigado por toda a motivação, ajuda e amizade cedida ao longo destes meses.

Ao Tiago, por toda a paciência, apoio e compreensão em todos os momentos.

Aos meus amigos, de curso ou fora dele, que sempre me apoiaram, motivaram e me compreenderam mesmo nos momentos em que não consegui estar tão presente. Em especial à Patrícia por ter sempre uma palavra de amizade e incentivo, à Clara por todas as conversas de apoio e à Mónica por estar sempre disponível para me ouvir e compreender.

A todos um sincero e enorme obrigado, pois sem vocês este trabalho não teria sido a mesma coisa!





## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de alterações na etapa de catálise básica nas propriedades finais dos xerogéis e aerogéis à base de sílica sintetizados com o precursor metiltrimetoxisilano (MTMS). Assim, utilizaram-se diferentes catalisadores, nomeadamente o  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o  $\text{NH}_4\text{F}$  e a ureia, bem como diferentes concentrações de catalisador no caso do sistema com propriedades mais promissoras.

Estes xerogéis/aerogéis foram sintetizados através da tecnologia sol-gel, em duas etapas consecutivas: ocorrência de hidrólise com catálise ácida seguida de condensação com pH preferencialmente básico. Os géis obtidos foram sujeitos a envelhecimento durante dois dias e, após esse período, foram secos à pressão ambiente ou sob condições supercríticas de modo a obter xerogéis ou aerogéis, respetivamente.

Neste estudo, mantendo sempre o mesmo precursor, o MTMS, alteraram-se então as condições da etapa de catálise básica, mas sempre que possível manteve-se o volume de catalisador constante e igual a 3.1 mL.

Os xerogéis/aerogéis obtidos com os diferentes catalisadores foram submetidos a técnicas de caracterização de modo a poder comparar a sua microestrutura e propriedades isolantes. Relativamente aos xerogéis/aerogéis sintetizados com o  $\text{NH}_4\text{OH}$ , verificou-se que são materiais monolíticos e altamente hidrofóbicos (ângulo de contacto  $> 140^\circ$ ), apresentam massas volúmicas *bulk* entre 75 e 90  $\text{kg m}^{-3}$ , no caso dos xerogéis, e na ordem dos 50  $\text{kg m}^{-3}$  para os aerogéis. Possuem, portanto, elevada porosidade ( $\approx 95\%$ ), elevada área de superfície específica (250 a 370  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) e a sua condutividade térmica é muito baixa ( $k \approx 0.040 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Os materiais sintetizados com adição de ureia, apesar de serem também altamente hidrofóbicos (ângulo de contacto  $> 140^\circ$ ) e monolíticos, apresentam valores elevados de massa volúmica *bulk* ( $> 200 \text{ kg m}^{-3}$ ), logo porosidade muito inferior aos anteriores ( $\approx 80\%$ ). São então materiais com valores de condutividade térmica mais elevados (0.064  $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  para xerogéis e 0.085  $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  para aerogéis), o que revela uma capacidade de isolamento menor. De realçar ainda que os materiais sintetizados com ureia apresentam-se rígidos, enquanto os obtidos com  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentam elevada flexibilidade. O uso do sal  $\text{NH}_4\text{F}$  não permitiu obter materiais monolíticos, resultando neste caso um precipitado, o que implicou que não fossem caracterizados tão exaustivamente como os restantes.

Em conclusão, devido a serem materiais com uma estrutura muito porosa, de baixa densidade e condutividade térmica, hidrofóbicos, flexíveis e com elevada área de superfície, os aerogéis

sintetizados com adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para maiores valores de concentração da base (10 e 13.2 M) mostraram-se os mais promissores para aplicações de isolamento térmico.

## ABSTRACT

The goal of this work was to study the effect of modifications of the basic catalysis stage on the final properties of the silica based xerogels and aerogels synthesised with methyltrimethoxysilane precursor (MTMS). Thus, different catalysts were used, namely  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  and urea, as well as different concentrations of catalyst in the case of the system with the most promising properties.

These xerogels/aerogels were synthesised by sol-gel technology, in two consecutive stages: hydrolysis with acid catalysis followed by condensation at preferably basic pH. The gels obtained were subjected to aging during two days and, after that period, they were dried at ambient pressure or under supercritical conditions so as to obtain xerogels or aerogels, respectively. In this study, maintaining always the same precursor, MTMS, the conditions of the basic catalysis stage were altered, but whenever possible the volume of the catalyst was kept constant and equal to 3.1 mL.

The xerogels/aerogels obtained with different catalysts were submitted to characterization techniques in order to be able to compare their microstructure and insulating properties. Regarding the xerogels/aerogels synthesised with  $\text{NH}_4\text{OH}$ , they showed to be monolithic materials and highly hydrophobic (contact angle  $> 140^\circ$ ), they exhibit bulk density between 75 and 90  $\text{kg m}^{-3}$ , in the case of xerogels, and around 50  $\text{kg m}^{-3}$  for aerogels. Therefore, they have a high degree of porosity ( $\approx 95\%$ ), high specific surface area (250 a 370  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) and very low thermal conductivity ( $k \approx 0.040 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). The materials synthesised with the addition of urea, despite also being highly hydrophobic (contact angle  $> 140^\circ$ ) and monolithic, presented high values of bulk density ( $>200 \text{ kg m}^{-3}$ ), thus their porosity degree was much lower than the previous samples (80%). Therefore, these materials have higher values of thermal conductivity (0.064  $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  for xerogels and 0.085  $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  for aerogels) which reveals a lower insulation capability. It is worth pointing out that the materials synthesised with urea showed to be stiff, while the ones obtained with  $\text{NH}_4\text{OH}$  exhibited high flexibility. The use of the salt  $\text{NH}_4\text{F}$  did not allow to obtain monolithic materials, resulting in a precipitate, which justified that these samples were not as exhaustively characterized as the others.

In conclusion, due to being materials with a highly porous structure, low density and thermal conductivity, hydrophobic, flexible and with high specific surface area, the aerogels synthesised with the addition of  $\text{NH}_4\text{OH}$  for higher values of base concentration (10 and 13.2 M) showed to be the most promising materials for thermal insulation applications.



## CONTEÚDO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO .....	iii
ABSTRACT.....	v
CONTEÚDO.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS .....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ACRÓNIMOS.....	xiii
NOMENCLATURA .....	xv
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Objetivo e Motivação.....	1
1.2. Estrutura da dissertação.....	2
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	3
2.1. Conceitos básicos.....	3
2.2. Tecnologia sol-gel.....	5
2.2.1. Conceitos básicos da tecnologia sol-gel.....	5
2.2.2. Etapas da tecnologia sol-gel.....	6
2.2.3. Vantagens e desvantagens da tecnologia sol-gel.....	14
2.3. Propriedades dos xerogéis e aerogéis à base de sílica.....	15
2.4. Aplicações.....	16
3. ESTADO DA ARTE.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
4.1. Procedimentos Experimentais de síntese de xerogéis e aerogéis à base de sílica por tecnologia sol-gel.....	23
4.1.1. Procedimento experimental 1 (Procedimento com $\text{NH}_4\text{OH}$ ) .....	23
4.1.2. Procedimento experimental 2 (Procedimento com ureia) .....	25
4.1.3. Procedimento experimental 3 (Procedimento de $\text{NH}_4\text{F}$ ).....	27
4.2. Técnicas de Caracterização dos Materiais .....	27
4.2.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR.....	28

4.2.2.	Análise elemental .....	28
4.2.3.	Medição do ângulo de contacto .....	29
4.2.4.	Medida da Massa Volúmica <i>Bulk</i> .....	30
4.2.5.	Picnometria de Hélio .....	30
4.2.6.	Adsorção gasosa de azoto - ASAP .....	31
4.2.7.	Microscopia Eletrónica de Varrimento - SEM .....	33
4.2.8.	Condutividade Térmica .....	34
5.	Resultados e Discussão.....	35
5.1.	Estudos da preparação dos xerogéis/aerogéis.....	35
5.2.	Evolução do pH.....	39
5.3.	Tempo de gelificação.....	43
5.4.	Massa volúmica <i>bulk</i> .....	44
5.5.	Estrutura química dos materiais .....	46
5.5.1.	FTIR .....	46
5.5.2.	Ângulo de Contacto .....	51
5.5.3.	Análise Elemental.....	52
5.6.	Caraterização da microestrutura dos materiais .....	55
5.6.1.	Picnometria de Hélio .....	55
5.6.2.	SEM.....	56
5.6.3.	ASAP.....	61
5.7.	Condutividade Térmica .....	65
6.	CONCLUSÃO.....	67
7.	BIBLIOGRAFIA.....	71
	ANEXO I - Tempos de gelificação das amostras.....	77
	ANEXO II – Indexação das frequências de vibração de FTIR .....	79
	ANEXO III – Estimativa da % mássica de Si, C, H e O nos aerogéis e xerogéis .....	85
	ANEXO IV – Isotérmicas de adsorção-dessorção.....	87

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Artigos da literatura com procedimentos experimentais de interesse para o presente trabalho, apresentando sínteses de géis a partir de MTMS. ....	18
Tabela 4.1 – Condições usadas na secagem supercrítica com CO <sub>2</sub> .....	24
Tabela 4.2 - Procedimentos testados para síntese com ureia.....	26
Tabela 5.1 - Amostras selecionadas para caracterização.....	39
Tabela 5.2 - Valores de pH, antes e depois da adição de ureia. ....	42
Tabela 5.3 - Tempos de gelificação medidos para cada amostra. ....	43
Tabela 5.4 - Massas volúmicas médias ( <i>bulk</i> ) de cada amostra de xerogel. ....	44
Tabela 5.5 - Massas volúmicas médias ( <i>bulk</i> ) de cada amostra de aerogel.....	45
Tabela 5.6 - Comparação das condições de operação da secagem supercrítica deste trabalho e de Kanamori (Kanamori <i>et al.</i> , 2011).....	45
Tabela 5.7 - Ângulos de contacto com água para cada amostra de xerogel preparada com o precursor MTMS e várias condições de síntese. ....	51
Tabela 5.8 - Ângulos de contacto com água para cada amostra de aerogel preparada com o precursor MTMS e várias condições de síntese. ....	52
Tabela 5.9 - Percentagens mássicas experimentais obtidas para as amostras de xerogel e aerogel preparadas com NH <sub>4</sub> OH, ureia e NH <sub>4</sub> F. ....	53
Tabela 5.10 - Percentagens mássicas teóricas obtidas para as amostras de xerogel/aerogel derivados de MTMS. ....	54
Tabela 5.11 - Massas volúmicas <i>bulk</i> , massas volúmicas do esqueleto e respetivas porosidades dos materiais analisados. ....	55
Tabela 5.12 – Área de superfície específica dos diferentes materiais analisados. ....	62
Tabela 5.13 – Tamanho e volume dos poros para os diferentes materiais analisados. ....	63
Tabela 5.14 - Valores de condutividade térmica obtidos para cada amostra. ....	65





## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estruturas químicas: a. TMOS, b. TEOS, c. MTMS. ....	4
Figura 2.2 - Esquema geral das reações do processo sol-gel (Adaptado da <i>web, Science &amp; Technology</i> , 08-06-2014). ....	6
Figura 2.3 – Etapas da tecnologia sol-gel. ....	7
Figura 2.4 - Reação de hidrólise para o precursor MTMS (Bhagat <i>et al.</i> , 2007). ....	8
Figura 2.5 - Reação de condensação para o precursor MTMS (Bhagat <i>et al.</i> , 2007). ....	8
Figura 2.6 - Rede sólida do gel formado com trialcóxissilanos $R = CH_3$ para o precursor MTMS, (Ochoa <i>et al.</i> , 2012). ....	9
Figura 2.7 - Tipos de secagem do gel. ....	10
Figura 2.8 - Esquema geral do processo sol-gel e possíveis tipos de produtos. ....	15
Figura 4.1 - Estruturas químicas dos catalisadores utilizados: a) $NH_4OH$ , b) ureia, c) $NH_4F$ . ....	23
Figura 4.2 - Esquema ilustrativo do procedimento experimental 1. ....	25
Figura 4.3 - Adsorção das moléculas de gás à superfície de um sólido. Representação da formação da monocamada e multicamada. ....	31
Figura 4.4 - Tipos de isotérmicas de adsorção (adaptado de Karnaukhov, 1999). ....	32
Figura 5.1 - Exemplos de xerogéis preparados para concentrações de solução básica de 4, 7, 10 e 13.2 M em $NH_4OH$ . ....	35
Figura 5.2 - Exemplos de algumas amostras de ureia preparadas através de diversas alterações no sistema químico. ....	37
Figura 5.3 - Amostra obtida com utilização do surfactante F127, para as condições do artigo (Kanamori <i>et al.</i> , 2011). ....	37
Figura 5.4 - Aspeto de um xerogel de ureia. ....	38
Figura 5.5 - Amostras obtidas para 4 M de $NH_4F$ e para 10 M de $NH_4F$ , após secagem. ....	38
Figura 5.6 - Evolução do pH ao longo do tempo para concentrações de 4, 7, 10 e 13.2 M de solução de $NH_4OH$ . ....	40
Figura 5.7 - Registo do pH no minuto inicial da adição de $NH_4OH$ , para as concentrações de base estudadas. ....	41
Figura 5.8 - Evolução de pH para amostras obtidas com $NH_4F$ (10 M). Comparação com o sistema de referência. ....	41
Figura 5.9 - Estrutura química dos géis obtidos com o precursor MTMS. ....	46
Figura 5.10 – Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier obtidos para os xerogéis preparados com $NH_4OH$ a diferentes concentrações. ....	47

Figura 5.11 – Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier obtidos para os aerogéis preparados com $\text{NH}_4\text{OH}$ a diferentes concentrações.....	48
Figura 5.12 – Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier obtidos para o precipitado resultante da síntese com $\text{NH}_4\text{F}$ .....	49
Figura 5.13 - Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier obtidos para o xerogel preparado com ureia. Comparação com o xerogel preparado com $\text{NH}_4\text{OH}$ (10 M).....	49
Figura 5.14 – Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier obtidos para o aerogel preparado com ureia. Comparação com o xerogel preparado com $\text{NH}_4\text{OH}$ (10 M).....	50
Figura 5.15 - Imagens de SEM para amostras de xerogel: A e B) $\text{NH}_4\text{OH}$ – 4 M, ampliação 500x e 5000x, respetivamente. C e D) $\text{NH}_4\text{OH}$ – 10 M, ampliação 500x e 5000x. E e F) $\text{NH}_4\text{OH}$ - 13.2 M ampliação 500x e 5000x.....	57
Figura 5.16 - Imagens de SEM para amostras de xerogel preparado com ureia: A) ampliação 500x; B) ampliação 5000x.....	58
Figura 5.17 - Imagens de SEM para amostras de xerogel de $\text{NH}_4\text{F}$ , A) ampliação 500x e B) ampliação 5000x.....	59
Figura 5.18 - Imagens de SEM para amostras de aerogel: A e B) $\text{NH}_4\text{OH}$ – 4 M, ampliação 500x e 5000x, respetivamente; C e D) $\text{NH}_4\text{OH}$ – 10 M, ampliação 500x e 5000x; E e F) $\text{NH}_4\text{OH}$ - 13.2 M, ampliação 500x e 5000x.....	59
Figura 5.19 - Imagens de SEM para amostras de aerogel de ureia, A) ampliação 500x e B) ampliação 5000x.....	61
Figura 5.20 – Distribuição de tamanho de poros para os xerogéis obtidos com a base $\text{NH}_4\text{OH}$ .....	64
Figura 5.21 - Distribuição de tamanho de poros para os aerogéis obtidos com a base $\text{NH}_4\text{OH}$ .....	64

## ACRÓNIMOS

<b>AE</b>	Aerogel
<b>APD</b>	Secagem a pressão ambiente ( <i>Ambient Pressure Drying</i> )
<b>ASAP</b>	Área de superfície específica e tamanho de poros ( <i>Accelerated Surface Area and Porosimetry</i> )
<b>FTIR</b>	Espectroscopia Infravermelha com transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
<b>HTSCD</b>	Secagem supercrítica a alta temperatura ( <i>High Temperature Supercritical Drying</i> )
<b>LTSCD</b>	Secagem supercrítica a baixa temperatura ( <i>Low Temperature Supercritical Drying</i> )
<b>MTMS</b>	Metiltrimetoxisilano
<b>SCD</b>	Secagem em condições supercríticas ( <i>Supercritical Drying</i> )
<b>SEM</b>	Microscopia Eletrônica de Varrimento ( <i>Scanning Electron Microscope</i> )
<b>SFD</b>	Secagem por fluídos supercríticos ( <i>Supercritical Fluids Drying</i> )
<b>SFE</b>	Extração com fluídos supercríticos ( <i>Supercritical Fluids Extraction with CO<sub>2</sub></i> )
<b>TCD</b>	Condutor de condutividade térmica
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato
<b>TMOS</b>	Tetrametilortosilicato
<b>XE</b>	Xerogel



## NOMENCLATURA

$k$	Condutividade térmica	$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\rho$	Massa volúmica	$\text{kg m}^{-3}$
$\theta$	Ângulo de contacto	°



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Objetivo e Motivação

O trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação tem como objetivo o estudo do efeito das condições da etapa de catálise básica nas propriedades dos xerogéis/aerogéis obtidos a partir do precursor metiltrimetoxisilano (MTMS).

Os aerogéis e xerogéis à base de sílica derivados de MTMS são muitas vezes produzidos por tecnologia sol-gel através de duas etapas catalisadas em separado - a catálise ácida, etapa onde ocorre a reação de hidrólise, e a catálise básica onde ocorre a reação de condensação, havendo a possibilidade de alterar/controlar em separado estas reações. Deste modo, o foco principal do trabalho baseia-se no estudo de possíveis modificações que poderão ocorrer, tanto a nível estrutural como químico, nos aerogéis e xerogéis, quando sujeitos a alterações na etapa de catálise básica.

Os materiais nanoestruturados apresentam características muito apelativas para uma extensa gama de possíveis aplicações. Tal deve-se ao facto dos aerogéis e xerogéis à base de sílica apresentarem propriedades físicas bastante interessantes, tais como: baixa condutividade térmica, baixa densidade da rede tridimensional e elevada área de superfície, entre outros. São materiais porosos, e dependendo do precursor utilizado, certas características podem ser melhoradas. No caso dos aerogéis e xerogéis à base de sílica utilizando o precursor MTMS, estes apresentam uma boa flexibilidade e são bastante hidrofóbicos (Ochoa *et al.*, 2012). Adicionalmente, a sua elevada porosidade e extremamente baixa massa volúmica fazem destes aerogéis excelentes candidatos para fins de isolamento térmico, quer no Espaço quer a nível de estruturas terrestres. Aliás, de referir que o isolamento térmico é a aplicação mais estudada e promissora para este tipo de materiais.

Sendo a etapa de catálise básica uma etapa bastante importante para a síntese destes materiais, a principal motivação deste trabalho relaciona-se com o estudo de possíveis alterações nesta etapa de modo a conhecer novas possibilidades, bem como tentar melhorar algumas propriedades destes materiais. A primeira etapa, a hidrólise, é a etapa mais estudada devido às reações de condensação, que começam a ocorrer antes das reações de hidrólise terminarem, o que torna o mecanismo muito complexo existindo muitas reações a ocorrer em simultâneo (Alfaya e Kubota, 2002). Relativamente à segunda etapa, a condensação, existe um menor avanço nos estudos, o que torna bastante interessante a análise mais aprofundada do efeito

## 1. Introdução

desta etapa de catálise básica nas propriedades finais dos materiais obtidos (Brinker *et al.*, 1990).

Assim, o principal objetivo deste trabalho baseia-se no estudo do efeito da catálise básica na síntese de xerogéis e aerogéis à base de sílica derivados de MTMS, sendo, deste modo, necessária a realização de diferentes procedimentos experimentais. Para um estudo mais aprofundado desta etapa foram então praticadas várias alterações. Relativamente à base mais comumente utilizada ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) foram estudados os efeitos para diferentes concentrações (4, 7, 10 e 13.2 M). Outra alteração feita ao longo do trabalho consistiu em substituir a base  $\text{NH}_4\text{OH}$  por ureia. A conversão de proporções encontradas na literatura referentes à ureia para o procedimento com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e vice-versa, a modificação de concentrações de precursor e dos catalisadores ácido e básico foram algumas das modificações testadas.

Este estudo foi o que exigiu maiores alterações, por ser necessário recorrer a uma mudança significativa dos compostos, uma vez que este sistema apresenta características muito diferentes do utilizado normalmente e resultados bastante díspares. Outro catalisador analisado foi o sal  $\text{NH}_4\text{F}$ , em que foi estudado o seu efeito para as várias concentrações e condições da base  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Todas estas combinações foram efetuadas com o intuito de obter um conhecimento mais alargado do efeito da etapa básica no processo de síntese bem como nas propriedades dos aerogéis e xerogéis à base de sílica utilizando o precursor MTMS (Rao *et al.*, 2006).

### 1.2. Estrutura da dissertação

O trabalho apresentado divide-se em seis capítulos distintos, com o objetivo de possibilitar uma melhor compreensão do estudo realizado. No Capítulo 1, descreve-se a motivação e os objetivos do trabalho. No Capítulo 2 é descrita a tecnologia utilizada para a sínteses dos xerogéis e aerogéis à base de sílica, bem como as principais propriedades e aplicações destes materiais. O capítulo seguinte, Capítulo 3, refere-se à pesquisa bibliográfica realizada no âmbito do tema estudado. Os procedimentos experimentais adotados bem como as técnicas de caracterização utilizadas são abordados no Capítulo 4.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos relativamente à caracterização dos materiais e a sua discussão. No Capítulo 6 apresenta-se as conclusões.



## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo irão ser abordados os conceitos básicos para uma melhor compreensão da matéria em estudo, a descrição da tecnologia usada – tecnologia sol-gel, as suas vantagens e desvantagens bem como as propriedades e aplicações dos materiais estudados.

### 2.1. Conceitos básicos

Desde de sempre que “o saber não ocupa lugar” e a necessidade de estudar, pensar mais além, descobrir estratégias para resolver um problema de uma determinada época, arranjar soluções que sejam usadas durante décadas, foi uma realidade para toda a Humanidade. O avanço tecnológico é um dos grandes interesses mundiais e são feitos, desde há muito, esforços para que haja um melhoramento contínuo, sendo necessário descobrir tecnologias que apresentem uma possibilidade de seguir de forma fiável essa evolução, estudando todos os possíveis caminhos.

Na década de 1960, surgiu um novo conceito que neste momento é considerado um fenómeno tecnológico global devido a toda a investigação que decorre em torno do mesmo, a nanotecnologia. A nanotecnologia é multidisciplinar e tem vindo a ser uma área que atrai grande interesse apresentando um crescente desenvolvimento para vastas aplicações numa extensa gama de possíveis áreas (Eugénio *et al.*, 2010; Herbst, 2004). Como é uma área que tem como principal objetivo o estudo de materiais à escala nanométrica e o seu controlo ao nível molecular e atómico, encontra aplicação em áreas como a medicina, ótica, mecânica, farmacêutica, biológica entre outras. Com todos estes avanços tecnológicos, é cada vez mais fundamental sintetizar materiais que apresentem propriedades notórias para que sejam capazes de responder às necessidades atuais da Humanidade. Os materiais nanométricos têm vindo assim a atingir níveis de investigação nunca antes conseguidos com outros tipos de materiais (Benvenuti *et al.*, 2009).

Ao longo deste trabalho, os materiais sólidos nanoestruturados que vão ser abordados são obtidos por tecnologia sol-gel. Esta tecnologia é uma tecnologia bastante vantajosa, apresentando um procedimento simples e permitindo obter materiais interessantes. Basicamente este processo consiste na transição de um sistema sol para um sistema gel, isto é, existe a formação de partículas de tamanho coloidal dispersas num líquido (sol) que, quando se começam a ligar, formam uma rede sólida tridimensional (gel). Este método de síntese é composto por várias etapas: síntese do gel, envelhecimento e secagem (Ferdeman, 2004;

## 2. Fundamentos Teóricos

Alfaya e Kubota, 2002). Dependendo do tipo de secagem a que o gel é submetido, vão ser originados produtos finais diferentes em termos de estrutura porosa/integridade, tendo estes diferentes designações. Assim, quando a rede tridimensional é sujeita a uma secagem à pressão ambiente, secagem essa designada por APD (*Ambient Pressure Drying*), o material sólido nanoestruturado obtido é denominado xerogel. Por sua vez, quando a secagem do gel é feita sob condições supercríticas, SCD (*Supercritical Drying*), o produto sólido nanoestruturado final é designado de aerogel e por fim, quando a secagem é realizada por liofilização, o material sólido nanoestruturado obtido é designado por criogel (Brinker *et al.*, 1990).

Para a síntese de produtos por tecnologia sol-gel é muito importante a escolha dos precursores, pois o uso de diferentes precursores implica propriedades finais diferentes do produto. Os precursores mais utilizados na tecnologia sol-gel são: o tetrametilortosilicato (TMOS) que possui quatro grupos metóxido que podem ser hidrolisados, produzindo grupos hidroxilo que permitem a condensação mas que permanecem em parte na estrutura e, dão origem a géis hidrofílicos; o tetraetilortosilicato (TEOS) apresenta um comportamento semelhante ao TMOS e os quatro grupos etóxido vão sofrer hidrólise e ser transformados em grupos hidroxilo originando também géis hidrofílicos. No caso do precursor metiltrimetoxisilano (MTMS), os produtos finais obtidos são hidrofóbicos e mais flexíveis (Ochoa *et al.*, 2012; Bhagat *et al.*, 2007). Isto ocorre porque, ao contrário do TMOS e do TEOS, o MTMS apresenta apenas três grupos metóxido que podem sofrer hidrólise, ficando no interior da rede um grupo metilo, por cada Si, que não hidrolisa, formando deste modo uma rede mais desorganizada e hidrofóbica. As estruturas químicas dos três precursores referidos podem ser observadas na Figura 2.1. Dependendo do precursor usado na síntese dos materiais, as propriedades finais destes e as suas futuras aplicações variam, tornando o processo sol-gel muito versátil, em particular no caso dos sistemas à base de sílica.

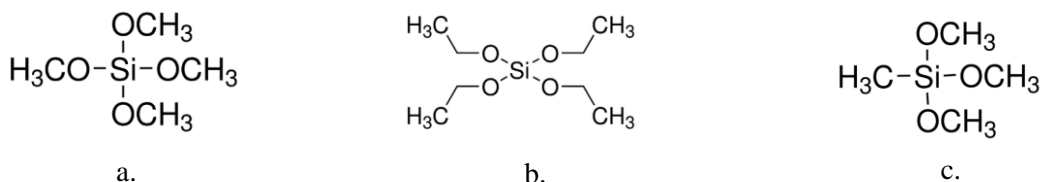


Figura 2.1 - Estruturas químicas: a. TMOS, b. TEOS, c. MTMS.

## 2.2. Tecnologia sol-gel

Os materiais abordados neste trabalho são obtidos através da tecnologia sol-gel. Esta tecnologia já é usada há bastante tempo mas começou recentemente a ter um maior reconhecimento científico devido às fascinantes propriedades que é possível os materiais alcançarem quando sintetizados através de sol-gel. De um modo sucinto, sol-gel é uma técnica química em que é realizada uma síntese, a partir de uma solução, que se transforma numa suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas num líquido, o sol, e que posteriormente leva à formação de uma rede sólida tridimensional, o gel (Ferdeman, 2004; Alfaya e Kubota, 2002; Brinker *et al.*, 1990). Sempre que ocorre a transição de um sistema sol para um sistema gel, estamos perante um processo sol-gel.

### 2.2.1. Conceitos básicos da tecnologia sol-gel

Para que seja possível um maior entendimento da tecnologia sol-gel é fundamental entender cada um dos termos que se encontram associados a esta tecnologia. É inevitável falar de sol, gel, aerogéis, xerogéis, reações de hidrólise e de condensação, entre outros. Nesta secção vão ser definidos os conceitos referentes a esta tecnologia.

Como já foi referido, a tecnologia sol-gel baseia-se na transição de um sistema sol para um sistema gel. Assim, o termo sol representa uma dispersão de partículas de tamanho coloidal (entre 1 e 100 nm) num líquido. Relativamente ao gel, pode ser definido pela ligação das partículas coloidais que vão formar um sistema (rede tridimensional) que imobiliza a fase líquida da suspensão nos seus interstícios (Alfaya e Kubota, 2002; Benvenuti *et al.*, 2009). Deste modo, a rede tridimensional vai apresentar duas fases distintas: a fase sólida (matriz) e a fase líquida (solvente) que vai ficar imobilizada na matriz.

O processo sol-gel pode ser dividido em três etapas principais: a preparação do gel, o seu envelhecimento e sua secagem. Na etapa de preparação do gel ocorrem as reações de hidrólise e condensação (Durães *et al.*, 2013). Uma reação de hidrólise é uma reação química onde é adicionada água e ocorre a quebra de uma ligação do composto a hidrolisar por ação de uma molécula de água. A molécula de água é então dividida em iões  $H^+$  e  $OH^-$  que se vão ligar às espécies que resultaram da quebra do composto inicial. Uma reação de condensação é também uma reação química em que ocorre a junção de duas moléculas numa só.

A etapa de envelhecimento é uma etapa bastante importante no processo sol-gel pois vai ter uma grande influência ao nível do fortalecimento e espessamento da estrutura da rede

tridimensional (Nadargi *et al.*, 2009). Esta etapa vai ser abordada com mais pormenor a seguir.

A secagem corresponde à etapa onde se remove o solvente da estrutura sólida tridimensional do gel. A secagem pode ser realizada a diferentes condições de operação: por evaporação à pressão ambiente, originando os xerogéis; sob condições supercríticas, originando os aerogéis; ou recorrendo à solidificação seguida de sublimação, originando os criogéis. (Dorcheh *et al.*, 2008). A etapa de secagem vai ser abordada em maior detalhe noutra secção deste trabalho.

Na Figura 2.2 encontra-se esquematizado o processo químico sol-gel.

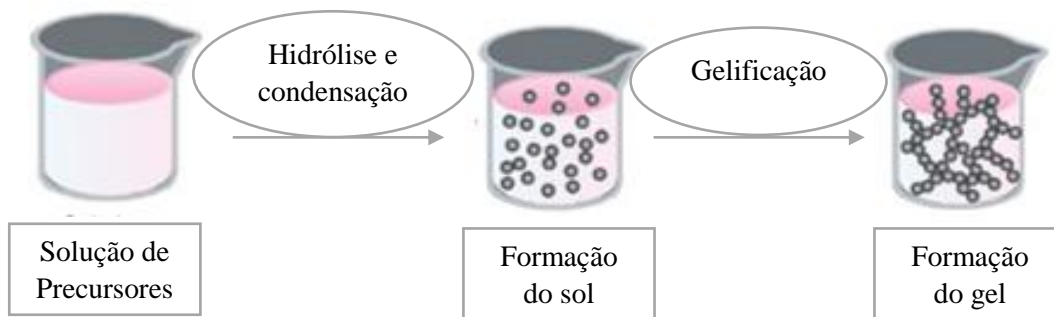


Figura 2.2 - Esquema geral das reações do processo sol-gel (Adaptado da *web*, Science & Technology, 08-06-2014).

A tecnologia sol-gel começou a ser estudada desde os anos 1900 ganhando desde então cada vez mais interesse científico, sendo um método simples e eficaz quando avaliado à escala macroscópica mas apresenta-se um processo muito complexo quando avaliado à escala microscópica (Corriu e Anh, 2009).

### 2.2.2. Etapas da tecnologia sol-gel

Apesar de existirem três principais etapas na tecnologia sol-gel, como já foi mencionado, poderão existir etapas opcionais como é o caso da lavagem do gel, da desidratação ou estabilização química e da densificação. Na Figura 2.3 estão esquematizadas as etapas possíveis do processo sol-gel.

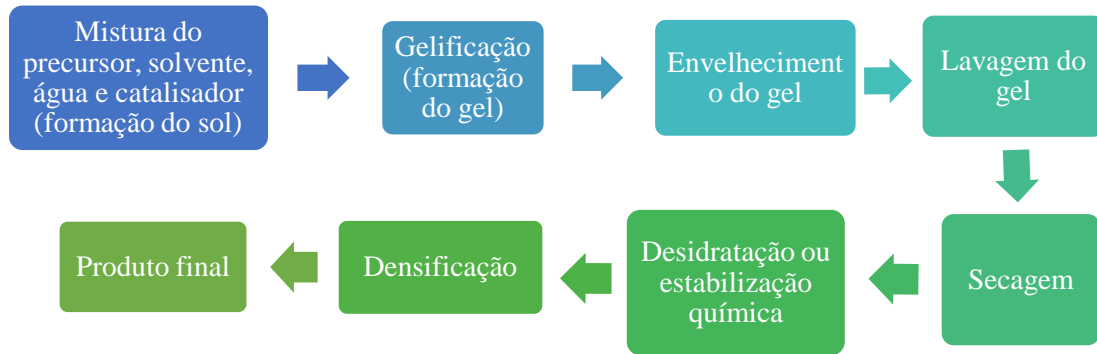


Figura 2.3 – Etapas da tecnologia sol-gel.

Inicialmente é realizada a mistura dos precursores, solvente, água e catalisadores. Todos estes compostos são os formadores do sol (Federman, 2004). Relativamente aos precursores, estes são compostos que possuem o elemento químico chave do produto final. No processo sol-gel existem alguns precursores mais utilizados, como por exemplo: sais de metal/metalóide (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e os alcóxidos de metal/metalóide. Os alcóxidos são os mais versáteis (Alfaya e Kubota, 2002). Os precursores mais utilizados na síntese sol-gel, para formação de aerogéis e xerogéis à base de sílica são os alcóxidos de silício (Si), sendo os mais comuns o tetrametilortosilicato (TMOS), o tetraetilortosilicato (TEOS) e o metiltrimetoxisilano (MTMS). É importante relembrar a Figura 2.1, onde estão ilustradas as estruturas químicas destes precursores.

Para este trabalho, o precursor utilizado foi o MTMS. Com este, já é sabido que as reações são mais lentas sendo necessária a adição de catalisadores para promover as reações de hidrólise e condensação. A estrutura da rede tridimensional apresenta-se mais aleatória devido aos grupos metilo não ligantes, os poros presentes nos materiais serão mesoporos, os materiais apresentam baixa densidade e condutividade térmica mas elevada porosidade e área de superfície. Serão obtidos materiais hidrofóbicos e flexíveis (Ochoa *et al.*, 2012).

### Hidrólise e Condensação

As reações de hidrólise e condensação podem ser efetuadas por duas vias distintas: num único passo ou em dois passos. Quando são realizadas num único passo, a solução de catalisador, de origem ácida ou básica, é adicionada à solução que contém o precursor e o solvente, ocorrendo assim em simultâneo ambas as reações que dão origem à rede tridimensional – o gel. Quando a síntese ocorre em dois passos distintamente primeiramente é adicionado um catalisador ácido para que sejam promovidas as reações de hidrólise, deixando-se repousar a solução durante um período longo (por exemplo: 1 dia). Após este período, é adicionada uma

## 2. Fundamentos Teóricos

solução básica, começando as reações de condensação a ocorrer a maior velocidade, formando do mesmo modo o gel (Pierre e Pajonk, 2002).

Para esta primeira etapa, a transição sol-gel, é necessário adicionar água ao processo para promover a hidrólise/condensação do precursor. Assim, é adicionada água à mistura do solvente e precursor, através de uma solução aquosa de catalisador. Enquanto ocorre a hidrólise, há a formação de espécies hidrolisadas onde os grupos (OCH<sub>3</sub>) do MTMS vão ser substituídos por grupos OH, havendo formação de um álcool Figura 2.4. Este passo é frequentemente catalisado por um ácido - catálise ácida, dado que esta condição permite favorecer a velocidade da hidrólise em detrimento da de condensação, possibilitando o controlo em separado das duas reações.

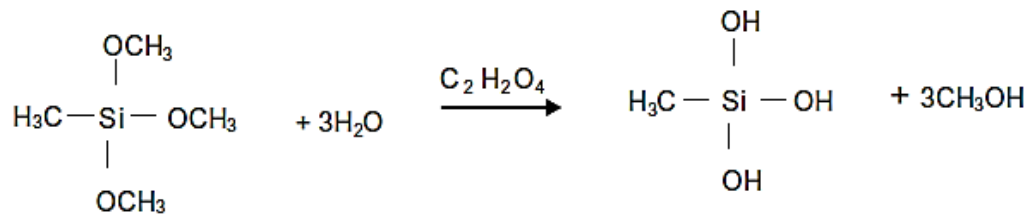


Figura 2.4 - Reação de hidrólise para o precursor MTMS (Bhagat *et al.*, 2007).

As espécies hidrolisadas produzidas na reação de hidrólise podem combinar-se, com a libertação de água, estabelecendo ligações Si-O-Si Figura 2.5 e originando espécies condensadas com tamanho coloidal dispersas na solução aquosa – sol. Para que a formação do sol ocorra mais rapidamente é necessário adicionar um catalisador básico capaz de promover um aumento da velocidade das reações de condensação.

Parâmetros específicos como a razão molar água/silano, a natureza e concentração dos reagentes utilizados e os tipos de precursor afetam fortemente a velocidade relativa das reações de hidrólise e condensação, as quais determinam as propriedades e estrutura do produto final. O pH, a temperatura e outros fatores/variáveis também condicionam bastante estas reações (Federman, 2004; Alfaya e Kubota, 2002).

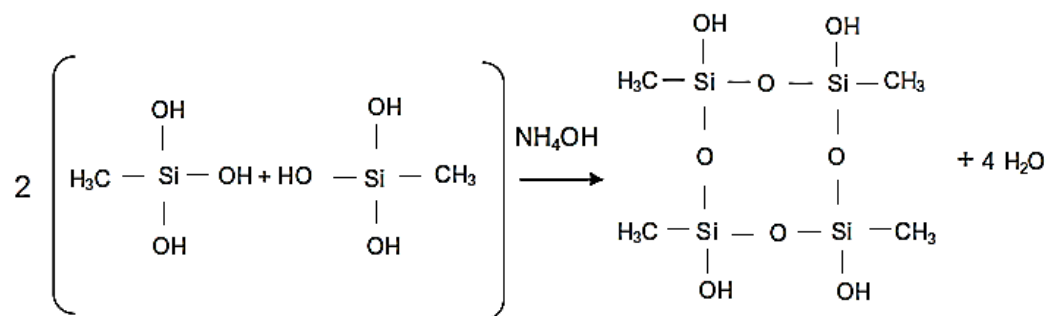


Figura 2.5 - Reação de condensação para o precursor MTMS (Bhagat *et al.*, 2007).

### Gelificação

A etapa de gelificação ou policondensação da suspensão coloidal baseia-se na ligação das partículas coloidais entre si (*cross-linking*), através das reações de condensação, formando uma rede tridimensional sólida – gel. Nesta etapa a água e o solvente libertado mantêm-se retidos nos interstícios da rede do gel. Para que ocorra o crescimento da rede sólida tridimensional é necessário que haja a solidificação da suspensão coloidal. Neste momento a viscosidade aumenta significativamente até se atingir o ponto gel, uma vez que a rede sólida está a aumentar de tamanho (Figura 2.6). O ponto gel é o momento em que a suspensão deixa de fluir sob o efeito da gravidade e passa a ter um comportamento elástico, sendo capaz de suportar tensões elásticas (Durães *lecture notes*, 2014; Brinker *et al.*, 1990). Quando este ponto gel é atingido, a gelificação termina, designando-se o período desde a adição do catalisador básico até ao ponto gel por tempo de gelificação.

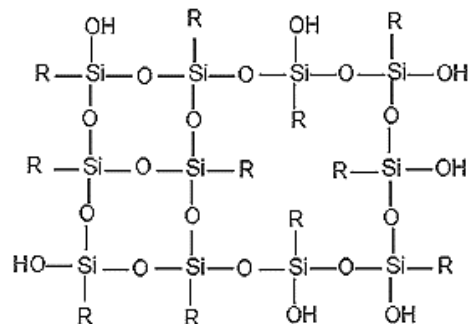


Figura 2.6 - Rede sólida do gel formado com trialcoxisilanos R = CH<sub>3</sub> para o precursor MTMS, (Ochoa *et al.*, 2012).

Quando o MTMS é o precursor utilizado, é fácil de entender que existem grupos metilo que se vão manter dentro da rede pois não vão sofrer hidrólise. Deste modo a estrutura da rede tridimensional torna-se mais desordenada e apresenta mais espaços vazios, tornando os aerogéis ou xerogéis bastante flexíveis e hidrofóbicos (Durães *et al.*, 2013).

### Envelhecimento do gel

O envelhecimento do gel é realizado para aumentar a rigidez da rede sólida, para que esta consiga aguentar as tensões da etapa de secagem. O gel é reforçado de modo a minimizar o seu encolhimento. A etapa de envelhecimento depende muito do tempo de envelhecimento (para o MTMS o mais usual é de 2 dias), da temperatura e do pH. Nesta etapa, o gel é selado de modo a que não ocorra evaporação do solvente (Nadargi *et al.*, 2009; Dorcheh *et al.*, 2008).

A policondensação continua a ocorrer durante a fase de envelhecimento aumentando as ligações na rede sólida. Os grupos Si-OH que estão mais próximos reagem, fazendo com que ocorra um espessamento/fortalecimento da rede de gel, o que assume elevada importância para as propriedades finais do material (Nadargi *et al.*, 2009). Este espessamento pode ocorrer por aumento da espessura da ligação das partículas (*necks*) bem como por enchimento de poros mais pequenos por processos de dissolução e reprecipitação (Durães *lecture notes*, 2014; Dorcheh *et al.*, 2008). Nesta etapa, uma pequena parte do líquido também é expulsa dos poros devido à existência de uma pequena contração da rede – sinérese.

O envelhecimento do gel previne a ocorrência de fissuras no gel durante a etapa de secagem e possibilita o controlo das características macroscópicas dos géis.

### Secagem do gel

Nesta etapa ocorre a secagem do gel, passo onde o líquido que se encontra nos poros é retirado, sendo a etapa posterior ao envelhecimento do gel (Durães *et al.*, 2013).

Como já foi referido, existem três tipos de secagem: a secagem evaporativa à pressão ambiente (APD), a secagem sob condições supercríticas (SCD) ou a secagem por liofilização. Dependendo do tipo de secagem, o material obtido apresenta designações diferentes, como pode ser observado na Figura 2.7.

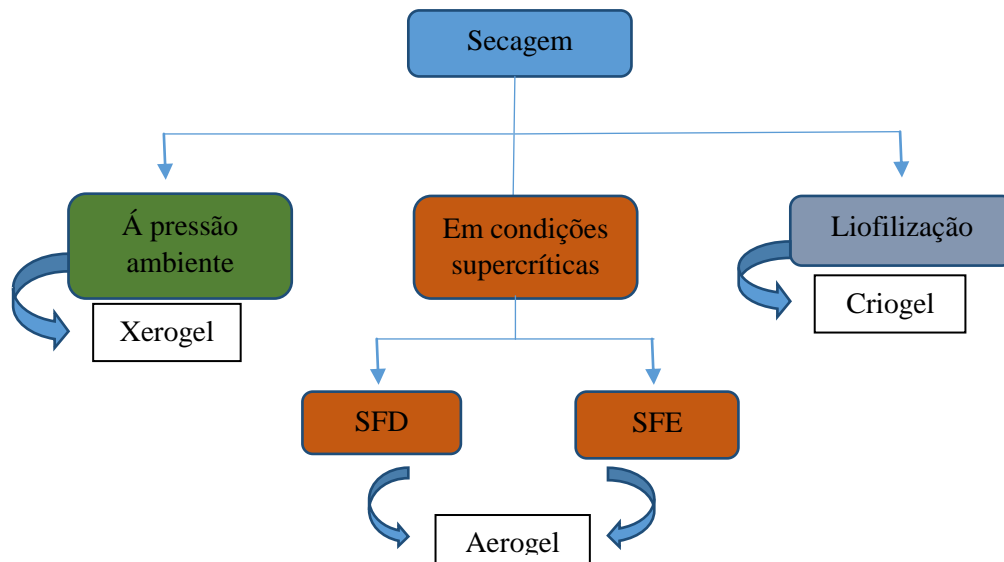


Figura 2.7 - Tipos de secagem do gel.



### Secagem APD

A secagem APD significa que os géis são secos à pressão ambiente ou em torno desta. O solvente e os catalisadores são forçados a evaporar, uma vez que os géis são colocados numa estufa a temperatura superior ao ponto de ebulição desses compostos, para que seja seguro que a evaporação ocorra na totalidade. As temperaturas usadas não ultrapassam normalmente os 200°C, dado que geralmente os solventes têm o ponto de ebulição inferior a esta.

Neste tipo de secagem são originadas tensões capilares devido à existência de uma interface líquido-vapor, tensões essas que vão provocar o colapso dos poros e posterior contração da rede. No início a evaporação é muito rápida e faz-se à custa de uma redução no volume do gel, pois a rede fica sujeita a tensões capilares que provocam o seu encolhimento enquanto o líquido evapora à saída dos poros. Quando a rede é capaz de resistir a estas tensões o líquido existente nos poros é levado para a superfície do gel, através de um filme, onde vai evaporar. Por último, quando os poros se encontram praticamente vazios e o líquido já não consegue chegar à superfície do gel ocorre a evaporação *in situ*, a partir dos filmes de líquido na superfície dos poros (Durães *lecture notes*, 2014; Dorcheh *et al.*, 2008). É importante ainda referir que se a afinidade líquido-sólido for fraca, as tensões capilares são menores e quando se seca o gel por evaporação reduz-se a contração da rede sólida. O *stress* que está contido no gel é proporcional à viscosidade do líquido presente nos poros (Dorcheh *et al.*, 2008; Aegerter *et al.*, 2011).

É através do processo de secagem APD que se formam os materiais sólidos nanoestruturados designados por xerogéis, os quais possuem normalmente maior massa volúmica *bulk* (menor porosidade) que os seus homólogos aerogéis. Este tipo de secagem apresenta grande interesse devido à sua simplicidade, pelo facto de não ser perigosa e pelo seu baixo custo.

### Secagem em condições supercríticas

Na secagem sob condições supercríticas não existe colapso dos poros, pois não há formação da interface líquido-vapor, não existindo deste modo tensões capilares. Nesta secagem são obtidos os aerogéis que possuem uma estrutura quase intacta dos géis e são materiais muito porosos. Por outras palavras, na secagem sob condições supercríticas o líquido existente nos poros vai ser removido com auxílio de um fluido supercrítico que previne a deformação da rede sólida (Durães *lecture notes*, 2014; Dorcheh *et al.*, 2008).

Existem dois tipos diferentes de secagem em condições supercríticas: a SFD (*Supercritical Fluids Drying*) ou também designada de HTSCD (*High-Temperature Supercritical Drying*) e

a SFE (*Supercritical Fluids Extraction with CO<sub>2</sub>*) ou LTSCD (*Low-Temperature Supercritical Drying*). Estes tipos de secagem são caros e apresentam alguma perigosidade devido às pressões que são atingidas.

### SFD (*Supercritical Fluids Drying*)

A SFD é realizada numa autoclave onde são atingidas temperaturas e pressões superiores à do ponto crítico do solvente fazendo com que não seja atravessada a interface líquido-vapor. Este tipo de secagem é realizado em três fases: primeiro o gel é colocado com uma quantidade suficiente de solvente numa autoclave, onde vai ser aumentada lentamente a temperatura originando um aumento de pressão até se atingirem valores de pressão e temperatura superiores aos valores do ponto crítico do solvente; de seguida aquando atingidos esses valores o solvente torna-se num fluido supercrítico sendo, após algum tempo, libertado a uma temperatura constante fazendo descer a pressão até à pressão ambiente. Por fim, quando é atingida a pressão ambiente é realizado o arrefecimento da autoclave até à temperatura ambiente que, a fim de remover os resíduos de solvente, é purgado com azoto. Obtém-se assim uma maior homogeneidade na transição de fases durante a secagem para que seja mantida a estrutura porosa do gel (Dorcheh *et al.*, 2008; Durães *lecture notes*, 2014).

### SFE (*Supercritical Fluids Extraction with CO<sub>2</sub>*)

Na SFE é utilizado o CO<sub>2</sub> no estado supercrítico. Esta secagem apresenta como objetivo a substituição do solvente existente no gel antes da secagem por um fluido, geralmente o CO<sub>2</sub>, devido a poder ser aplicado a uma baixa temperatura (< 40°C) e a uma pressão aceitável (< 80 bar) (Dorcheh *et al.*, 2008). O CO<sub>2</sub> apresenta um ponto crítico de T<sub>c</sub>≈31°C e P<sub>c</sub>≈74 bar, estes valores apresentam elevada importância uma vez que este tipo de secagem tem de ser realizada sempre acima deste ponto crítico.

São possíveis dois modos de operação: o modo contínuo e o descontínuo. No modo contínuo todo o processo é realizado com o CO<sub>2</sub> em estado supercrítico isto é, o CO<sub>2</sub> é transformado em CO<sub>2</sub> supercrítico, através da sua passagem por um banho (5°C), por uma bomba e posteriormente por uma serpentina, permitindo-lhe atingir as condições necessárias, antes de entrar na célula que contém a amostra. Deste modo o CO<sub>2</sub> flui continuamente pela célula funcionando como líquido de arraste ou dissolvente arrastando ou dissolvendo todo o solvente existente. Como o CO<sub>2</sub> não dissolve a água é necessário que, antes da passagem deste, o gel seja lavado com um álcool de modo a remover a água existente no gel (Dorcheh *et al.*, 2008;

Durães *lecture notes*, 2014). No modo descontínuo o gel está em contacto com o CO<sub>2</sub> líquido ou seja, o gel é colocado na célula de extração e é-lhe bombeado CO<sub>2</sub> líquido até o sistema atingir uma pressão de aproximadamente 100 bar. O CO<sub>2</sub> líquido vai extraindo o solvente e, quando todo o solvente for substituído por CO<sub>2</sub> é aumentada a temperatura até um valor superior à crítica, sendo a pressão mantida a 100 bar. Depois do CO<sub>2</sub> se apresentar no estado supercrítico o sistema é despressurizado sob um fluxo natural até se atingir a pressão ambiente. O sistema é deixado a arrefecer até se atingir a temperatura ambiente (Dorcheh *et al.*, 2008; Durães *lecture notes*, 2014).

O modo contínuo é mais vantajoso por permitir que a lavagem ocorra no mesmo sistema e existe uma melhor rentabilização do CO<sub>2</sub> uma vez que, quando se opera com CO<sub>2</sub> líquido os gastos são muito superiores.

#### Secagem por liofilização

A secagem por liofilização também pode ser designada de secagem por congelação, uma vez que a rede sólida é sujeita a temperaturas negativas para que o líquido existente nos poros congele. Após o congelamento do líquido, este é retirado dos poros por sublimação (passagem do estado sólido ao estado gasoso sem passar pelo estado líquido) sob vácuo. Não é um tipo de secagem muito utilizado, podendo apenas ser usado quando o solvente é água. À semelhança da secagem sob condições supercríticas, também aqui não ocorre a formação da interface líquido-vapor, o que faz com que a estrutura da rede sólida seja mantida praticamente intacta (Durães *lecture notes*, 2014).

Os materiais sujeitos a este tipo de secagem necessitam de um longo período de envelhecimento, de modo a que seja obtida uma rede estável. Contudo, pode ocorrer a destruição da rede devido à cristalização do solvente no interior dos poros, apresentando esta secagem ainda algumas limitações (Dorcheh *et al.*, 2008).

Os materiais nanoestruturados obtidos através deste tipo de secagem são designados por criogéis, mas dificilmente resultam em monólitos (Durães *lecture notes*, 2014).

#### Etapas adicionais

Como já foi referido anteriormente, no processo sol-gel podem ser efetuadas etapas opcionais, sendo a lavagem do gel um exemplo. Por vezes é necessário lavar o gel antes de o submeter à etapa de secagem para remover subprodutos, excesso de solvente ou para trocar o solvente. A lavagem do gel tem como principal fator a escolha do solvente de lavagem, pois este tem de ser capaz de remover/dissolver os compostos desejados.

Outro exemplo é a desidratação ou estabilização química, que se baseia num tratamento térmico dos materiais, entre os 500 e os 800°C, para remoção dos grupos terminais da estrutura, por exemplo, grupos hidroxilo. Nesta etapa é possível converter um material hidrofílico num material hidrofóbico, uma vez que são removidos os grupos hidroxilo estruturais. Quando submetido ao tratamento térmico, o material fica também termicamente estabilizado e com uma área de superfície menor, pois o material tende a densificar (Durães *lecture notes*, 2014).

A densificação de géis é também uma etapa opcional onde, dependendo do tamanho da rede porosa e da área de superfície, os géis são colocados a temperaturas entre os 1000 e os 1700°C de modo a reduzir a sua área de superfície através do fecho dos poros. Esta etapa é usada para preparação de cerâmicos densos ou vidros.

### **2.2.3. Vantagens e desvantagens da tecnologia sol-gel**

A tecnologia sol-gel está, a cada dia que passa, a ser mais utilizada porque permite obter materiais com propriedades muito interessantes utilizando temperaturas de sintetização baixas, o que permite manter controlada as microestruturas dos materiais (Hench *et al.*, 1992; Durães *lecture notes*, 2014)

Esta tecnologia é bastante vantajosa, pois é um processo químico de baixa temperatura, não apresentando muito consumo de energia. São obtidos materiais nanoestruturados com elevada pureza e homogeneidade. Permite também grande diversidade de formas nos produtos finais (géis, filmes, fibras, partículas, entre outros), obtendo-se materiais com estruturas e propriedades pretendidas, o que facilita a produção de materiais para uma aplicação específica, Figura 2.8. Também é um método que apresenta simplicidade no equipamento utilizado (Federman, 2004).

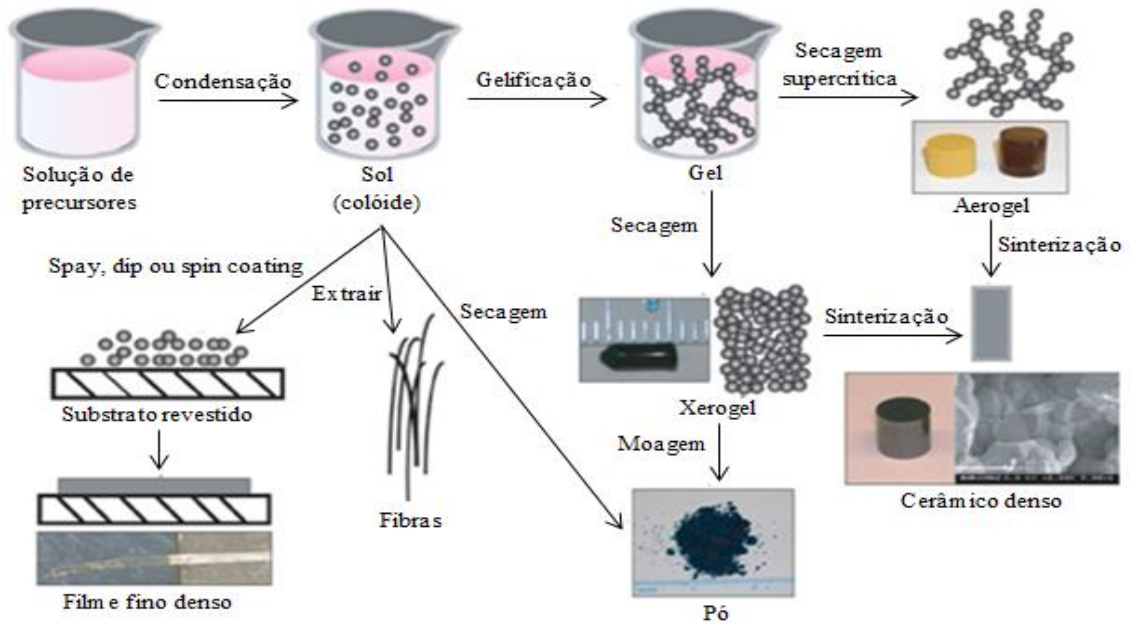


Figura 2.8 - Esquema geral do processo sol-gel e possíveis tipos de produtos.

Apesar de ser um método muito fiável, existem lacunas que nem sempre permitem o seu uso em larga escala. É um método que apresenta um processamento demorado e alguns componentes, especialmente os precursores, apresentam custos elevados. Por vezes o material fragmenta na etapa de secagem e o processamento tem de ser repetido, quando o objetivo é a obtenção de um material monolítico (Dorcheh *et al.*, 2008).

Todos os métodos apresentam prós e contras mas o método sol-gel está em estudo crescente por ser um método cujas vantagens superam largamente as desvantagens por permitir produzir materiais únicos quando em comparação com outras técnicas.

### 2.3. Propriedades dos xerogéis e aerogéis à base de sílica

Atualmente é cada vez mais importante acompanhar o desenvolvimento e conhecimento da Humanidade, sendo por sua vez necessário adaptar cada vez mais cada produto, de uma forma prática e eficaz, a cada aplicação pretendida. Como cada aplicação requer propriedades diferentes de outra aplicação, é relevante que exista um crescente empenho em descobrir novos métodos, novos materiais e novos caminhos, de modo a conseguir atingir um objetivo específico.

Como dito anteriormente, os materiais em estudo neste trabalho apresentam propriedades bastante interessantes. Os aerogéis de sílica são materiais sólidos muito leves, com uma estrutura complexa e elevada porosidade (Nadargi *et al.*, 2009). São materiais que apresentam unidades estruturais com um tamanho bastante reduzido (1 – 100 nm), o que lhes permite ter

uma elevada área de superfície específica (Rao *et al.*, 2006; Nadargi *et al.*, 2009). A sua estrutura bastante porosa implica que o material apresente uma baixa condutividade térmica e uma reduzida massa volúmica *bulk*. Outras propriedades importantes destes materiais baseiam-se na possível elevada transmissão ótica (conseguindo elevada transparência) e na facilidade de processamento (Rao *et al.*, 2006; Rao *et al.*, 2007; Nadargi *et al.*, 2009; Ochoa *et al.*, 2012).

Como principal limitação encontra-se a sua produção a grande escala. São materiais frágeis quebrando-se os monólitos com a aplicação de uma pequena tensão de tração/flexão/compressão. Apresentam, em alguns casos, sensibilidade à humidade e assim deterioram com o tempo (Rao *et al.*, 2006; Rao *et al.*, 2004; Bhagat *et al.*, 2007).

Relativamente à utilização do precursor MTMS, os materiais obtidos apresentam cor branca e adquirem elevada flexibilidade e hidrofobicidade (Rao *et al.*, 2004; Ochoa *et al.*, 2012).

A diferente classificação destes materiais ocorre principalmente na etapa de secagem, pois é nesse momento que acontece a maior variação das propriedades físicas do material.

### 2.4. Aplicações

Existe uma vasta gama de possíveis aplicações dos materiais obtidos por tecnologia sol-gel. O método sol-gel é utilizado em diversas áreas: tecnológica, química, médica, biológica, ótica, eletrónica, entre outras. Isto deve-se ao facto dos produtos obtidos por este método poderem apresentar variadas e excelentes propriedades mecânicas, óticas, térmicas, entre outras (Federman, 2004; Rao *et al.*, 2006; Bhagat *et al.*, 2007; Nadargi *et al.*, 2009).

Os produtos obtidos por síntese sol-gel podem ser aplicados como isolantes térmicos, adsorventes, filtros, membranas cerâmicas devido à sua elevada porosidade e área de superfície (Federman, 2004). Podem ser utilizados na indústria nuclear produzindo vidros com propriedades específicas que permitam conter os resíduos radioativos perigosos produzidos nessa indústria. Podem ser utilizados como filmes de revestimento (aplicação comercial mais antiga), por exemplo na construção de edifícios, como filmes capazes de refletir a luz. São usados também para sensores e materiais eletrónicos (Federman, 2004).

Também na medicina podem ser usados como enxertos ósseos, para a formação da matriz óssea, e na libertação controlada de fármacos. Permitem ainda o encapsulamento de enzimas nas matrizes (Federman, 2004).

### 3. ESTADO DA ARTE

Os aerogéis são atualmente materiais com elevado interesse científico e alvo de inúmeros estudos apresentando-se como materiais chave para o futuro tecnológico. O professor *Samuel Kistler* (químico norte-americano) afirmava que um gel era definido pela sua rede sólida com poros de tamanhos reduzidos, os nanoporos, e que era necessário evaporar a parte líquida existente nessa rede. Depois de inúmeros estudos conseguiu substituir o líquido existente nos interstícios da rede por um gás, através da utilização da secagem supercrítica. A primeira denominação dada a esses géis foi alcogel pois apresentavam álcool no interior dos seus poros (Dorcheh *et al.*, 2008). Os aerogéis utilizando alcóxidos de silício foram descobertos nos anos de 1960 pelo grupo de *Teichner* na Universidade de Lyon.

Para que seja possível uma compreensão do tema em estudo, bem como uma escolha correta do procedimento laboratorial é de extrema importância ter um conhecimento mais aprofundado sobre o assunto com base na literatura disponível.

Na Tabela 3.1 estão sistematizados os artigos selecionados como suporte para a realização deste trabalho. Todos têm por base a síntese de géis a partir do precursor MTMS e apresentam três abordagens diferentes da etapa de catálise básica. Estes artigos não foram os únicos analisados, mas tendo em conta o objetivo deste trabalho foi feita uma seleção de modo a tornar mais fácil a escolha do procedimento laboratorial adequado. Assim, seguiu-se o procedimento proposto por Rao (Rao *et al.*, 2006) quando utilizado o catalisador básico  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Relativamente, à ureia foram testados todos os procedimentos para diferentes situações de forma a obter resultados para comparação.

Através da Tabela 3.1 verifica-se que muitos autores apresentam sínteses bastante semelhantes e assim sendo, são apresentados os sistemas de forma conjunta, para que seja possível comparar os resultados. Os artigos encontram-se ainda separados por catalisador utilizado.

### 3. Estado da Arte

Tabela 3.1 - Artigos da literatura com procedimentos experimentais de interesse para o presente trabalho, apresentando sínteses de géis a partir de MTMS.

Artigo	Sistema químico	Procedimento Experimental	Conclusões relevantes
<b>Hayase et al., 2013</b>	<p><b>Precursor/Co-precursor:</b> MTMS e DMDMS</p> <p><b>Solvente:</b> Metanol</p> <p><b>Catalisadores:</b> ácido acético e ureia</p> <p><b>Surfactante:</b> cloreto de n-hexadeciltrimetilamónio (CTAC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Agitação 60 minutos à temperatura ambiente para promover a hidrólise;</li> <li>- Solução colocada num forno para gelificação, a 80°C, durante várias horas;</li> <li>- Lavagem com álcool;</li> <li>- Secagem APD.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desenvolvimento de um novo meio superhidrofóbico para separação de compostos;</li> <li>- Obtenção de géis de um modo simples;</li> <li>- Copolimerização com diferentes alcoxisilanos para melhorar as propriedades químicas dos géis;</li> <li>- Materiais que atuam como esponjas, sendo possível a incorporação e libertação de outras moléculas;</li> <li>- As propriedades elásticas são mantidas durante um maior intervalo de temperaturas;</li> <li>- Géis capazes de recuperar a forma inicial;</li> <li>- A introdução de diferentes grupos funcionais permite a obtenção de materiais vantajosos para utilização como meio de separação de compostos.</li> </ul>
<b>Hayase et al., 2012</b>	<p><b>Precursor:</b> MTMS</p> <p><b>Solvente:</b> Metanol e 2-propanol</p> <p><b>Catalisadores:</b> ácido acético e ureia</p> <p><b>Surfactante:</b> cloreto de n-hexadeciltrimetilamónio (CTAC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Processo num passo;</li> <li>- São dissolvidos, num tubo de ensaio, 10 mL de ácido acético aquoso (5 mM), 0.40 g de CTAC e 3 g de ureia;</li> <li>- Adição de 5 mL de MTMS à solução com agitação durante 30 minutos à temperatura ambiente;</li> <li>- Ocorrência de gelificação e envelhecimento a 60°C durante 4 dias, num recipiente fechado;</li> <li>- Lavagem do gel com metanol e 2-propanol, três vezes cada, durante 8 horas;</li> <li>- Secagem supercrítica com CO<sub>2</sub> a 80°C e 14 MPa durante 10h;</li> <li>- Razões molares utilizadas: MTMS:H<sub>2</sub>O:ácido acético:ureia:CTAC 1:1.6x10<sup>-3</sup>:1.4x10<sup>-3</sup>:1.4:3.6x10<sup>-2</sup>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Obtenção de aerogéis transparentes;</li> <li>- Diferentes razões molares surfactante/precursor alteram o coeficiente de transmissão de luz ([CTAC]/[MTMS]=0.009 são necessárias 0.10 g de CTAC e para [CTAC]/[MTMS]=0.036 são necessárias 0.40 g de CTAC);</li> <li>- Quanto maior a quantidade de CTAC menor é o coeficiente de transmissão de luz;</li> <li>- As concentrações dos catalisadores afetam a rede a nível molecular e a porosidade da mesma. Quanto maior a quantidade de ureia menor densidade dos aerogéis;</li> <li>- Com o aumento da razão molar entre o solvente e o MTMS aumenta o encolhimento dos géis durante a gelificação;</li> <li>- A densidade mínima obtida para estes géis é de 0.045 g/cm<sup>3</sup> devido ao uso de surfactante.</li> </ul>



Tabela 3.1 - Artigos da literatura com procedimentos experimentais de interesse para o presente trabalho, apresentando sínteses de géis a partir de MTMS (continuação).

Artigo	Sistema químico	Procedimento Experimental	Conclusões relevantes
Kurahashi <i>et al.</i> , 2012 e Kanamori <i>et al.</i> , 2011	<p><b>Precursor:</b> MTMS</p> <p><b>Solvente:</b> Metanol</p> <p><b>Catalisadores:</b> ácido acético e ureia</p> <p><b>Surfactante:</b> F127, F108; F68; P105; L35; P123</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Processo num passo;</li> <li>- Mistura de 10 mL ou 6 mL de ácido acético aquoso (5 mM), 0-1 g de surfactante e 0.5-3 g de ureia são agitados até a solução atingir a homogeneidade;</li> <li>- Adição de 5 mL de MTMS e agitação da solução durante 30 minutos à temperatura ambiente;</li> <li>- Gelificação ocorre a 60°C durante 4 a 5 dias;</li> <li>- Os géis são lavados com metanol a 60°C durante 8 horas;</li> <li>- Mudança de solvente com 2-propanol a 60°C;</li> <li>- Secagem supercrítica com CO<sub>2</sub> a 80°C e a 14 MPa durante 10 horas ou secagem APD (40°C durante 5 dias).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- O peso molecular e a proporção de PO/EO influenciam a supressão da separação de fases;</li> <li>- Os surfactantes com peso molecular elevado, F127, suprimem a separação de fases;</li> <li>- No artigo de Kurahashi não são obtidos aerogéis transparentes para surfactantes com pesos moleculares muito baixos ou muito elevados;</li> <li>- Com a utilização do F127 existe a formação de macro e mesoporos, que são alterados consoante a concentração utilizada;</li> <li>- A estrutura é definida pela quantidade de solvente – quanto menor a quantidade de solvente mais finas e com menor volume se tornam as estruturas.</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Síntese em dois passos distintos (ácido e base);</li> <li>- Preparar a solução de água ácida (água bidestilada e ácido oxálico 0.001M);</li> <li>- Misturar o metanol, o MTMS e a solução ácida;</li> <li>- Agitar durante 30 minutos;</li> <li>- Passadas 24 horas, adicionar a base NH<sub>4</sub>OH (10 M) gota a gota;</li> <li>- Gelificação a 27°C;</li> <li>- Envelhecimento durante 2 dias a 27°C;</li> <li>- Secagem supercrítica a 265°C e 10 MPa.</li> </ul> <p>- Também foi experimentada a síntese num só passo onde os componentes são dissolvidos todos ao mesmo tempo e deixados a agitar durante 10 minutos à temperatura ambiente.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Obtenção de aerogéis altamente flexíveis e hidrofóbicos para uma razão molar MTMS:MeOH:H<sub>2</sub>O de 1:35:8 que se mantêm termicamente estáveis a 530 K;</li> <li>- Estes materiais são altamente compressíveis obtendo-se aerogéis com ≈ 60% do comprimento original quando sujeitos a testes de compressão;</li> <li>- Conclui-se que o módulo de <i>Young</i> aumenta com o aumento da densidade dos materiais;</li> <li>- Apresentam ângulos de contacto muito elevados (164-173°);</li> <li>- O tamanho das unidades estruturais tem um papel dominante na rugosidade da superfície;</li> <li>- Unidades estruturais uniformes são obtidas para uma razão molar de MTMS:MeOH:H<sub>2</sub>O:NH<sub>4</sub>OH de 1:35:4:3.5x10<sup>-1</sup>.</li> </ul>

### 3. Estado da Arte

Tabela 3.1 - Artigos da literatura com procedimentos experimentais de interesse para o presente trabalho, apresentando sínteses de géis a partir de MTMS (continuação).

Artigo	Sistema químico	Procedimento Experimental	Conclusões relevantes
<b>Bhagat et al., 2007</b>	<p><b>Precursor:</b> MTMS  <b>Solvente:</b> Metanol  <b>Catalisadores:</b> ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e hidróxido de amónia (NH<sub>4</sub>OH)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Processo em dois passos (ácido e base);</li> <li>- Inicialmente o MTMS é diluído em metanol com adição da solução de ácido oxálico (0.01 M), para promover a hidrólise;</li> <li>- Passadas 24 horas é adicionada a base NH<sub>4</sub>OH (10 M);</li> <li>- A razão molar H<sub>2</sub>O/MTMS = 8 e a razão molar MeOH/MTMS varia entre 21 e 35;</li> <li>- A gelificação ocorre a uma temperatura de 30°C;</li> <li>- Secagem APD, numa estufa a 60°C durante 24 horas sendo depois realizados ciclos, de 1 hora cada, a 100°C, 150°C e 200°C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Obtenção de aerogéis de sílica monolíticos com recurso à secagem APD;</li> <li>- Apresentam densidades baixas (<math>\approx 0.062 \text{ g m}^{-3}</math>), área de superfície específica elevada (<math>520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}</math>) e ângulo de contacto com água de 152° o que torna o material altamente hidrofóbico;</li> <li>- Conclui-se que a rede porosa é preservada e que devido à sua deformabilidade é capaz de suportar a pressão capilar e a compressão a que é sujeita numa secagem do tipo APD.</li> </ul>
<b>Ochoa et al., 2012</b>	<p><b>Precursor:</b> ETMS, MTMS, MTMS/ETMS  <b>Solvente:</b> Metanol  <b>Catalisadores:</b> ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e hidróxido de amónia (NH<sub>4</sub>OH)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Processo em dois passos (ácido e base);</li> <li>- Diluição do MTMS em metanol e adição da solução de ácido oxálico (0.01 M) para promover a hidrólise;</li> <li>- Adição de base, passadas 24 horas, para que ocorra a gelificação (a 30°C);</li> <li>- Envelhecimento durante 2 dias a 27°C;</li> <li>- Secagem APD, numa estufa a 60°C durante 24 horas e depois são realizados ciclos, de 1 hora cada, a 100°C, 150°C e 200°C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Com o uso de ETMS existe um crescimento da estrutura numa direção preferencial – estrutura mais linear;</li> <li>- Quando é usado o MTMS a estrutura obtida é mais ramificada;</li> <li>- Quando são usados em conjunto, com o aumento da percentagem de ETMS, existe um aumento da densidade e do tamanho das unidades estruturais, ocorrendo também diminuição da área de superfície específica e da porosidade dos materiais;</li> <li>- Os materiais apresentam uma menor estabilidade térmica, quando possuem o grupo etilo, o que faz com que sejam mais frágeis para aplicações aeroespaciais os materiais obtidos apenas com MTMS;</li> <li>- O ETMS provoca um aumento no ângulo de contacto, tornando os materiais interessantes para aplicações em que a característica fundamental seja a hidrofobicidade.</li> </ul>

Tabela 3.1 - Artigos da literatura com procedimentos experimentais de interesse para o presente trabalho, apresentando sínteses de géis a partir de MTMS (continuação).

Artigo	Sistema químico	Procedimento Experimental	Conclusões relevantes
<b>Kavale et al., 2011</b>	<p><b>Precursor:</b> MTMS</p> <p><b>Solvente:</b> Metanol e tolueno</p> <p><b>Catalisadores:</b> ácido oxálico e NH<sub>4</sub>F</p> <p><b>Aditivos:</b> PMMA</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Processo em dois passos;</li> <li>- Preparação do sol, misturando o precursor, o solvente e a solução ácida;</li> <li>- Em 100 mL de tolueno, diluem-se 1-8g de PMMA;</li> <li>- Agitação da solução a 50°C até obter uma solução transparente e estável, que é adicionada ao sol;</li> <li>- Adição do sal NH<sub>4</sub>F (0.5 M) para ocorrer a gelificação;</li> <li>- Secagem em condições APD.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- O uso do precursor MTMS ajuda a melhorar a hidrofobicidade do material, o que é uma característica de elevado interesse, uma vez que as superfícies hidrofóbicas têm de ser ópticamente transparentes, aderentes e serem capazes de autolimpeza;</li> <li>- Os estudos mostraram que a transmissão ótica dos materiais é de quase 91% na região do visível;</li> <li>- Com a utilização de 7% de PMMA a condutividade térmica dos materiais obtidos é de aproximadamente 0.089 W/m.K e o ângulo de contacto é de 171°;</li> <li>- A natureza hidrofóbica destes revestimentos apresenta-se termicamente estável até uma temperatura de 457°C;</li> <li>- Um aumento da % de PMMA induz a um aumento dos grupos metilo no revestimento.</li> </ul>



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Procedimentos Experimentais de síntese de xerogéis e aerogéis à base de sílica por tecnologia sol-gel

Para os materiais produzidos neste trabalho a partir de MTMS, foram testados três catalisadores diferentes: o hidróxido de amónia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), a ureia, que se apresenta como uma base muito fraca, e um sal neutro, o fluoreto de amónia ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), de forma a realizar-se uma comparação das estruturas dos materiais obtidos pelos diferentes catalisadores. Na Figura 4.1 encontram-se as estruturas químicas dos três catalisadores usados ao longo deste trabalho e para tal foram realizados três procedimentos experimentais distintos, descritos de seguida.

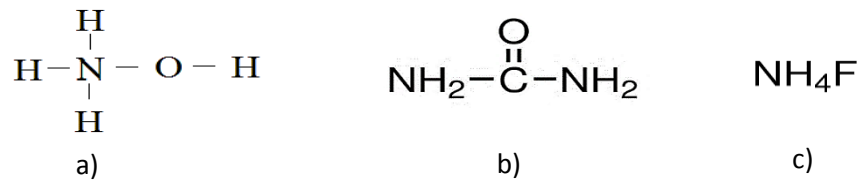


Figura 4.1 - Estruturas químicas dos catalisadores utilizados: a)  $\text{NH}_4\text{OH}$ , b) ureia, c)  $\text{NH}_4\text{F}$ .

#### 4.1.1. Procedimento experimental 1 (Procedimento com $\text{NH}_4\text{OH}$ )

O procedimento experimental 1 refere-se à síntese de xerogéis e aerogéis à base de sílica utilizando o precursor MTMS e com recurso à base  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Para realização do procedimento experimental 1, os reagentes utilizados como precursor, solvente, catalisador ácido e catalisador básico foram, respetivamente: o metilmetoxisilano ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , pureza  $\approx 98\%$ , Aldrich), o metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , pureza  $\geq 99.8\%$ , Sigma-Aldrich), o ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , pureza  $\geq 99.0\%$ , Fluka), o hidróxido de amónia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25%  $\text{NH}_3$  em  $\text{H}_2\text{O}$ , Fluka) e água duplamente destilada.

A síntese tem uma duração de 4 dias para os aerogéis e de 5 dias para os xerogéis e realiza-se de acordo com o procedimento experimental descrito de seguida e esquematizado na Figura 4.2.

#### - Síntese dos géis

No procedimento experimental 1 as razões molares MTMS : metanol : água ácida : água básica são 1 : 35 : 4 : 4. Para a primeira etapa da síntese dos géis por este procedimento, a

hidrólise com catálise ácida, liga-se o banho a 25°C e, de seguida, prepara-se a solução de ácido oxálico com 0.01 M. Separadamente, prepara-se uma solução com metanol (solvente) e MTMS (precursor), adicionando-se depois a esta mistura 1,8 mL da solução ácida preparada anteriormente. Coloca-se a mistura no banho sob agitação durante 30 minutos. Após 24 horas, realiza-se a etapa de condensação com catálise básica e a posterior etapa de gelificação. Assim, prepara-se a solução básica de NH<sub>4</sub>OH para uma das quatro concentrações pretendidas, 4 M, 7 M, 10 M ou 13,2 M, mantendo sempre o volume final a adicionar em 3,1 mL, de modo a não alterar as concentrações dos restantes reagentes. A adição de base à solução de precursor hidrolisado realiza-se lentamente e sob agitação. Após terminar a adição de base, coloca-se a amostra numa estufa a 27°C durante 48 horas, período em que ocorre a gelificação e posteriormente o envelhecimento.

#### - Secagem dos géis

Depois de envelhecidos, os géis necessitam de ser secos e para tal, realizaram-se dois tipos de secagem: a secagem à pressão ambiente (APD), para formação de um xerogel, e a secagem em condições supercríticas com CO<sub>2</sub> (SFE), para formação de um aerogel.

Na secagem APD, os géis são inicialmente expostos, durante 24 horas, a uma temperatura de 60°C para evaporação lenta do solvente. Depois são submetidos a ciclos de temperatura diferentes de 100, 150 e 200°C, durante uma hora cada, de modo a ser possível a evaporação de todos os compostos residuais indesejados: metanol, hidróxido de amónia e água.

A secagem em condições supercríticas com CO<sub>2</sub>, SFE, consiste em duas etapas distintas: a passagem de metanol pelo sistema para lavagem do gel, e posterior passagem de dióxido de carbono em condições supercríticas para arraste e dissolução do metanol, promovendo assim a secagem do gel. Para tal, coloca-se a amostra no interior de uma célula de extração onde se faz passar o metanol e o CO<sub>2</sub>. As condições necessárias para a realização deste método de secagem podem ser consultadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Condições usadas na secagem supercrítica com CO<sub>2</sub>.

	Pressão (bar)	Caudal (mL min <sup>-1</sup> )	Tempo passagem (minutos)	Temperatura célula (°C)
MeOH	120	2	60	50
CO <sub>2</sub>	~ 150	3	90	50

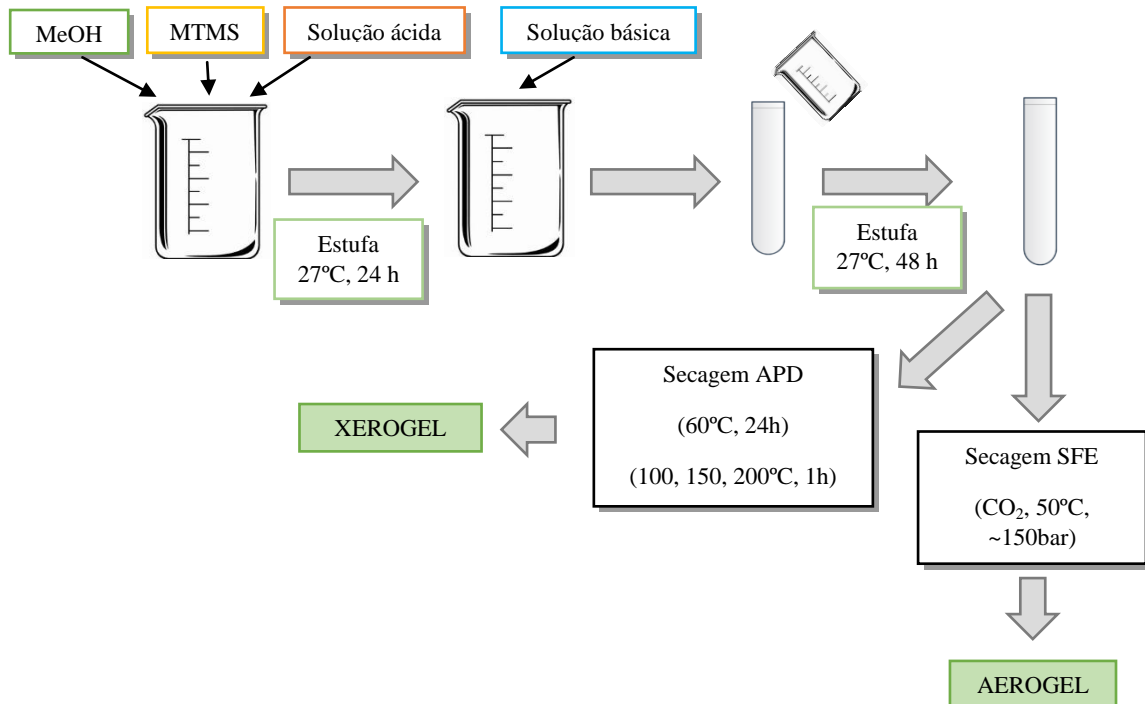


Figura 4.2 - Esquema ilustrativo do procedimento experimental 1.

#### 4.1.2. Procedimento experimental 2 (Procedimento com ureia)

O procedimento experimental 2 refere-se à síntese de xerogéis e aerogéis à base de sílica utilizando a ureia. Para tal foi realizada uma pesquisa bibliográfica de onde se selecionou o procedimento experimental descrito de seguida. Assim, os trabalhos de Kurahashi e Kanamori (Kanamori *et al.*, 2011; Kurahashi *et al.*, 2012) serviram de referência para síntese dos géis com a ureia (*vd.* Secção 3, Tabela 3.1).

O procedimento experimental 2, para ser realizado, necessita de MTMS ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , pureza  $\approx 98\%$ , Aldrich) como precursor, de ácido acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , pureza  $\geq 99.7\%$ , Aldrich) como catalisador ácido, ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , pureza  $\geq 99.5\%$ , Aldrich) e água duplamente destilada como solvente. Nos artigos referidos são utilizados surfactantes (Kanamori *et al.*, 2011; Kurahashi *et al.*, 2012), mas no presente trabalho o objetivo é a comparação das estruturas e propriedades dos materiais com os diferentes catalisadores, e o surfactante alteraria bastante a microestrutura do material relativamente aos outros sistemas onde não se usou surfactante. Assim, optou-se por não usar surfactante em nenhum procedimento.

##### - Síntese dos géis

O procedimento experimental 2 baseia-se nas razões molares: MTMS :  $\text{H}_2\text{O}$  : ácido acético : ureia de 1 : 9.6 : 0.00086 : 0.24, respetivamente.

Começa-se por misturar a ureia com uma solução aquosa de ácido acético de 5 mM e coloca-se a solução resultante a agitar até se obter uma solução homogênea. Como a ureia é uma base muito fraca é possível a sua adição instantânea pois inicialmente vai ser hidrolisada em  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{CO}_2$  aumentando o valor de pH uniformemente, ou seja o efeito básico da ureia ocorre tardiamente (após algumas horas). Adiciona-se de seguida o precursor à mistura, mantendo-se a solução sob agitação constante durante 30 minutos, à temperatura ambiente. A amostra coloca-se 2 a 5 dias numa estufa a  $60^\circ\text{C}$ , onde ocorre a etapa de gelificação e envelhecimento do gel.








### - Secagem dos géis

Relativamente à etapa de secagem, esta foi realizada por APD e SFE. Na secagem APD as amostras foram colocadas numa estufa durante 2 dias a  $60^\circ\text{C}$ . Após este período as amostras são submetidas a ciclos de secagem para 100, 150 e  $200^\circ\text{C}$  durante uma hora. A secagem SFE foi realizada nas mesmas condições do procedimento experimental 1.

### - Outros procedimentos

De realçar que para síntese de xerogéis e aerogéis usando ureia foram realizados diversos procedimentos, os quais podem ser consultados na Tabela 4.2, sempre na tentativa de aproximar as condições experimentais deste procedimento às do procedimento experimental 1.

Tabela 4.2 - Procedimentos testados para síntese com ureia.

	Sistema Químico	Observações	Imagem
1	MTMS : MeOH : $\text{H}_2\text{O}$ : ácido oxálico : ureia 1 : 9.6 : 4 : 0.00086 : 0.24	Não gelificou em 10 dias	
2	MTMS : $\text{H}_2\text{O}$ : ácido acético : ureia 1 : 9.6 : 0.00086 : 0.24	Gelificou	
3	MTMS : $\text{H}_2\text{O}$ : $\text{H}_2\text{O}$ ácida (ácido acético) : ureia 1 : 35 : 4 : 4	Não gelificou em 10 dias	
4	MTMS : MeOH : $\text{H}_2\text{O}$ ácida (ácido oxálico) : ureia 1 : 35 : 4 : 0.24	Não gelificou em 10 dias	
5	MTMS : $\text{H}_2\text{O}$ : ácido acético : ureia 1 : 9.6 : 0.00086 : 0.89	Não gelificou em 10 dias	
6	MTMS : $\text{H}_2\text{O}$ : ácido acético : ureia 1 : 9.6 : 0.00051 : 0.89	Não gelificou em 10 dias	
7	MTMS : $\text{H}_2\text{O}$ : ácido acético : ureia 1 : 13.44 : 0.0012 : 0.34	Não gelificou em 10 dias	



Por observação da Tabela 4.2 é possível verificar que, de todos os sistemas químicos estudados, o único que resultou em xerogéis e aerogéis monólitos foi o sistema químico 2. Relativamente aos outros sistemas testados, pode observar-se que os resultados obtidos foram muito distintos e não satisfatórios. Por exemplo, na maior parte dos sistemas não houve gelificação total. Em alguns casos, como por exemplo no sistema 3, não ocorreu qualquer gelificação.

#### 4.1.3. Procedimento experimental 3 (Procedimento de $\text{NH}_4\text{F}$ )

Pela literatura, o fluoreto de amónia ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) foi utilizado com o MTMS para formação de filmes de sílica (Kavale *et al.*, 2011), onde a monoliticidade do material obtido não é relevante. Neste trabalho, foi testada a síntese de géis utilizando o  $\text{NH}_4\text{F}$  com o objetivo de ficar a conhecer as propriedades dos materiais obtidos com a utilização deste sal. O procedimento adotado foi semelhante ao procedimento experimental 1 (*vd.* secção 4.1.1), apresentando como única diferença a utilização de  $\text{NH}_4\text{F}$  em vez de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . As experiências foram realizadas para várias concentrações, nomeadamente 1, 4, 10 e 11.99 M.

Os reagentes utilizados para estas sínteses foram: o metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , pureza  $\geq 99.8\%$ , Sigma-Aldrich) como solvente, o MTMS ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , pureza  $\approx 98\%$ , Aldrich) como precursor, o ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , pureza  $\geq 99.0\%$ , Fluka) com água duplamente destilada para preparação da solução ácida e o fluoreto de amónia ( $\text{NH}_4\text{F}$ , pureza  $\approx 40\%$  em água, Fluka).

#### 4.2. Técnicas de Caraterização dos Materiais

Para que as propriedades dos materiais sintetizados fossem avaliadas e comparadas, foi necessário recorrer-se a diversas técnicas de caraterização.

Os materiais obtidos neste trabalho foram caraterizados a nível químico através das seguintes técnicas: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR), análise elemental e medição de ângulo de contacto. Já a nível físico, as técnicas de caracterização utilizadas foram: medida da massa volúmica *bulk*, picnometria de hélio, adsorção gasosa de azoto (*Accelerated Surface Area and Porosimetry* – ASAP), microscopia eletrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscope* - SEM) e condutividade térmica. O propósito de utilização de cada técnica ficará claro de seguida, durante a descrição das mesmas.

#### 4.2.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Quando se pretende fazer um estudo completo de um material, é relevante conhecer os grupos funcionais/grupos químicos que o constituem. Para tal, recorre-se à técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica permite identificar os grupos constituintes da estrutura química do material, baseando-se nas frequências de vibração das ligações químicas desses grupos. A amostra é atravessada por um feixe de luz da região do infravermelho, sendo que alguma dessa radiação é absorvida e outra é transmitida. Os grupos funcionais presentes na amostra vão absorver radiação em diferentes comprimentos de onda característicos das ligações de cada grupo químico, o que provoca variações nos estados vibracionais das moléculas fornecendo informações sobre as diferentes ligações químicas e grupos funcionais desse material. Neste método, a faixa de comprimentos de onda usada encontra-se no intervalo de números de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Durães, 2007; Brinker *et al.*, 1990).

Para se realizar esta técnica é necessário obter pastilhas para análise. Estas pastilhas são uma mistura de pequenas quantidades de amostra com um sal purificado (brometo de potássio - KBr) numa proporção mássica de 1:300. Tritura-se e prensa-se a mistura manualmente de forma a obter-se uma pastilha fina e transparente pela qual a luz possa atravessar. Utiliza-se o KBr por este não absorver radiação infravermelha, o que significa que as linhas espectrais que aparecem no espectro correspondem aos grupos presentes na amostra. Secam-se as amostras antes de se efetuar a análise de forma a minimizar a interferência causada pela água presente nas mesmas.

O equipamento utilizado para análise de FTIR foi o espectrofotómetro *Jasco*, modelo *V550*.

#### 4.2.2. Análise elemental

A análise elemental tem como principal objetivo a determinação da percentagem mássica total de alguns elementos químicos presentes na composição dos materiais orgânicos ou inorgânicos. Os elementos químicos analisados nesta técnica são o carbono (C), o hidrogénio (H), o enxofre (S), o azoto (N) e o oxigénio (O). Com estes resultados pode avaliar-se a extensão das reações de condensação nos xerogéis/aerogéis e também aferir se existem impurezas não removidas durante a secagem.

Para que seja possível a determinação destas percentagens mássicas, a amostra vai ser submetida a uma oxidação completa e instantânea por combustão *flash*, para obter as quantidades de C, H, N, S, e a pirólise, para obter a percentagem de O.

Para se realizar esta técnica, é necessário efetuar dois passos: relativamente à determinação de C, H, N, S, coloca-se a amostra num contentor de estanho que se localiza no interior de um *autosampler*. Aí, as amostras vão ser purgadas em intervalos de tempo pré-determinados, para um reator de combustão através de uma corrente de hélio (gás de transporte). Este reator é aquecido por um forno até se atingir uma temperatura de aproximadamente 900°C. Para que seja possível a ocorrência de combustão completa da amostra, é necessário enriquecer esta corrente de hélio com oxigénio puro. Desta reação obtêm-se os gases de combustão, onde os elementos químicos C, H, N, S passam a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, que são arrastados pela corrente de hélio para uma coluna cromatográfica onde são separados e quantificados por um condutor de condutividade térmica (TCD), o qual emite um sinal proporcional à concentração de cada componente da amostra (Elemental Analyser EA 1110 CHNS-O, Fision Instruments, USA).

No caso da deteção do oxigénio, a amostra sofre pirólise, sendo colocada a uma temperatura constante de 1060°C, num forno onde flui hélio. Os gases resultantes desta decomposição vão ser também separados numa coluna cromatográfica, sendo depois quantificados por um detetor termoelétrico.

Esta análise foi realizada no equipamento *EA 1108 CHNS-O*, da *Fisons Instruments*.

#### **4.2.3. Medição do ângulo de contacto**

O ângulo de contacto define-se como o ângulo resultante da interface líquida com a superfície sólida. Esta medida permite avaliar as interações entre sólidos e líquidos, isto é, as interações entre as moléculas de líquido (forças coesivas) e as interações entre as moléculas de líquido e a superfície sólida (forças adesivas). Quando o ângulo de contacto apresenta um valor inferior a 90° significa que o líquido molha a superfície sólida; quando é superior a 90° significa que não existe afinidade entre o líquido e a superfície sólida, dizendo que o líquido é não molhante relativamente à superfície do sólido. Se o líquido for água, a superfície diz-se hidrofóbica. Deste modo, a medição do ângulo de contacto é uma técnica bastante útil para avaliação da molhagem e da hidrofobicidade dos xerogéis e aerogéis produzidos. Estas características estão diretamente relacionadas com a estabilidade da amostra quando exposta ao ar ambiente, o qual possui sempre humidade.

Relativamente ao modo de funcionamento da técnica, a amostra é colocada num suporte e deixa-se depois cair uma gota de água sobre a mesma. O ângulo de contacto formado é então recolhido pelo *software OCA 20*. O equipamento utilizado foi o *Contact Angle System OCA 20*.

#### 4.2.4. Medida da Massa Volúmica *Bulk*

O termo massa volúmica refere-se à razão entre a massa e o volume de uma dada porção de amostra. Sendo os xerogéis e aerogéis materiais porosos, podem ser calculados diferentes valores de densidade dependendo do método utilizado na medição do seu volume. A massa volúmica de um material pode então ser designada por i) massa volúmica *bulk*, quando é a razão entre a massa do material e o volume de todo o material, incluindo os espaços vazios, ii) massa volúmica real, quando o volume corresponde apenas ao da matriz sólida do material, iii) massa volúmica aparente quando se exclui do volume apenas os poros de maiores dimensões (Allen, 1999).

Para os materiais em estudo, a medição de massa volúmica utilizada foi primeiramente a *bulk*, ( $\rho_b$ ), dado que se pretendem sempre materiais ultra-leves. Para tal, foram cortados e pesados pedaços regulares de amostra (paralelepípedos), e posteriormente foram medidos, com um micrómetro, para avaliar o volume da amostra ( $V_b$ ). Através da Equação 1 foi determinada a respetiva massa volúmica *bulk* de cada amostra.

$$\rho_b = \frac{m}{V_b} \quad (1)$$

#### 4.2.5. Picnometria de Hélio

A técnica de picnometria de hélio é um método de caracterização que permite o cálculo da massa volúmica real, por uma medição bastante fiável do volume da matriz sólida. A massa volúmica real de um material define-se pela razão entre a massa do material e o volume que o mesmo ocuparia se fosse comprimido de modo a eliminar todos os poros e fissuras existentes no material. O funcionamento desta técnica é bastante simples, mas permite muito rigor devido à amostra ser colocada em contacto com o gás inerte (hélio), cujos átomos têm tamanho muito reduzido. Assim, as suas moléculas podem penetrar em praticamente todos os espaços vazios existentes no material. Na picnometria de hélio ao colocar-se a amostra em contacto com o gás é possível, através da diferença entre os valores de pressão, calcular o volume ocupado pela matriz sólida (Allen, 1999).

A porosidade de um material é determinada pela massa volúmica *bulk* ( $\rho_b$ ) e massa volúmica real ( $\rho_s$ ) de um material e calcula-se pela Equação 2.

$$\text{Porosidade (\%)} = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}\right) \times 100 \quad (2)$$

O equipamento para aplicação desta técnica foi o picnómetro de gás *Accupyc 1330*, da *Micrometrics*.

#### 4.2.6. Adsorção gasosa de azoto - ASAP

A adsorção é um processo físico ou químico em que átomos ou moléculas de um fluido enriquecem a interface entre o fluido e outra fase, por exemplo quando um gás (adsorvato) se acumula na superfície de um sólido (adsorvente). A adsorção pode apresentar-se de duas formas: adsorção física, onde as moléculas de adsorvente interagem com o adsorvato por forças de *van der Waals*, e a adsorção química, onde as moléculas se ligam à superfície do adsorvente por ligações covalentes (Durães *lecture notes*, 2012).

A adsorção gasosa de natureza física é um método estabelecido para determinação da área de superfície específica de sólidos mas também permite obter a distribuição do tamanho dos poros. O volume de gás que é adsorvido na superfície do sólido pode ser quantificado gravimetricamente, pelo incremento de peso de sólido, ou volumetricamente, pelo decréscimo da pressão do gás no sistema a uma dada temperatura, sendo o último o método mais comum (Allen, 1999; Durães *lecture notes*, 2014).

Com o aumento progressivo da pressão aplicada, a adsorção dá-se primeiro em monocamada e depois em multicamada, Figura 4.3.

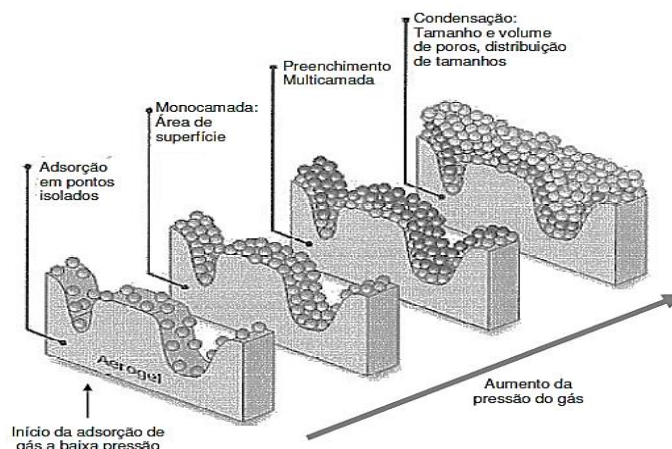


Figura 4.3 - Adsorção das moléculas de gás à superfície de um sólido. Representação da formação da monocamada e multicamada.

O cálculo da área de superfície específica é feito através do valor do volume de gás necessário para cobrir toda a superfície do sólido com uma monocamada de moléculas de gás. O volume de gás adsorvido depende da temperatura e da pressão do gás e do sólido; quando medido, a temperatura constante, em função da pressão de adsorção, representa-se por um gráfico designado por isotérmica de adsorção. Existem seis tipos de isotérmicas de adsorção: tipo I ou de Langmuir, para sólidos microporosos ( $\leq 2$  nm); a do tipo II, para sólidos não porosos ou macroporos ( $> 50$  nm) onde existe um ponto que indica a pressão relativa em que a monocamada ficou completa – ponto B; a do tipo III, para sólidos não porosos ou macroporos; a do tipo IV, no caso de materiais mesoporosos (2-50 nm), com histerese no processo de adsorção-dessorção; a do tipo V, para materiais mesoporosos ou macroporos; e a do tipo VI, para amostras não porosas de superfície homogénea onde a adsorção ocorre de camada para camada. Estes tipos de isotérmicas, mostradas na Figura 4.4, permitem conhecer as características de cada material. Aplicando o método de BET (*Brunauer, Emmett, Teller*) às isotérmicas de adsorção dos tipos II ou IV, é possível obter com algum rigor a área de superfície específica do material. O método de BET é considerado uma extensão à teoria de Langmuir, introduzindo o conceito de adsorção de multicamada. Para a cinética de adsorção é considerado um estado de equilíbrio dinâmico onde o número de moléculas que condensa nos sítios vazios é igual ao número de moléculas que evapora dos sítios ocupados (Lowell *et al.*, 1991; Allen, 1999; Gregg *et al.*, 1991).

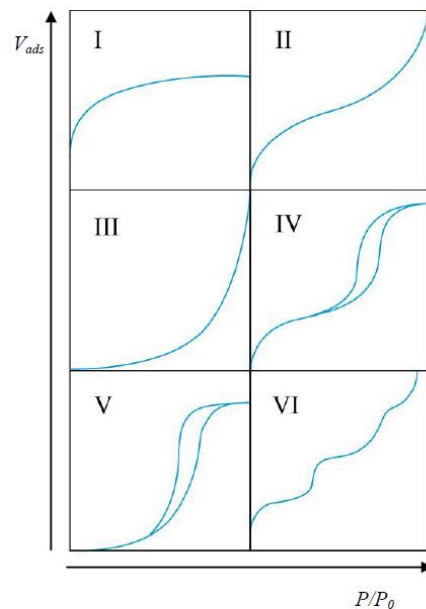


Figura 4.4 - Tipos de isotérmicas de adsorção (adaptado de Karnaukhov, 1999).

Para se proceder à caracterização da amostra é necessário que esta seja previamente degaseificada por aquecimento e vácuo para que seja possível a purificação da sua superfície.

Uma vez que a adsorção física de um gás num sólido aumenta com a diminuição da temperatura é necessário realizar as análises a temperaturas criogénicas (77 K). Através do método volumétrico é medida a quantidade de gás adsorvido em função da pressão. As áreas de superfície específicas são calculadas automaticamente pelo *software* de aquisição e tratamento de dados, a partir das isotérmicas de adsorção e utilizando o método de BET ou do ponto único.

Através da técnica ASAP é também possível obter a distribuição do tamanho médio dos poros recorrendo às equações de Kelvin e de Halsey, usando o algoritmo de BJH (*Barret, Joyner, Halenda*) presente no mesmo *software*, aplicado ao ramo de dessorção da isotérmica.

O equipamento necessário para efetuar o estudo da área de superfície e da distribuição de tamanhos de poros foi o *ASAP 2000 (Accelerated Surface Area and Porosimetry)*, da *Micromeritics*.

#### **4.2.7. Microscopia Eletrónica de Varrimento - SEM**

A microscopia eletrónica de varrimento permite a visualização das unidades estruturais da amostra e da sua estrutura porosa. Ou seja, esta técnica possibilita observar o material a nível da sua morfologia, topografia da superfície, interligações e tamanho das unidades estruturais e rede porosa.

Nesta técnica, a amostra é bombardeada por um feixe de eletrões que varrem a superfície da mesma, de onde resultam interações entre esses eletrões e os átomos constituintes da amostra. Essa interação origina emissão de eletrões secundários da amostra, que são recolhidos e quantificados, gerando um sinal eletrónico que possibilita a formação de uma imagem em profundidade com elevada ampliação. O SEM é constituído por uma coluna de eletrões, uma câmara onde é colocada a amostra, um sistema de vácuo e um sistema de controlo eletrónico e de imagem.

Os materiais sintetizados apresentam muito baixa condutividade térmica, o que torna difícil a sua observação. Assim, foi necessário recorrer a um revestimento com ouro através da técnica PVD – *Physical Vapor Deposition*, de modo a tornar as amostras mais condutoras para obtenção de imagens mais nítidas e com uma maior ampliação. A deposição decorreu em vácuo durante 30 segundos.

A análise microscópica realizou-se num equipamento de marca *JEOL*, modelo *JMS-5310*.

#### 4.2.8. Condutividade Térmica

A condutividade térmica ( $k$ ) de um material permite caracterizá-lo quanto à sua capacidade de transferir calor, sendo uma característica de extrema importância para analisar se um material é condutor ou isolante. De um modo geral, a condutividade térmica descreve o transporte de energia, na forma de calor, que é capaz de atravessar um objeto como resultado de um gradiente de temperatura. Essa energia é transferida das moléculas/átomos mais energéticas para as menos energéticas devido as colisões que ocorrem.

Os xerogéis e aerogéis são materiais porosos que apresentam valores baixos de condutividade térmica, sendo portanto usados como isolantes térmicos (Coulson *et al.*, 2004).

O princípio de funcionamento desta técnica consiste num dispositivo que contém um sensor que é colocado em contacto com a amostra (dois pedaços de amostra cortados). É feita a injeção de uma quantidade de energia na amostra, o que provoca um aumento de temperatura no sensor, sendo registada a resistência à transferência de calor que o material oferece em função do tempo. Estes valores são recolhidos pelo *software* obtendo-se um gráfico da temperatura em função do tempo.

O equipamento utilizado para esta técnica é o *Hot Disk Thermal Constants Analyser*, modelo *TPS2500*.



## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Estudos da preparação dos xerogéis/aerogéis

Na realização deste trabalho foram testados diferentes catalisadores na produção de xerogéis e aerogéis à base de sílica utilizando o precursor MTMS. Foram sempre realizados ensaios inicialmente para xerogéis e, tendo em conta os resultados obtidos, foram realizadas depois sínteses para produção de aerogéis.

Numa primeira fase realizaram-se testes experimentais utilizando o  $\text{NH}_4\text{OH}$  para quatro concentrações diferentes 4, 7, 10 e 13.2 M. Dado que o sistema químico mais estudado na literatura é referente à concentração de 10 M, os resultados obtidos para essa concentração foram utilizados como referência para comparação com os resultados obtidos com as restantes concentrações e com os restantes catalisadores. De modo a que não ocorresse alteração relativa à concentração do precursor e de outros compostos usados na síntese, optou-se por manter o volume final de solução adicionada na etapa básica sempre constante e igual a 3,1 mL.

O aspeto típico dos xerogéis obtidos para as diferentes concentrações de  $\text{NH}_4\text{OH}$  é apresentado na Figura 5.1. Estes materiais apresentaram monoliticidade, flexibilidade e uma cor branca. Estas características, apesar de já serem esperadas devido à utilização do precursor MTMS, tornaram estes materiais muito interessantes e fáceis de manusear quando comparados com os obtidos com os restantes catalisadores. Assim, os materiais obtidos foram submetidos a técnicas de caracterização cujos resultados serão apresentados e discutidos nos subcapítulos seguintes.

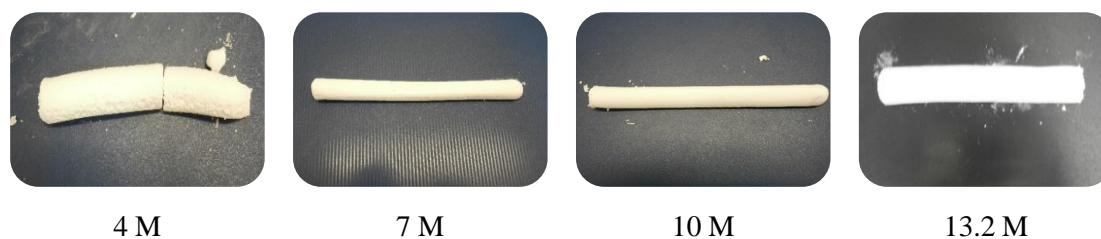


Figura 5.1 - Exemplos de xerogéis preparados para concentrações de solução básica de 4, 7, 10 e 13.2 M em  $\text{NH}_4\text{OH}$

As amostras obtidas nem todas preenchiam completamente o volume do tubo de ensaio utilizado, apresentando assim diferentes quantidades de líquido sobrenadante. Quanto menor era a concentração de base mais líquido sobrenadante existia no tubo.

Outra fase deste trabalho baseou-se na realização de sínteses utilizando a ureia e mantendo o precursor MTMS. Com a utilização da ureia na síntese dos materiais, foram efetuados diversos procedimentos (*vd.* Secção 4.1.2) que permitiram observar as estruturas do produto final obtido. O estudo realizado para compreensão dos efeitos causados pela adição de ureia foi exaustivo tendo-se recorrido a diversas alterações nas sínteses experimentais.

Iniciou-se o estudo pela utilização do procedimento de referência ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 10M), mas trocando a base  $\text{NH}_4\text{OH}$  por ureia, de modo a manter-se o sistema o mais semelhante possível ao de referência. Neste procedimento não ocorreu gelificação (Figura 5.2). Assim sendo, foi necessário recorrer a diversas alterações, desde variações das proporções dos reagentes, concentrações dos catalisadores, temperatura da estufa para gelificação e também tempo de gelificação. Em nenhuma dessas sínteses foi conseguida a gelificação do sol. As soluções foram mantidas na estufa durante mais 10 dias, de modo a comprovar que não ocorreria gelificação e, após esse tempo, as amostras mantinham-se líquidas e transparentes. As temperaturas da estufa experimentadas para gelificação foram de 27, 40 e 60°C.

No capítulo 3, estado da arte, foi referido um procedimento para obtenção de géis sintetizados com ureia (Kanamori *et al.*, 2011; Kurahashi *et al.*, 2012). Como o objetivo deste trabalho se baseava na obtenção de materiais com estruturas diferentes, apenas alterando o catalisador da etapa básica e, recorrendo ao procedimento com ureia, os reagentes utilizados eram distintos dos do  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Foram assim testadas novas alterações, de modo a tentar aproximar o mais possível os procedimentos. Adotou-se o sistema químico utilizado por Kanamori e Kurahashi (Kanamori *et al.*, 2011; Kurahashi *et al.*, 2012) mas todas as molaridades foram aproximadas o mais possível ao sistema de referência, como pode ser verificado na Tabela 4.2 (*vd.* secção 4.1.2). Foram realizadas diversas alterações, como a mudança de molaridade da solução básica e ácida, a utilização de ácido oxálico, a realização da síntese em dois passos ou em apenas um (*one pot*). De realçar ainda que as amostras foram submetidas a condições de gelificação e secagem (APD e SFE) o mais parecidas possível para ambos os sistemas. Na Figura 5.2, estão apresentados também os resultados obtidos por essas alterações, observando-se uma vez mais que não ocorreu gelificação.



Figura 5.2 - Exemplos de algumas amostras de ureia preparadas através de diversas alterações no sistema químico.

Na literatura a ureia é frequentemente utilizada em simultâneo com surfactantes, F127 ou CTAC. Deste modo foram também realizados ensaios experimentais utilizando o surfatante F127 (Figura 5.3), contudo, quando se utilizam surfactantes a estrutura dos géis é bastante afetada; optou-se então por não usar essa via já que para os géis sintetizados com a base  $\text{NH}_4\text{OH}$  não se usaram surfactantes.



Figura 5.3 - Amostra obtida com utilização do surfactante F127, para as condições do artigo (Kanamori *et al.*, 2011).

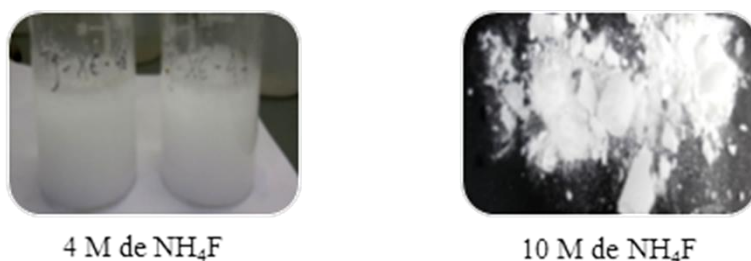
Os ensaios experimentais efetuados levaram a resultados muito díspares, existindo a necessidade de escolher um sistema que levasse à obtenção de materiais monolíticos. Recorrendo ao procedimento de Kanamori (Kanamori *et al.*, 2011) sabia-se que seria possível a obtenção de xerogéis e aerogéis com recurso ao precursor MTMS e ureia, mas utilizando como solvente a água em vez do metanol, e utilizando ácido acético em vez de ácido oxálico. Apesar dos reagentes serem diferentes, os materiais esperados apresentavam interesse e o precursor utilizado para a síntese dos mesmos era igual. Deste modo foram realizados ensaios experimentais recorrendo ao procedimento disponibilizado nos artigos e verificou-se que para esse procedimento os resultados eram mais promissores (Figura 5.4), isto é, obtiveram-se materiais monolíticos, de cor branca, mas rígidos.



Figura 5.4 - Aspeto de um xerogel de ureia.

Deste modo, os materiais escolhidos para caracterização foram os obtidos pelo procedimento de Kanamori e Kurahashi, (Kanamori *et al.*, 2011; Kurahashi *et al.*, 2012) uma vez que apenas esses apresentaram monoliticidade. Os resultados obtidos serão discutidos nos subcapítulos seguintes.

O último catalisador a ser testado no decorrer deste trabalho foi o  $\text{NH}_4\text{F}$ . Devido à escassez de informação sobre a produção de xerogéis e aerogéis recorrendo a este catalisador, optou-se por utilizar o mesmo sistema químico do  $\text{NH}_4\text{OH}$  alterando apenas para  $\text{NH}_4\text{F}$ . Foram testadas quatro concentrações diferentes de catalisador: 1, 4, 10, 11.99 M. Optou-se por não experimentar a concentração de 7 M uma vez que ocorreu precipitação para 4 e 10 M, como mostra a Figura 5.5. A concentração de 1 M foi testada para ter uma maior diluição desse catalisador e assim tentar evitar que ocorresse precipitação. Os materiais obtidos, após secagem, utilizando o  $\text{NH}_4\text{F}$  apresentam-se na Figura 5.5.

Figura 5.5 - Amostras obtidas para 4 M de  $\text{NH}_4\text{F}$  e para 10 M de  $\text{NH}_4\text{F}$ , após secagem.

Relativamente ao  $\text{NH}_4\text{F}$ , o material escolhido para caracterização e discussão dos resultados foi o equivalente ao 10 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Contudo, como o material obtido após secagem fica em pó, nem todos os testes foram realizados a estes materiais e houve testes que exigiram adaptação. Por exemplo, para medida do ângulo de contacto, o material teve que ser prensado, o que altera a textura da superfície do material podendo afetar um pouco o resultado obtido. A condutividade térmica, a densidade, a área de superfície e a porosidade não foram avaliadas devido à falta de monoliticidade do material e também por restrições económicas. Assim sendo, estes materiais apenas serão analisados de uma forma mais ligeira.

Na Tabela 5.1 resumem-se as amostras selecionadas para posterior caracterização. Este estudo realizou-se com base em três ou mais réplicas de cada amostra. A escolha das réplicas usadas na caracterização baseou-se nos critérios que se seguem. Inicialmente aplicou-se o Teste Q (Mendham *et al.*, 1989) aos valores de massa volúmica *bulk* de todas as réplicas, para perceber se existiam *outliers*, mas todas se encontravam no intervalo de confiança de 95%. Recorreu-se depois ao critério de monoliticidade para rejeição de materiais, com exceção das amostras em que se usou o  $\text{NH}_4\text{F}$ . Foi feita a média da massa volúmica e da condutividade térmica das réplicas de cada sistema, tendo-se selecionado para análise a réplica com propriedades mais próximas da média. Todos os erros associados às medidas foram avaliados com base no intervalo de confiança a 95%.

Tabela 5.1 - Amostras selecionadas para caracterização.

Sistema químico		Nanomaterial obtido	
		Xerogel	Aerogel
<b><math>\text{NH}_4\text{OH}</math></b>	4 M	TJ-XE-28	TJ-AE-54
	7 M	TJ-XE-12	TJ-AE-60
	10 M	TJ-XE-30	TJ-AE-92
	13.2 M	TJ-XE-90	TJ-AE-67
<b>Ureia</b>	2 Dias de envelhecimento	TJ-XE-65	TJ-AE-91
<b><math>\text{NH}_4\text{F}</math></b>	10 M	TJ-XE-48	-

Nos subcapítulos seguintes são discutidos os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização química e física para cada amostra escolhida e apresentam-se ainda os resultados obtidos relativos à medição da evolução de pH durante a catálise básica, bem como os tempos de gelificação de cada amostra.

## 5.2. Evolução do pH

Registou-se a evolução do pH na etapa de adição da solução de catalisador correspondente à etapa de condensação. O medidor de pH permite adquirir valores de pH com intervalos de 10 segundos, o que é razoável tendo em atenção a velocidade de adição do catalisador.

Na Figura 5.6 apresenta-se a evolução do pH ao longo do tempo de adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para as várias concentrações estudadas.

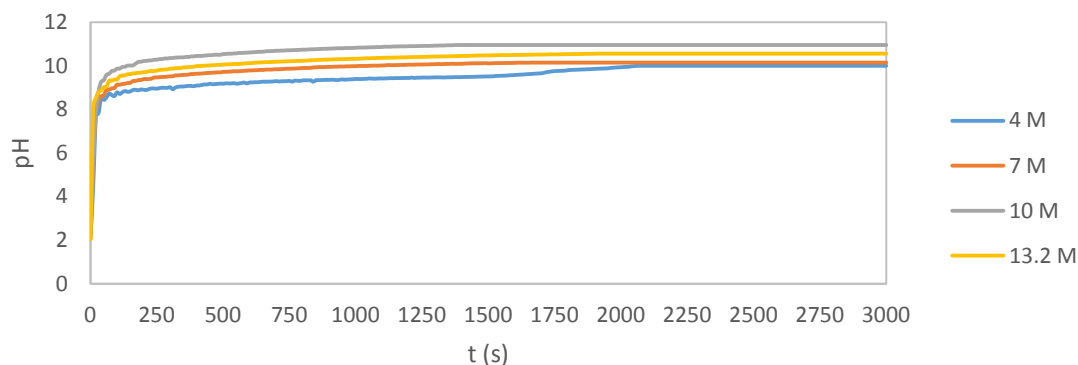


Figura 5.6 - Evolução do pH ao longo do tempo para concentrações de 4, 7, 10 e 13.2 M de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Pela observação da figura, é possível verificar que, para uma  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 10 \text{ M}$  (sistema de referência), inicialmente o pH encontra-se numa gama ácida, em 2.7, terminando num valor de pH básico, em 10.5, após a adição do catalisador básico. Para as restantes amostras, independentemente da concentração de catalisador utilizada, os valores de pH inicial e final foram muito próximo desses valores.

Verifica-se que o pH antes da adição da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , isto é, para  $t = 0$ , é um pH ácido apresentando valores entre 2.7 e 3. Esses valores já eram esperados uma vez que antes da adição do catalisador básico ocorrem as reações de hidrólise em condição ácida. Depois da adição da primeira gota da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  é visível uma subida significativa de pH para todas as amostras, estabilizando este após alguns minutos do início da adição de base num valor de pH de aproximadamente 10.

Apesar das semelhanças obtidas é possível verificar, pela Figura 5.7, que para as concentrações de 4 e 7 M o pH máximo atingido foi próximo de 10 e que, para as concentrações de 10 e 13.2 M os valores apresentam-se entre 10.5 e 11, o que demonstra a presença de uma maior quantidade de líquido sobrenadante nas concentrações de base mais baixas. Ou seja, a quantidade de líquido sobrenadante está diretamente relacionada com o nível de pH atingido isto é, varia consoante a velocidade das reações de condensação.

Pela Figura 5.7 é possível verificar que todas as amostras atingem um valor máximo de pH bastante semelhante, mas inicialmente a subida, não ocorreu com a mesma velocidade para todas as amostras, observando-se que quanto menor for a concentração de base menos abrupta é a subida, como seria de esperar.

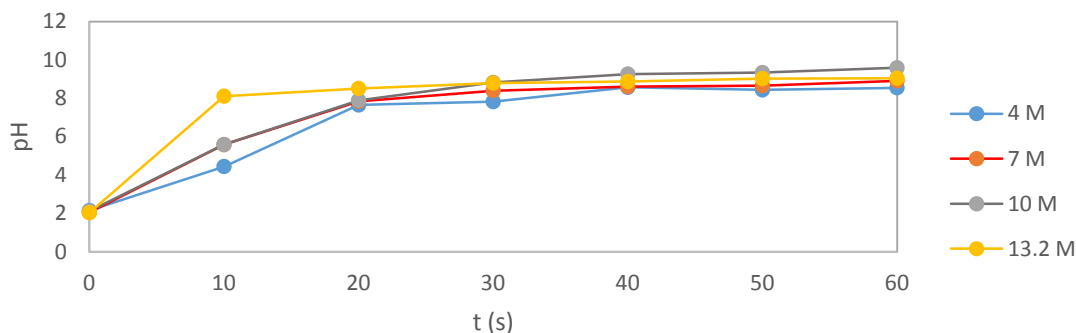


Figura 5.7 - Registo do pH no minuto inicial da adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para as concentrações de base estudadas.

Na Figura 5.8 apresenta-se a evolução do pH ao longo do tempo da adição do catalisador  $\text{NH}_4\text{F}$ . No mesmo gráfico, é mantida a evolução do pH para a amostra obtida com  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10 M), para efeitos comparativos.

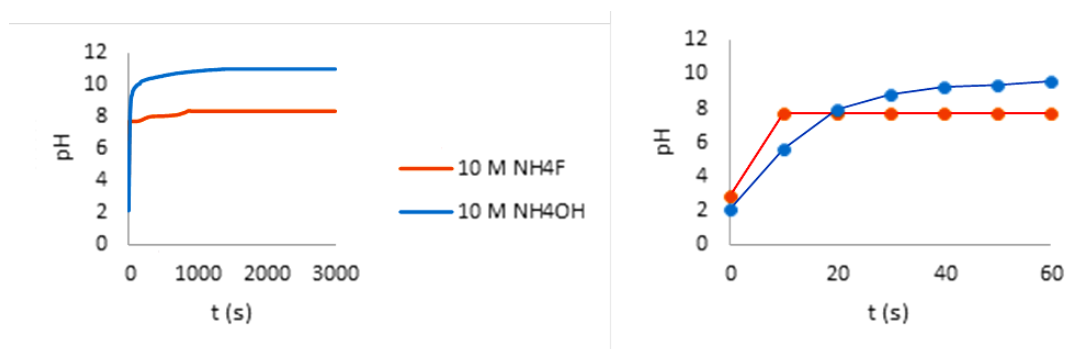
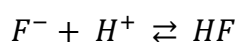


Figura 5.8 - Evolução de pH para amostras obtidas com  $\text{NH}_4\text{F}$  (10 M). Comparação com o sistema de referência.

Por observação da Figura 5.8 é possível verificar que com a utilização de  $\text{NH}_4\text{F}$  o pH obtido apresenta um valor inferior ao obtido para o  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Isto deve-se ao facto do  $\text{NH}_4\text{F}$  ser um sal neutro o que implica que o pH seja mantido em valores em torno de 7. Quando este sal se dissocia, gera uma espécie ácida ( $\text{NH}_4^+$ ) e uma espécie com carácter básico ( $\text{F}^-$ ), que conduzem aos equilíbrios mostrados a seguir:



Num meio neutro, estes equilíbrios dariam origem a um deslocamento muito ligeiro do pH para a zona ácida, logo o sal poderá ser considerado como um ácido extremamente fraco.

Contudo, dado que o meio onde se adiciona o sal já é ácido (2.8), essa condição não favorece a dissociação do  $\text{NH}_4^+$  (sentido direto) e torna mais viável a formação de HF. Uma vez que, o valor da constante de acidez ( $K_a$ ) do HF ( $\approx 6.6 \times 10^{-4}$ ) é superior ao do  $\text{NH}_4^+$  ( $9.25 \times 10^{-10}$ ) confirma-se que a formação do HF é mais fácil de ocorrer em meio ácido, do que a formação de  $\text{NH}_4^+$  nessas condições (Chang, 2010).

De facto, por observação da figura mais à direita é possível verificar que apesar do valor final de pH ser menor no caso da adição de  $\text{NH}_4\text{F}$  (o valor esperado seria em torno de 7, o que se verifica), a sua subida foi muito mais abrupta no caso da adição deste sal do que com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , devido à rápida neutralização dos iões  $\text{H}^+$  na solução. Assim, a reação sofreu um deslocamento dos iões  $\text{F}^-$  no sentido de se juntarem com os iões  $\text{H}^+$  dando origem ao composto HF. Isto acontece porque o sal dissocia-se de uma forma praticamente imediata.

Antes e depois da adição do catalisador todas as amostras com  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentavam-se líquidas e translúcidas. As amostras com  $\text{NH}_4\text{F}$ , antes da adição do sal, tinham um aspeto igual às de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , mas após poucos minutos do início da adição do catalisador apresentavam uma cor esbranquiçada com pequenos cristais.

Quando existe a formação de precipitados significa que ocorreram alterações nas condições de condensação, não restando silanóis suficientes em solução para reticular a rede do gel. Deste modo é possível verificar que o efeito predominante da gelificação ou precipitação dos géis é a subida de pH e não o valor máximo atingido.

Relativamente à ureia, não foi possível efetuar medições de evolução de pH uma vez que se trata de um composto em estado sólido e a sua adição é instantânea. Foi apenas possível registar o valor antes e após a adição da ureia. Esses resultados apresentam-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Valores de pH, antes e depois da adição de ureia.

	pH antes da adição	pH após a adição	pH após 6 horas
<b>Ureia</b>	1 - 3	3.2 - 4.5	$\approx 7$

Os valores de pH obtidos para estes materiais demonstram que a ureia atua como uma base muito fraca, o que implica que os valores de pH apresentam um aumento muito lento e uniforme atingindo a gama de pH básico só após algumas horas. De qualquer modo, o sistema químico utilizado para síntese de xerogéis e aerogéis com ureia é bastante diferente do que é utilizado para os restantes materiais. Não sendo então possível efetuar uma comparação direta.



### 5.3. Tempo de gelificação

Uma outra forma que possibilita a compreensão do efeito da adição do catalisador na etapa de catálise básica nos materiais é a medição dos tempos de gelificação, isto porque um maior tempo de gelificação indica uma menor velocidade de condensação. Na Tabela 5.3 estão representados os tempos de gelificação para cada sistema químico.

Tabela 5.3 - Tempos de gelificação medidos para cada amostra.

Amostra	Tempo de gelificação (horas)	
4 M	10.5	
NH <sub>4</sub> OH	7 M	8
	10 M	6.5
	13.2 M	5
Ureia	8	

Como era de prever e por observação da Tabela 5.3 é possível verificar que, em relação ao sistema com NH<sub>4</sub>OH, a concentração de 4 M é a que induz um maior tempo de gelificação (10.5 horas); para 13.2 M é apresentado um tempo de gelificação bastante menor (5 horas). Este resultado já seria de esperar, pois quando existe uma maior concentração de base no sistema, as reações de condensação são mais favorecidas, apresentando uma velocidade de condensação maior, o que leva a que a formação do gel ocorra mais rapidamente. Já quando a concentração de base é menor ocorre o oposto.

Deste modo é possível confirmar que a quantidade de líquido sobrenadante presente nas amostras relaciona-se diretamente com o nível de pH atingido, relacionando-se assim com a velocidade de condensação, como já foi verificado. Uma menor velocidade de gelificação implica um maior tempo de gelificação o que induz a uma maior segregação do precursor com a fase alcoólica, como já foi referido na secção 5.1.

Em relação às amostras de ureia, estas apresentam um tempo de gelificação de aproximadamente 8 horas.

De realçar que todos os valores apresentados na Tabela 5.3 são valores por excesso, já que para ser possível uma observação frequente das amostras foi necessário abrir a estufa e mexer nas amostras, o que torna a medição do tempo de gelificação um método intrusivo. De facto, desta forma a temperatura da estufa não é mantida constante ao longo de todo o processo e as amostras não são mantidas em repouso, o que induz um atraso no processo de gelificação. De notar que para a ureia, tendo em consideração a literatura Kanamori 2011 (Kanamori *et al.*,

2011), os tempos de gelificação estimados são de 6 – 6.5 horas, um pouco menores do que os obtidos neste trabalho, como já seria de esperar.

As alterações ocorridas durante o período de gelificação podem ser consultadas em maior detalhe no Anexo I.

#### 5.4. Massa volúmica *bulk*

Nas Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam-se os valores das massas volúmicas obtidas para os xerogéis e aerogéis, respetivamente.

Tabela 5.4 - Massas volúmicas médias (*bulk*) de cada amostra de xerogel.

Amostra	Massa volúmica <i>bulk</i> (kg m <sup>-3</sup> )
NH <sub>4</sub> OH – 4 M	90 ± 5
NH <sub>4</sub> OH – 7 M	87 ± 6
NH <sub>4</sub> OH – 10 M	83 ± 6
NH <sub>4</sub> OH – 13.2 M	75 ± 4
Ureia	238 ± 48

Os valores obtidos para os xerogéis demonstram que, apesar do volume de catalisador na etapa de catálise básica utilizado ser igual para todas as amostras, as massas volúmicas obtidas são diferentes para cada material. Deste modo e por observação da Tabela 5.4 verifica-se que quanto maior for a concentração de base menor será a densidade do material obtido. Assim, um material sintetizado com uma concentração de base de 4 M apresenta-se mais denso do que um material obtido com uma concentração de 13.2 M. Ou seja, quanto maior é o tempo de gelificação, maior é a segregação de fases o que implica uma gelificação parcial, levando a uma maior concentração de precursor só numa parte do tubo que vai dar origem a materiais mais densos.

Como os materiais sintetizados com ureia são obtidos através de reagentes diferentes, não pode ser realizada uma comparação direta com o NH<sub>4</sub>OH, mas é possível verificar que os valores da massa volúmica obtidos para esses materiais são bastante mais elevados. Este facto já era esperado devido ao aspeto rígido e da estrutura fechada dos materiais obtidos.

Relativamente ao NH<sub>4</sub>F, como não ocorreu a formação de géis, não foi possível efetuar a medida de massa volúmica *bulk* do material.

Na Tabela 5.5 estão representados os valores das massas volúmicas obtidas, mas neste caso para os aerogéis. Por observação dos valores obtidos conclui-se que os aerogéis derivados de

MTMS, são cerca de 10-40 kg m<sup>-3</sup> menos densos que os xerogéis. Sendo o material hidrofóbico (*vd* secção 5.5.2), não seria de esperar um encolhimento dramático da estrutura do xerogel devido à baixa afinidade entre a estrutura sólida e o metanol.

Tabela 5.5 - Massas volúmicas médias (*bulk*) de cada amostra de aerogel.

Amostra	Massa volúmica <i>bulk</i> (kg m <sup>-3</sup> )
NH <sub>4</sub> OH – 4 M	81 ± 12
NH <sub>4</sub> OH – 7 M	67 ± 10
NH <sub>4</sub> OH – 10 M	49 ± 2
NH <sub>4</sub> OH – 13.2 M	59 ± 13
Ureia	202 ± 75

Pela razão descrita anteriormente a ureia apresenta um valor de massa volúmica bastante diferente dos restantes. Comparando o valor obtido com o da literatura (Kanamori *et al.*, 2011), verifica-se que o valor obtido é bastante inferior ao da literatura (330 kg m<sup>-3</sup>; amostra sem surfactante). Este resultado pode ser devido às condições de secagem supercrítica utilizadas, Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Comparação das condições de operação da secagem supercrítica deste trabalho e de Kanamori (Kanamori *et al.*, 2011).

		Pressão (bar)	Temperatura célula (°C)
<b>Amostra</b>	MeOH	120	50
	CO <sub>2</sub>	~ 150	50
<b>Kanamori</b>	2- Propanol	-	-
	CO <sub>2</sub>	~ 140	80

Pela tabela verifica-se que o solvente usado na secagem, mas também na síntese (*vd*. Secção 3, Tabela 3.1), não foi o mesmo para ambos os sistemas. Quando se usa propanol é causado um maior impedimento estéreo do que no caso do metanol, por ser uma molécula maior, o que implica uma menor velocidade de condensação e, conseqüentemente, maiores unidades estruturais, levando a uma maior densidade dos materiais (Ochoa *et al.*, 2012).

Outro fator, que poderá influenciar a baixa densidade é a utilização de caudais muito baixos de CO<sub>2</sub>. Apesar de na literatura não estar descrito o valor do caudal de CO<sub>2</sub> usado, neste trabalho a secagem foi realizada com caudais muito baixos o que implica uma menor densidade por não causar tanta destruição da rede.

Para as principais aplicações desejadas os xerogéis e aerogéis à base de sílica devem apresentar baixa densidade. Assim sendo, conclui-se que os materiais sintetizados com  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentam um maior interesse do que os obtidos a partir de ureia.

## 5.5. Estrutura química dos materiais

### 5.5.1. FTIR

Para analisar a estrutura química dos materiais sintetizados recorreu-se à espectroscopia de infravermelho, como referido na secção 4.2.1. De modo a tornar mais compreensível a análise de FTIR, vão ser apresentados seis gráficos: três para os xerogéis e três gráficos para os aerogéis, cada um referente a um catalisador diferente. O espectro obtido para o material sintetizado com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 10 M apresenta-se em todos os gráficos de modo a ser utilizado para fins comparativos. Os picos e o tipo de vibração presentes na análise dos espectros que se seguem encontram-se de acordo com a literatura (Al-Oweini e El-Rassy, 2009; Becker *et al.*, 1997).

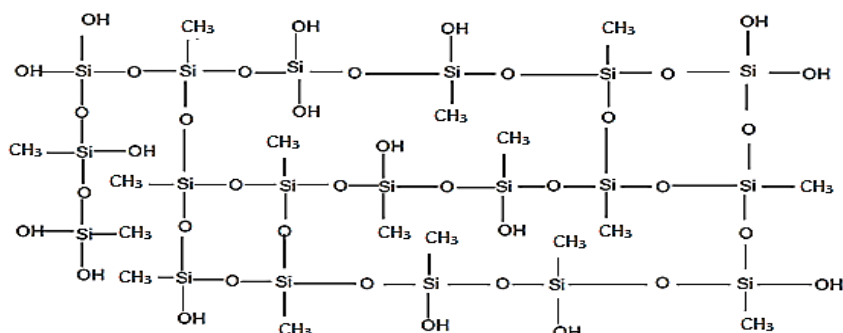


Figura 5.9 - Estrutura química dos géis obtidos com o precursor MTMS.

Durante a realização do FTIR foi possível verificar que, para qualquer que fosse o catalisador utilizado, existiam muitas bandas comuns em todos os espectros de infravermelho. Sendo assim, far-se-á primeiro uma descrição mais geral das bandas comuns e depois discutir-se-á em cada caso apenas os aspetos diferentes. De qualquer modo, as figuras estão sempre acompanhadas de indexação no próprio espectro, o que facilita a análise. As posições das bandas de vibração encontram-se sumariadas em tabelas no Anexo II. As bandas referentes à presença de grupos OH da rede de sílica ou de água adsorvida no KBr encontram-se em  $1600 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ , para as vibrações de deformação, e em  $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ , para as vibrações de valência com presença de pontes de hidrogénio. Nestas bandas ocorre a sobreposição das vibrações de alongamento do OH e das ligações Si-O. O facto destas bandas se apresentarem largas deve-se a contaminações do KBr. As bandas relativas às ligações Si-O-Si aparecem em

1000 - 1100  $\text{cm}^{-1}$ , como já seria de esperar devido à estrutura química esperada para os géis à base de sílica, como se encontra apresentado na Figura 5.9.

Os espectros de infravermelho obtidos para os xerogéis de sílica preparados com a base  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para as diferentes concentrações de solução básica, encontram-se apresentados na Figura 5.10.

O primeiro pico, referente a vibração de deformação ( $\delta$ ) da ligação O-Si-O aparece próximo dos 400  $\text{cm}^{-1}$ . As vibrações de valência da ligação Si-O encontram-se representadas entre 520 e 550  $\text{cm}^{-1}$ . Também o pico a 920  $\text{cm}^{-1}$  representa as vibrações de valência no plano da ligação Si-O, aparecendo na gama dos 770  $\text{cm}^{-1}$  as vibrações de valências simétricas do mesmo grupo.

Relativamente às bandas que ocorrem em 1000 - 1100  $\text{cm}^{-1}$  e 680  $\text{cm}^{-1}$  dizem respeito à existência de vibrações de valência assimétricas e simétricas da ligação Si-O-Si, respetivamente.

A existência da ligação Si-C é confirmada pelo aparecimento do pico no valor 850  $\text{cm}^{-1}$ , que representa as vibrações de valência dessa ligação.

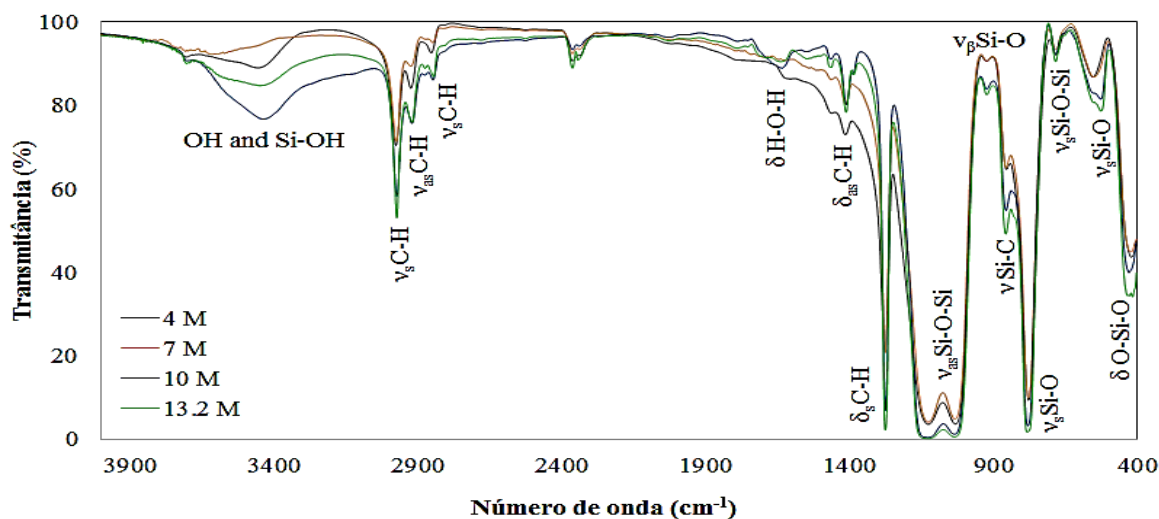


Figura 5.10 – Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier obtidos para os xerogéis preparados com  $\text{NH}_4\text{OH}$  a diferentes concentrações.

As ligações CH, ligações características dos grupos  $\text{CH}_3$  do precursor e que conferem hidrofobicidade ao material, encontram-se em várias zonas do espectro: em 2800 - 2970  $\text{cm}^{-1}$  e 2920  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem as vibrações de valência simétricas e assimétricas, respetivamente, representativas dos grupos  $-\text{CH}_3$ ; em 1270  $\text{cm}^{-1}$  e 1400 - 1460  $\text{cm}^{-1}$ , encontram-se as vibrações de deformação simétricas e assimétricas dos grupos  $-\text{CH}_3$  e  $\text{Si-CH}_3$ .

Observam-se ainda bandas características da presença de dióxido de carbono na gama de número de onda 2200 – 2400  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas são devidas a interferências do meio de análise.

Por observação da Figura 5.10 é possível verificar que para qualquer que seja a concentração de base utilizada os espectros obtidos apresentam-se bastante semelhantes.

Pela Figura 5.10 e pela Tabela III.1 (Anexo II) conclui-se que os xerogéis representados apresentam na sua constituição todas as ligações esperadas: Si-O-Si, OH e  $\text{CH}_3$ . Confirma-se assim a estrutura destes géis apresentada na Figura 5.9.

Na Figura 5.11 apresentam-se os espectros obtidos para os aerogéis sintetizados com diferentes concentrações de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

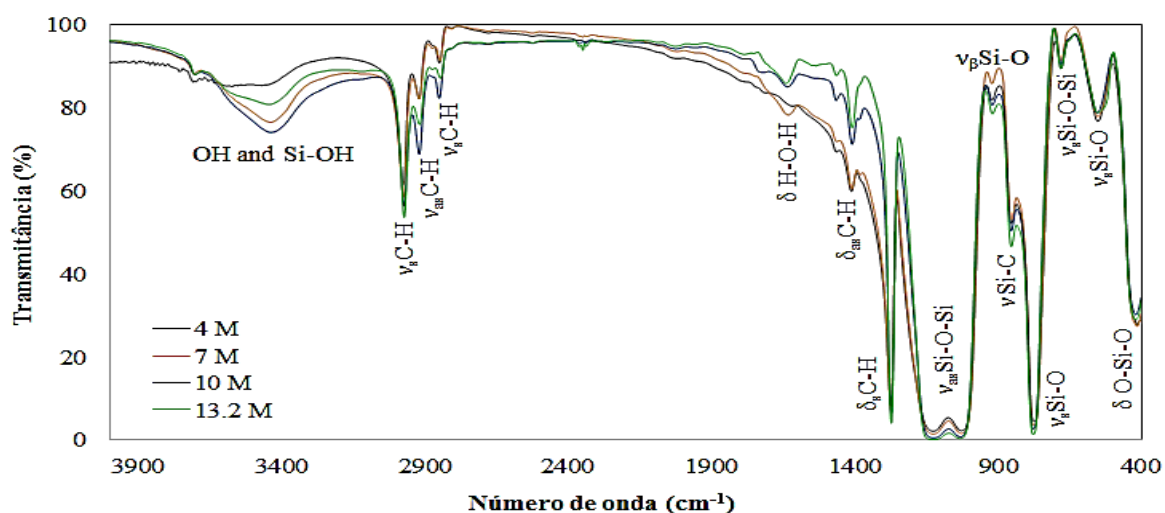


Figura 5.11 – Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier obtidos para os aerogéis preparados com  $\text{NH}_4\text{OH}$  a diferentes concentrações.

Como era espectável os espectros dos xerogéis e dos aerogéis são muito similares. Isto deve-se ao facto da constituição dos géis ser igual para ambos, alterando apenas a secagem efetuada. As pequenas variações entre estes devem-se seguramente a diferentes espessuras ou concentrações locais nas pastilhas. Adicionalmente, as diferenças mais significativas na banda de OH podem dever-se a contaminação do KBr, apesar de todos os cuidados tomados para minimizar a adsorção de água.

Relativamente ao precipitado obtido com  $\text{NH}_4\text{F}$ , Figura 5.12, conclui-se que a sua constituição é idêntica à dos géis obtidos com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , com os mesmos picos relevantes para os mesmos números de onda. Esta semelhança deve-se ao facto da estrutura do material final ser a mesma, o que também confirma que o  $\text{NH}_4\text{F}$  é removido durante a secagem.

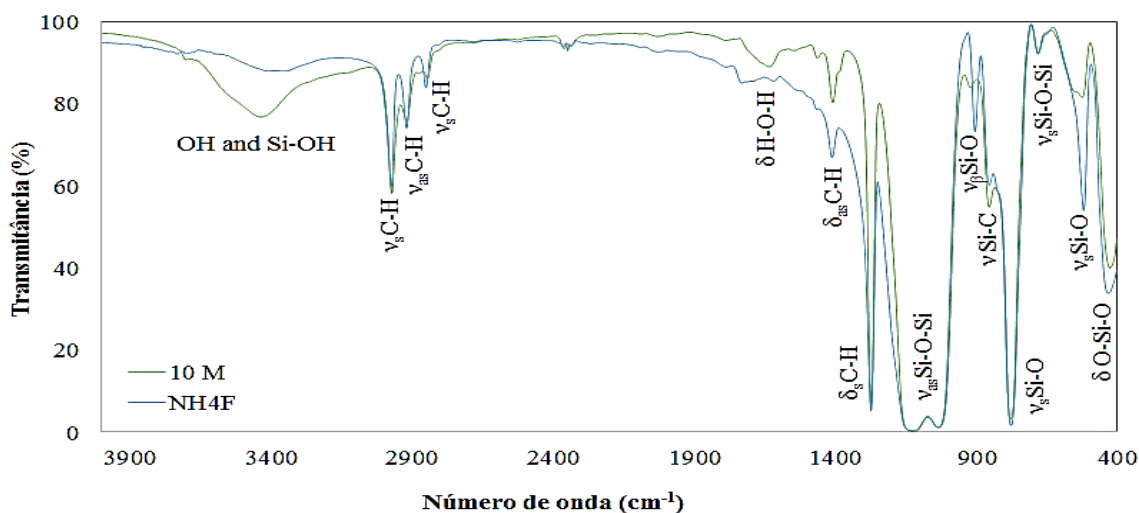


Figura 5.12 – Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier obtidos para o precipitado resultante da síntese com  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Relativamente aos xerogéis sintetizados utilizando ureia, os espectros obtidos já apresentam algumas diferenças.

Na Figura 5.13 apresenta-se o espectro obtido para um xerogel sintetizado com ureia.

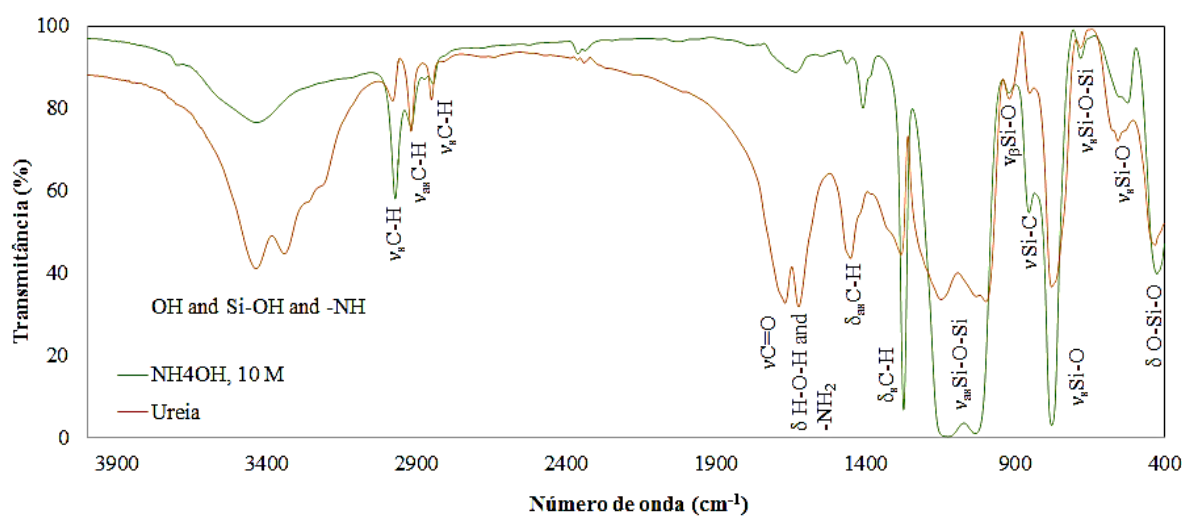


Figura 5.13 - Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier obtidos para o xerogel preparado com ureia. Comparação com o xerogel preparado com  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10 M).

Verifica-se que os picos referentes às ligações da sílica existentes no espectro do xerogel obtido com ureia apresentam uma menor intensidade que no espectro do xerogel obtido com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , à exceção dos picos em  $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$  e  $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ . Estes últimos apresentam contribuição dos grupos  $\text{NH}$  e  $\text{NH}_2$  característicos da ureia. A  $1670 \text{ cm}^{-1}$  também é visível um pico de maior intensidade no espectro correspondente à ureia, o qual está relacionado com a presença da ligação  $\text{C}=\text{O}$  da ureia. De realçar que, se estes picos aparecem no espectro de

infravermelho, a ureia não é totalmente removida na etapa de secagem, ficando retida na estrutura do material final. Comparando com a intensidade dos picos obtidos para  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10 M), é possível verificar que a presença de ureia parece não permitir uma ligação Si-O-Si muito extensa. Além disso, a retenção da ureia pode trazer outras desvantagens, como a liberação de matéria do material a temperaturas relativamente baixas.

O espectro FTIR do aerogel obtido para a formulação com ureia apresenta-se na Figura 5.14.

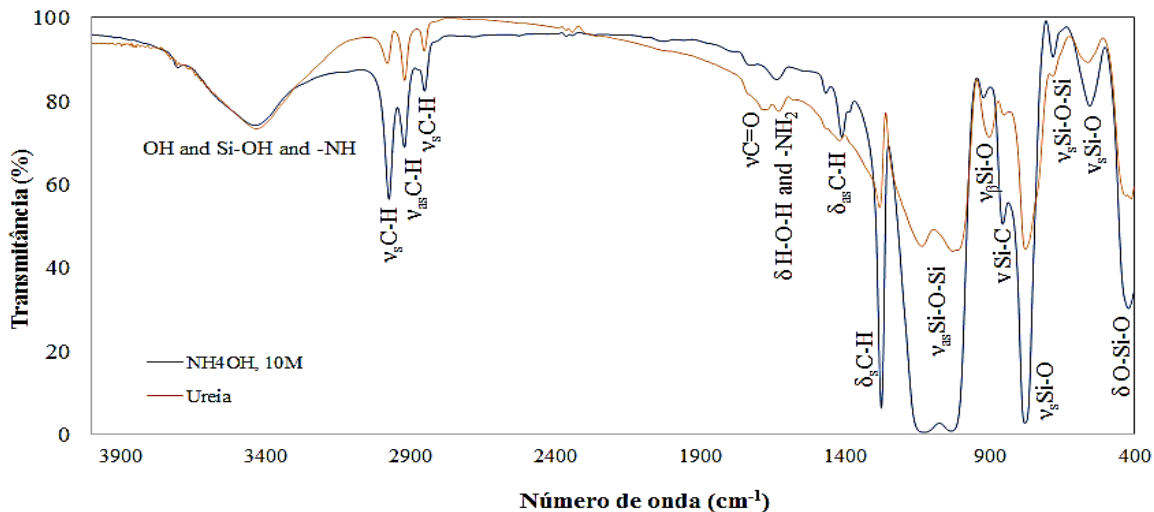


Figura 5.14 – Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier obtidos para o aerogel preparado com ureia. Comparação com o xerogel preparado com  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10 M).

As bandas relevantes existentes no espectro do xerogel são também visíveis no aerogel, apresentando como principal diferença a intensidade dos picos. Ou seja, nos aerogéis os picos representativos de presença de ureia são muito menos intensos ou quase imperceptíveis, o que significa que com a secagem supercrítica é removida a maior parte da ureia. Em ambos os materiais, xerogéis e aerogéis, a banda das vibrações de valência assimétricas das ligações Si-O-Si, entre  $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ , é menos intensa que para os materiais obtidos com os outros catalisadores, o que demonstra que a ureia pode inibir em parte a condensação dos silanóis, possivelmente pelo impedimento estérico que provoca no meio reacional.

Em ambas as figuras, xerogel e aerogel sintetizado com ureia verifica-se que os picos referentes às ligações Si-O-Si em  $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  apresentam diferentes tamanhos, o que não aconteceu para os restantes catalisadores que, apresentavam esses picos iguais. Esta diferença de tamanho de picos de sílica ocorre quando a rede de sílica é mais organizada, o que era esperado dos materiais sintetizados à base de ureia.



### 5.5.2. Ângulo de Contacto

De modo a avaliar a hidrofobicidade dos materiais obtidos, xerogéis e aerogéis à base de sílica, recorreu-se à medição do seu ângulo de contacto com água ( $\theta$ ). Na Tabela 5.7 e 5.8 estão apresentados os valores de ângulo de contacto obtidos para cada tipo de material, xerogel e aerogel, respetivamente, e para os catalisadores estudados.

Tabela 5.7 - Ângulos de contacto com água para cada amostra de xerogel preparada com o precursor MTMS e várias condições de síntese.

Amostra	Ângulo de contacto médio (°)
NH <sub>4</sub> OH - 4 M	143.6 ± 6.5
NH <sub>4</sub> OH - 7 M	141.5 ± 4.4
NH <sub>4</sub> OH - 10 M	149.0 ± 7.8
NH <sub>4</sub> OH - 13.2 M	147.3 ± 6.0
Ureia	139.8 ± 9.8
NH <sub>4</sub> F	-

Com base nos valores apresentados, pode concluir-se que todos os materiais apresentam natureza altamente hidrofóbica. Deste modo pode afirmar-se que a hidrofobicidade dos materiais é determinada pelo precursor utilizado. Sendo estes materiais sintetizados com o precursor MTMS, apresentam grupos metilo (-CH<sub>3</sub>) na sua constituição, justificando estes valores. Estes grupos são grupos não polares que se mantêm ligados a cada Si dentro da estrutura da rede sólida tridimensional, desfavorecendo deste modo a adsorção de água nestes materiais.

Apesar dos materiais com ureia apresentarem um ângulo de contacto um pouco inferior, observando o intervalo de incerteza verifica-se que os valores se mantêm na mesma gama, sendo deste modo uma diferença pouco significativa. De qualquer modo, tal como visto no FTIR, a existência de ureia retida na estrutura pode induzir uma descida no valor do ângulo de contacto, pelas pontes de hidrogénio que os grupos -NH podem estabelecer com a água. Uma distribuição não uniforme da ureia na matriz do xerogel pode também explicar a maior variabilidade observada neste caso para os valores do ângulo de contacto.

Tabela 5.8 - Ângulos de contacto com água para cada amostra de aerogel preparada com o precursor MTMS e várias condições de síntese.

Amostra	Ângulo de contacto médio (°)
NH <sub>4</sub> OH - 4 M	155.0 ± 8.4
NH <sub>4</sub> OH - 7 M	151.5 ± 10.6
NH <sub>4</sub> OH - 10 M	146.9 ± 3.6
NH <sub>4</sub> OH - 13.2 M	141.9 ± 5.3
Ureia	153.4 ± 7.6
NH <sub>4</sub> F	-

Pela Tabela 5.8 observa-se que os aerogéis à base de sílica são materiais igualmente com carácter altamente hidrofóbico, como já seria de esperar. Aqui o ângulo de contacto no caso da síntese com ureia já não tende a descer, nem a sua variabilidade é tão elevada. Isto faz sentido, tendo em atenção que a secagem supercrítica remove quase toda a ureia (de acordo com os resultados obtidos no FTIR).

O ângulo de contacto para o caso do sal NH<sub>4</sub>F não foi medido porque os materiais obtidos foram precipitados em vez de géis, o que não possibilitou obter uma superfície com as condições necessárias para se efetuar a medição do ângulo de contacto. Ainda assim, tentou-se prensar o material de forma a obter um filme com superfície lisa, apesar disso alterar a textura da superfície do material e consequentemente o ângulo de contacto. Contudo devido ao material não agregar não foram conseguidas as condições necessárias. De qualquer forma, de acordo com a literatura, os materiais sintetizados com NH<sub>4</sub>F são também eles hidrofóbicos (Zagonel, 2003).

Em suma, conclui-se que os materiais obtidos, na generalidade, apresentam valores de ângulos de contacto muito elevados, o que os caracteriza como materiais altamente hidrofóbicos. Esta natureza permite que, ao contrário dos aerogéis de sílica nativos (sem grupos CH<sub>3</sub>), os aerogéis/xerogéis de sílica modificados com grupos CH<sub>3</sub> não sofram degradação com o tempo por efeito da humidade ambiente.

### 5.5.3. Análise Elemental

De modo a obter um conhecimento acerca das percentagens mássicas dos elementos químicos azoto, carbono, hidrogénio e oxigénio presentes nas diferentes amostras realizou-se análise elemental às mesmas.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Percentagens mássicas experimentais obtidas para as amostras de xerogel e aerogel preparadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ureia e  $\text{NH}_4\text{F}$ .

	<b>Amostra</b>	<b>% N (w/w)</b>	<b>% C (w/w)</b>	<b>% H (w/w)</b>	<b>% S (w/w)</b>	<b>% O (w/w)</b>
<b>Xerogel</b>	$\text{NH}_4\text{OH}$ 4 M	0.377	17.117	4.789	$\leq 100$ ppm	1.015
	$\text{NH}_4\text{OH}$ 10 M	0.227	18.371	4.235	$\leq 100$ ppm	0.986
	$\text{NH}_4\text{OH}$ 13.2 M	0.176	18.885	4.835	$\leq 100$ ppm	1.036
	Ureia	15.740	15.364	5.22	$\leq 100$ ppm	11.931
	$\text{NH}_4\text{F}$	0.142	16.092	4.662	$\leq 100$ ppm	1.304
<b>Aerogel</b>	$\text{NH}_4\text{OH}$ 4 M	0.176	17.354	4.867	$\leq 100$ ppm	1.039
	$\text{NH}_4\text{OH}$ 10 M	0.233	17.987	4.840	$\leq 100$ ppm	1.076
	$\text{NH}_4\text{OH}$ 13.2 M	0.171	18.896	4.871	$\leq 100$ ppm	1.074
	Ureia	0.212	14.220	4.717	$\leq 100$ ppm	1.472

Pela observação da Tabela 5.9, no caso dos xerogéis, é possível verificar que os valores experimentais das percentagens mássicas de cada elemento para as amostras relativas ao  $\text{NH}_4\text{OH}$  são bastante semelhantes. Relativamente aos xerogéis preparados com ureia, os valores são muito distintos apresentando valores de N e de O muito superiores às restantes amostras. Estas diferenças devem-se à presença de ureia no xerogel, como já comprovado por FTIR. Relativamente ao elemento N, é possível verificar que nas amostras obtidas com  $\text{NH}_4\text{OH}$  o valor da sua percentagem mássica é residual comprovando a remoção do catalisador básico durante a secagem. Em relação aos xerogéis obtidos com o  $\text{NH}_4\text{F}$  verifica-se que apresenta valores de N, C e H semelhantes aos obtidos com  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Já em relação às percentagens mássicas relativas ao elemento O é visível que o valor é um pouco superior. Este facto também foi comprovado pela análise FTIR uma vez que a intensidade dos picos para as ligações Si-O era superior à dos materiais sintetizados com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

No caso dos aerogéis esta diferença não ocorre, tendo todas as amostras valores muito semelhantes. A quantidade de N no aerogel obtido com ureia é também residual, mostrando que durante a secagem supercrítica a ureia é praticamente toda removida.

Os valores obtidos por este teste, para cada um destes elementos, são agora comparados com valores calculados com base em hipóteses de estrutura. Esta comparação permitirá concluir com maior rigor sobre a razão das pequenas variações nas percentagens de C. Estas variações podem relacionar-se com a extensão da reação de condensação.

Os valores teóricos são calculados com base na estrutura química hipotética de cada amostra considerando o seu precursor. Todas as amostras analisadas são derivadas, como já foi referido, do precursor MTMS. Para determinação dos valores das percentagens mássicas teóricas é necessário lembrar a Figura 5.9 que se refere à estrutura química dos aerogéis/xerogéis. Assim sendo são assumidos dois cenários: o cenário 1, que corresponde à ocorrência de condensação completa, onde a cada átomo silício (Si) existente está ligado a um grupo metilo (-CH<sub>3</sub>) e três oxigénios (O), que por sua vez se ligam a outros silícios - como estes oxigénios são partilhados, cada átomo de silício apresenta 1,5 átomos de oxigénio; o cenário 2 refere-se à condensação incompleta onde cada átomo de silício se liga a um grupo metilo, dois átomos de oxigénio partilhados, um átomo de oxigénio não partilhado e um átomo de hidrogénio (grupo OH). Como a estrutura dos materiais obtidos é igual para todas as amostras, uma vez que o precursor é sempre o mesmo, as percentagens mássicas teóricas dos elementos C, H, O são iguais independentemente do catalisador utilizado. Os cálculos efetuados encontram-se no Anexo III.

Na Tabela 5.10 encontram-se os valores obtidos das percentagens mássicas teóricas dos elementos Si, C, H e O para os cenários 1 e 2.

Tabela 5.10 - Percentagens mássicas teóricas obtidas para as amostras de xerogel/aerogel derivados de MTMS.

		% Si (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% O (w/w)
<b>Cenário 1</b>	Condensação completa	41.9	17.9	4.5	35.7
<b>Cenário 2</b>	Condensação incompleta	36.9	15.8	5.3	42.0

Quando se determinaram as percentagens teóricas, os grupos OH que se encontram na extremidade da estrutura, não foram contabilizados.

Observando a Tabela 5.10, verifica-se que a percentagem mássica teórica de carbono obtida pelo cenário 1 é muito próxima dos resultados experimentais obtidos para as amostras referentes ao NH<sub>4</sub>OH, o que leva a crer que ocorre condensação completa nestes materiais. Mesmo assim, parece haver uma ligeira tendência para menor extensão da condensação quando se reduz a concentração da solução básica. No caso da ureia, os valores experimentais encontram-se mais próximos do cenário 2, que corresponde a uma condensação incompleta, comprovando o efeito inibidor da ureia no processo de condensação. Esta conclusão é mais

óbvia no caso dos aerogéis, onde as percentagens experimentais obtidas não são influenciadas pela ureia retida na estrutura.

As percentagens obtidas para o hidrogénio apresentam valores experimentais concordantes com o cenário 1 para todas as amostras, exceto para o xerogel com ureia, por efeito da presença desta. No entanto, dado que se desprezaram os grupos OH dos terminais da estrutura, o elemento H não é muito conveniente para traçar conclusões sobre a extensão da reação, ao contrário do elemento C.

Relativamente às percentagens obtidas para o oxigénio, verifica-se que os valores obtidos teoricamente são muito superiores aos experimentais. Este facto pode ser explicado pelo facto de a temperatura no forno do equipamento (1060°C) não ser suficiente para quebrar as ligações Si-O do interior da estrutura da sílica. Assim, estes não são contabilizados nos valores experimentais.

Deste modo conclui-se que os xerogéis/aerogéis obtidos com NH<sub>4</sub>OH e NH<sub>4</sub>F apresentam condensação completa e que os xerogéis/aerogéis produzidos com ureia apresentam condensação incompleta.

## 5.6. Caraterização da microestrutura dos materiais

### 5.6.1. Picnometria de Hélio

De forma a determinar a massa volúmica real ( $\rho_{\text{esqueleto}}$ ) das amostras, recorreu-se à técnica de picnometria de hélio. Os resultados obtidos para cada amostra analisada encontram-se na Tabela 5.11, bem como a porosidade de cada material que é calculada com base na massa volúmica *bulk* e na massa volúmica real.

Tabela 5.11 - Massas volúmicas *bulk*, massas volúmicas do esqueleto e respetivas porosidades dos materiais analisados.

Amostras	$\rho_{\text{bulk}}$ (kg m <sup>-3</sup> )	$\rho_{\text{esqueleto}}$ (kg m <sup>-3</sup> )	Porosidade (%)
NH <sub>4</sub> OH - 4 M	90	1369.9	93.5
NH <sub>4</sub> OH - 7 M	87	-	-
<b>Xerogel</b> NH <sub>4</sub> OH - 10 M	83	1293.3	93.6
NH <sub>4</sub> OH - 13.2 M	75	1408.0	94.7
Ureia	238	1406.1	83.1

Tabela 5.11 - Massas volúmicas *bulk*, massas volúmicas do esqueleto e respectivas porosidades dos materiais analisados (continuação).

Amostras	$\rho_{bulk}$ (kg m <sup>-3</sup> )	$\rho_{esqueleto}$ (kg m <sup>-3</sup> )	Porosidade (%)
NH <sub>4</sub> OH - 4 M	91	1420.2	93.6
NH <sub>4</sub> OH - 7 M	-	-	-
<b>Aerogel</b> NH <sub>4</sub> OH - 10 M	49	1360.6	96.2
NH <sub>4</sub> OH - 13.2 M	59	1200.9	95.1
Ureia	202	1271.4	84.1

Os valores obtidos mostram que, no caso dos xerogéis, para os materiais sintetizados para as diferentes concentrações de NH<sub>4</sub>OH, quanto maior a concentração de base menos denso é o material e conseqüentemente mais poroso se apresenta o mesmo. Sendo assim, o material que apresenta uma concentração de 4 M é o mais denso ( $\approx 90 \text{ kg m}^{-3}$ ) contendo uma porosidade de  $\approx 93.5\%$ .

No caso do xerogel sintetizado com ureia, a sua porosidade aproxima-se de 83%, o que implica que é um material muito mais denso que os sintetizados com NH<sub>4</sub>OH.

Relativamente aos aerogéis obtidos com NH<sub>4</sub>OH e ureia é possível verificar que o segundo se mantém mais denso que os restantes, apresentando assim uma porosidade menor ( $\approx 84\%$ ). Em relação aos aerogéis preparados com NH<sub>4</sub>OH é possível verificar que os valores da porosidade são os mais elevados. Este facto já era esperado por análise da sua massa volúmica *bulk* (vd. Secção 5.4). No geral, nota-se que os aerogéis têm porosidade superior à dos xerogéis, o que também seria espectável.

### 5.6.2. SEM

Para um conhecimento mais aprofundado da microestrutura da rede sólida dos materiais obtidos é crucial recorrer à microscopia eletrónica de varrimento, SEM.

As amostras analisadas foram observadas para diferentes ampliações, 500x, 3500x e 5000x, de modo a ser possível a observação do material a um nível mais preciso. Neste trabalho serão apresentadas as imagens obtidas na menor e maior ampliação.

Na Figura 5.15 estão apresentadas as imagens obtidas para os xerogéis preparados com NH<sub>4</sub>OH para as concentrações de 4, 10 e 13.2 M, para ampliações de 500x e 5000x.

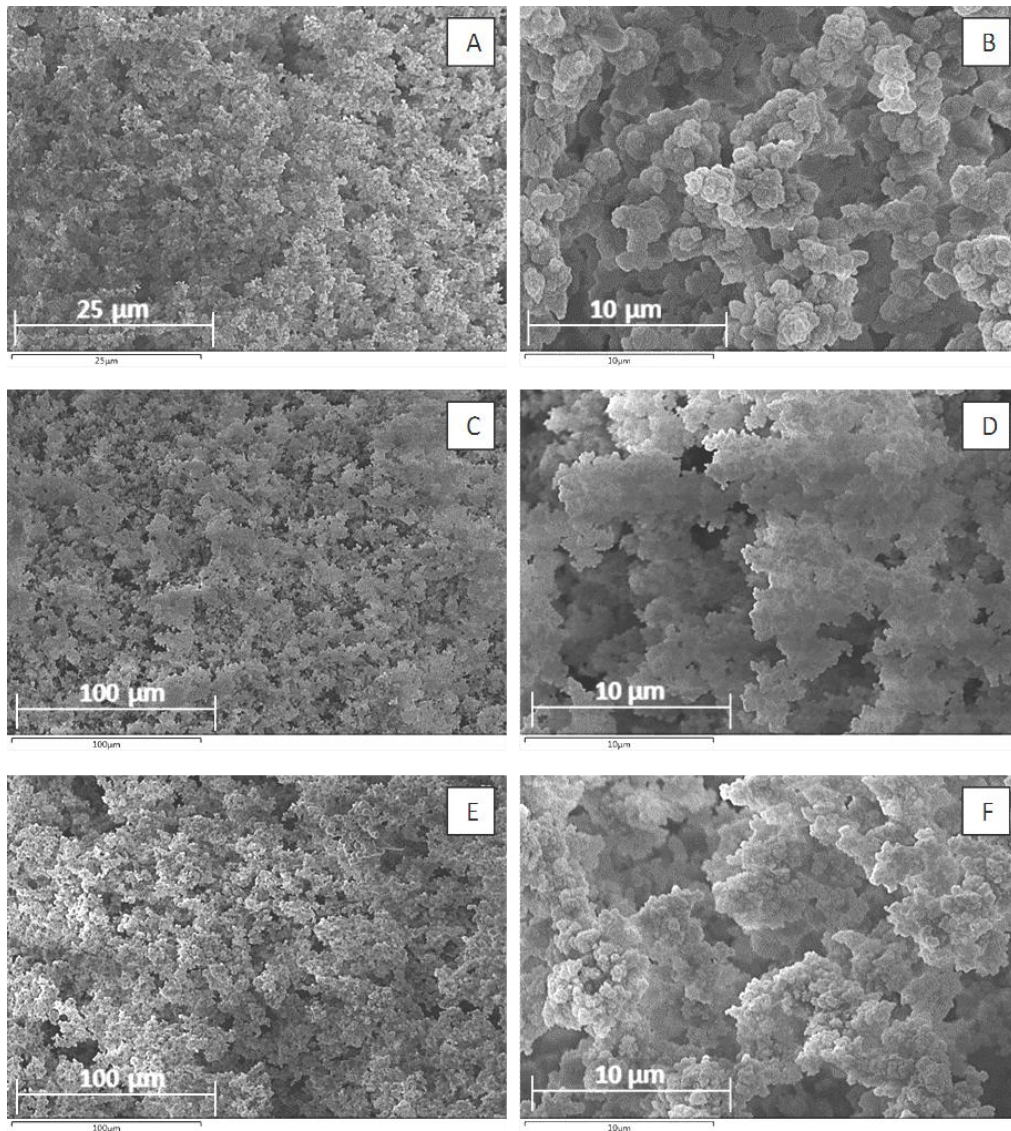


Figura 5.15 - Imagens de SEM para amostras de xerogel: A e B)  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 4 M, ampliação 500x e 5000x, respetivamente. C e D)  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 10 M, ampliação 500x e 5000x. E e F)  $\text{NH}_4\text{OH}$  - 13.2 M ampliação 500x e 5000x.

As imagens obtidas pelo SEM para as amostras de 4, 10 e 13.2 M demonstram que todas as estruturas apresentam uma estrutura tridimensional muito porosa e ramificada. Comparando as imagens A, C e E da Figura 5.15 verifica-se que para ampliações menores, todas as amostras apresentam uma morfologia bastante semelhante tendo na sua constituição unidades estruturais esféricas de pequeníssimas dimensões ( $\ll 1 \mu\text{m}$ ). De referir que a amostra relativa a 4 M não apresenta tantos espaços vazios, o que vem confirmar os resultados obtidos para a densidade e para a porosidade. Nas imagens B, D e F é também verificado que as unidades estruturais da amostra referente a 4 M são um pouco mais distinguíveis e maiores do que as restantes; isto deve-se à estrutura destas amostras apresentar uma rede sólida mais densa. De facto, quanto menor é a concentração de base, maior é o tempo de gelificação porque menor é

a velocidade de condensação, o que leva a um crescimento mais organizado da rede sólida e à formação de unidades estruturais maiores.

Para ser possível uma visualização mais pormenorizada das unidades estruturais das amostras seria necessário recorrer ao microscópio eletrónico de transmissão (TEM).

Relativamente ao xerogel obtido com ureia, na Figura 5.16 estão apresentadas as imagens referentes às ampliações de 500x e 5000x.

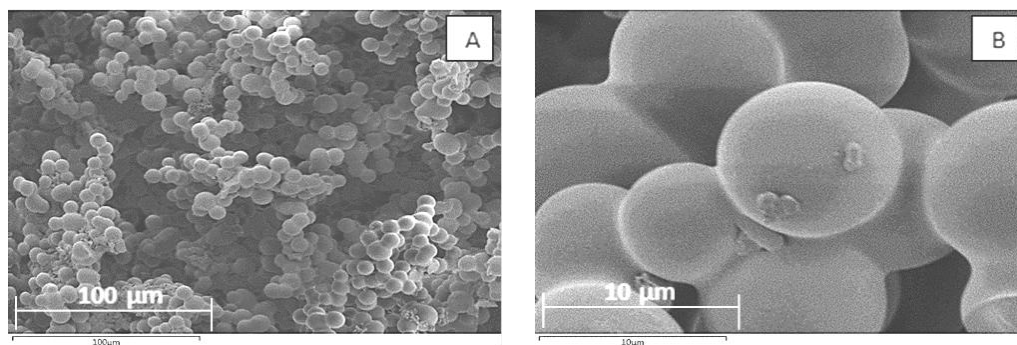


Figura 5.16 - Imagens de SEM para amostras de xerogel preparado com ureia: A) ampliação 500x; B) ampliação 5000x.

Neste caso observa-se que as unidades estruturais que constituem a rede sólida apresentam uma forma esférica quase perfeita e tamanho de 5-10 µm. No caso da imagem A, é possível verificar aglomerados compactos de unidades estruturais bem definidas, elas mesmas sem porosidade aparente, o que torna o material mais denso. Mais uma vez, o maior crescimento das unidades estruturais está relacionado com uma maior organização da rede, devido a uma velocidade de condensação muito lenta, neste caso com pH abaixo de 7. De facto, a condensação ocorre em meio ácido ou seja, a condensação apresenta uma velocidade relativa inferior à da hidrólise o que induz o crescimento das unidades estruturais, por crescimento da rede ser menos ramificado/desorganizado. Na imagem B, verifica-se também a existência de pescoços bastante largos entre as unidades estruturais. Estes pescoços são formados pelas partículas durante a gelificação e permitem a ligação de toda a rede sólida. Assim sendo, é possível concluir que os xerogéis obtidos com ureia apresentam unidades estruturais maiores, o que confere uma menor porosidade ao material e, assim, uma maior densidade, como já visto anteriormente.

Na Figura 5.17 estão representadas as imagens obtidas para um xerogel obtido com  $\text{NH}_4\text{F}$ .



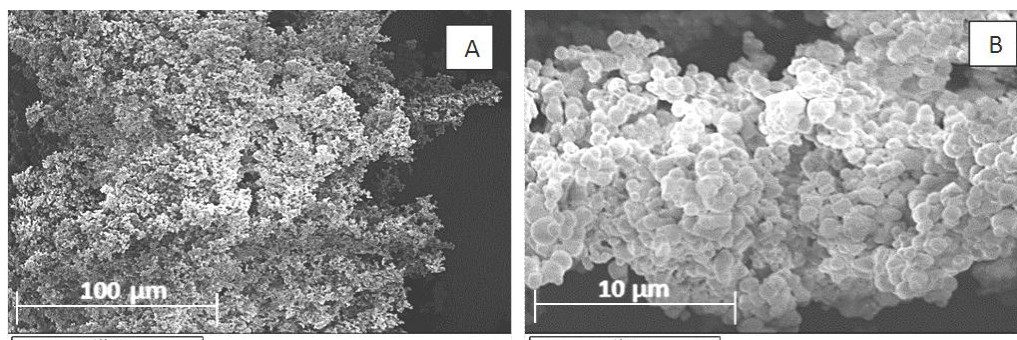


Figura 5.17 - Imagens de SEM para amostras de xerogel de  $\text{NH}_4\text{F}$ , A) ampliação 500x e B) ampliação 5000x.

Apesar deste material ser pó, por ter ocorrido precipitação durante a sua síntese, as partículas continuam a ser estruturas 3D similares às observadas nos géis obtidos com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

No entanto, a rede sólida é constituída por unidades estruturais um pouco maiores (1  $\mu\text{m}$ ). Por observação das imagens A e B verifica-se a existência de aglomerados densos originados a partir das ligações entre as unidades estruturais da rede sólida.

Na Figura 5.18 encontram-se as imagens referentes aos aerogéis de sílica, para a base  $\text{NH}_4\text{OH}$  com diferentes concentrações.

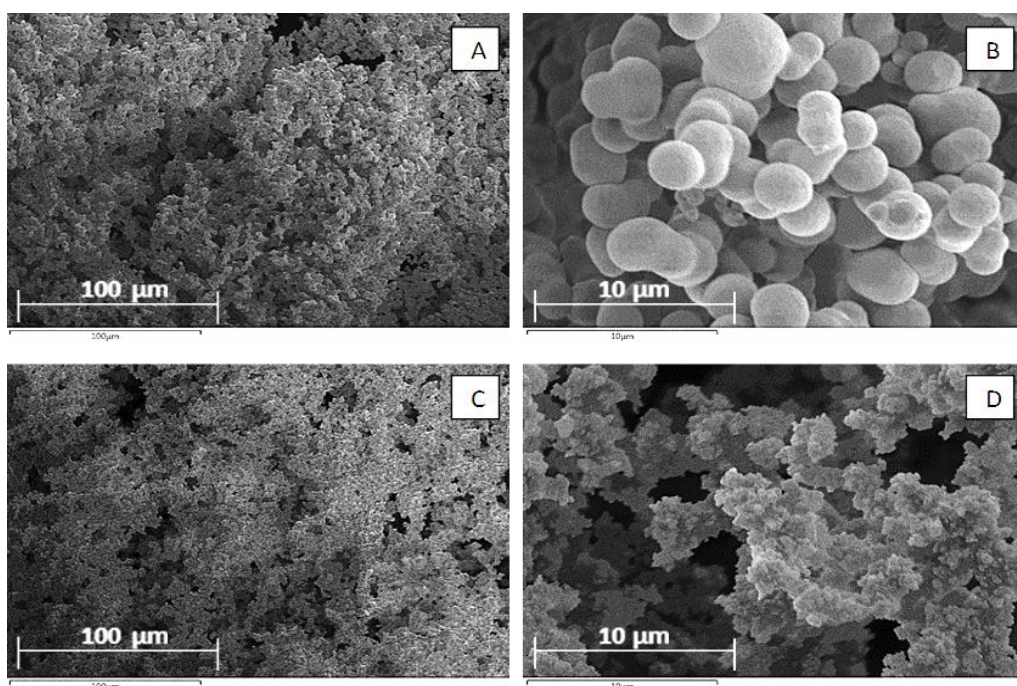


Figura 5.18 - Imagens de SEM para amostras de aerogel: A e B)  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 4 M, ampliação 500x e 5000x, respetivamente; C e D)  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 10 M, ampliação 500x e 5000x; E e F)  $\text{NH}_4\text{OH}$  - 13.2 M, ampliação 500x e 5000x.

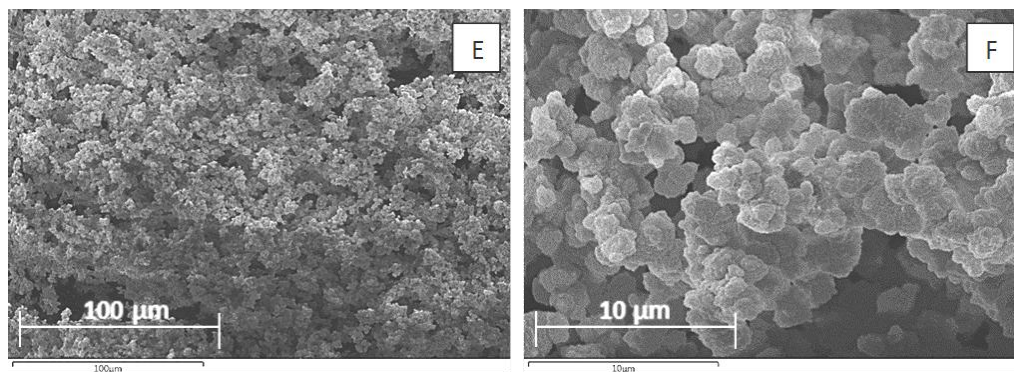


Figura 5.18 - Imagens de SEM para amostras de aerogel: A e B)  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 4 M, ampliação 500x e 5000x, respetivamente; C e D)  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 10 M, ampliação 500x e 5000x; E e F)  $\text{NH}_4\text{OH}$  - 13.2 M, ampliação 500x e 5000x (continuação).

Na Figura 5.18 verifica-se que os aerogéis apresentam uma estrutura sólida tridimensional semelhante à dos xerogéis para a mesma concentração de base. Por observação das imagens é possível confirmar a existência de unidades estruturais esféricas, de dimensão submicrométrica, ligadas entre si formando aglomerados. Comparando os xerogéis com os aerogéis, verifica-se que os aglomerados obtidos para os aerogéis são mais separados do que para os xerogéis, criando poros de maiores dimensões nos aerogéis. Deste modo, a massa volúmica *bulk* dos aerogéis é menor do que para os xerogéis. Este facto pode ser explicado pelo tipo de secagem utilizado na obtenção de cada material; enquanto nos xerogéis a secagem contrai parcialmente a estrutura, na secagem supercrítica a forma dos poros é mantida por não existir o colapso dos mesmos.

Na imagem B é facilmente verificado que as unidades estruturais presentes nas amostras obtidas com a base a 4 M apresentam-se em maiores dimensões, o que significa que existiu um menor efeito catalítico conduzindo a uma condensação mais lenta do material, como já explicado anteriormente. Contudo, devido à discrepância de tamanho entre as unidades estruturais do aerogel e xerogel no caso desta amostra, a análise SEM terá que ser repetida usando outra réplica.

De acordo com as imagens obtidas para os aerogéis preparados com ureia, Figura 5.19 verifica-se que estes apresentam rede sólida tridimensional. Tal como para os xerogéis análogos, este material apresenta unidades estruturais esféricas, com 5-10  $\mu\text{m}$  e ligadas entre si por pescoços largos. Isto também justifica o facto dos aerogéis obtidos com ureia apresentarem um valor de densidade muito superior aos preparados com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

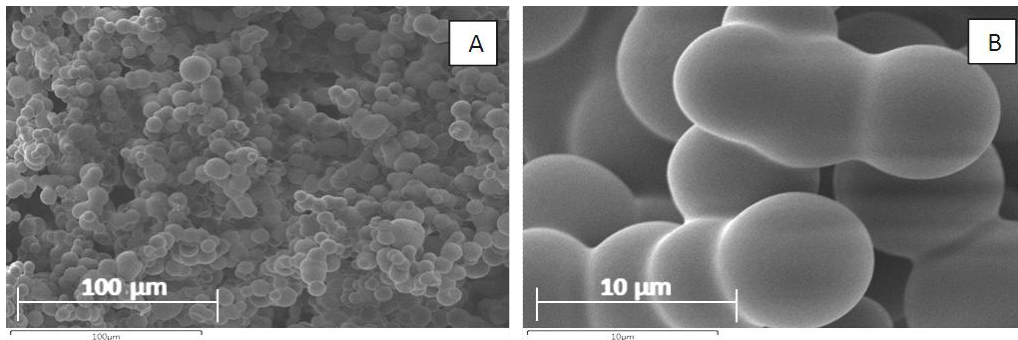


Figura 5.19 - Imagens de SEM para amostras de aerogel de ureia, A) ampliação 500x e B) ampliação 5000x.

Comparando ainda os xerogéis e aerogéis obtidos com ureia, verifica-se nas imagens B) da Figura 5.16 e 5.19, respetivamente, que nos aerogéis não há presença de resíduos como se observa na imagem dos xerogéis. Esses resíduos resultam da presença de ureia, permitindo deste modo concluir que a ureia não se degrada ou volatiliza até 200°C (temperatura máxima da secagem evaporativa), mas poderá ter sido arrastada pelo solvente durante a lavagem ou dissolvida pelo CO<sub>2</sub> durante a secagem, como foi mostrado pela análise FTIR. Assim sendo, a secagem supercrítica permite obter géis mais limpos (sem resíduos) e com melhores propriedades do que a secagem realizada à pressão ambiente.

### 5.6.3. ASAP

Para ser possível a determinação de propriedades como a área de superfície específica, a distribuição do tamanho médio dos poros e a porosidade recorreu-se à análise do ASAP para algumas amostras preparadas, nomeadamente xerogéis e aerogéis sintetizados para 4, 10 e 13.2 M de NH<sub>4</sub>OH e os sintetizados com a ureia. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 5.12 e 5.13. De referir que a técnica de porosimetria de mercúrio, apesar de ser uma técnica mais fidedigna para obter a distribuição de tamanho de poros do que o ASAP, mostra-se inadequada para obter essa distribuição nestes materiais, por os mesmos serem flexíveis quando sujeitos a pressão, alterando progressivamente a sua porosidade interna e dando resultados erróneos. Além disso, os aerogéis e xerogéis à base de sílica preparados com MTMS possuem mesoporos abaixo de 3-5 nm e muitos microporos (< 2 nm), gama que não é alcançada pela porosimetria de mercúrio, mas que é parcialmente coberta pelo ASAP.

Inicialmente os valores de volume adsorvido em função da pressão relativa foram ajustados ao modelo de BET ( $P/P_0 \approx 0.30$ ), no entanto, quando foram analisados os resultados verificou-se que os valores de  $c$  eram muito elevados (joelho da isotérmica muito

pronunciado). Este resultado é típico de um sólido microporoso, que resulta numa adsorção muito significativa em baixas pressões relativas, dado o reduzido tamanho dos poros e consequente interação forte adsorvato-parede. Assim, optou-se também por ajustar os mesmos valores ao modelo de Langmuir, para comparação. De notar que o modelo de Langmuir baseia-se num modelo cinético que não possui extensão para adsorção em multicamada, e a maioria das isotérmicas obtidas (Anexo IV) tem subida ainda significativa de pressões próximas da saturação, indicando adsorção em multicamada.

Tabela 5.12 – Área de superfície específica dos diferentes materiais analisados.

	BET		Langmuir		
		$A_s$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$R^2$	$A_s$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$R^2$
Xerogel	NH <sub>4</sub> OH - 4 M	327.8 ± 10.0	0.9982	509.9 ± 11.0	0.9991
	NH <sub>4</sub> OH - 10 M	367.6 ± 7.9	0.9993	524.9 ± 13.5	0.9990
	NH <sub>4</sub> OH - 13.2 M	362.1 ± 6.9	0.9993	520.1 ± 9.1	0.9994
	Ureia	-	-	-	-
Aerogel	NH <sub>4</sub> OH - 4 M	15.0 ± 0.4	0.9985	27.5 ± 1.9	0.9907
	NH <sub>4</sub> OH - 10 M	256.9 ± 6.0	0.9989	390.3 ± 8.7	0.9990
	NH <sub>4</sub> OH - 13.2 M	323.3 ± 8.8	0.9986	487.9 ± 8.4	0.9994
	Ureia	-	-	-	-

Por observação da Tabela 5.12, verifica-se que no caso dos xerogéis obtidos com a base NH<sub>4</sub>OH, pelo modelo de BET, o valor mais elevado de área de superfície específica é para 10 M ( $A_s = 367.6 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ). No caso dos aerogéis a área de superfície é superior para uma maior concentração de base (13.2 M) com um valor de  $323.3 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ . Contudo, no geral os valores são todos muito próximos com tendência a aumentar com a concentração de base usada. No caso do aerogel obtido com 4 M de NH<sub>4</sub>OH, este apresentou uma estrutura um pouco diferente em SEM, com unidades estruturais anormalmente grandes. Para esse caso, a área de superfície dá bastante menor, o que é concordante com o resultado de SEM para esta amostra. Como referido na discussão dos resultados do SEM, será conveniente repetir a análise com outra réplica do material.

Pelo modelo de Langmuir os valores obtidos para as áreas de superfície específica são superiores aos obtidos por BET, mas o perfil de variação é semelhante. O coeficiente de correlação é normalmente mais elevado, indicando um maior grau de ajuste deste modelo. O aerogel com maior área de superfície específica, pelo modelo de Langmuir, foi para uma concentração de 13.2 M do NH<sub>4</sub>OH.

Relativamente às amostras sintetizadas com ureia, não foi possível obter resultados credíveis, uma vez que os valores de volume adsorvido deram negativos, não se encontrando uma explicação exata para esse resultado. A análise será tentada de novo com um estágio de desgaseificação com temperatura superior à atmosférica, pois pensa-se que o resultado poderá ter origem numa deficiente desgaseificação da amostra.

Na Tabela 5.13 encontram-se apresentadas as distribuições de tamanho médio dos poros para as amostras analisadas. Adotou-se o modelo de BJH, aplicado ao ramo de dessorção, mas também ao ramo de adsorção, dado que a dessorção em algumas amostras tem um perfil que não corresponde aos perfis habituais deste ramo da isotérmica.

Tabela 5.13 – Tamanho e volume dos poros para os diferentes materiais analisados.

		BJH Dessorção		BJH Adsorção	
		$V_{\text{poros}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$D_{\text{médio,poros}} (\text{Å})$	$V_{\text{poros}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$D_{\text{médio,poros}} (\text{Å})$
Xerogel	NH <sub>4</sub> OH - 4 M	0.19	36.25	0.20	48.62
	NH <sub>4</sub> OH - 10 M	0.30	44.67	0.27	59.88
	NH <sub>4</sub> OH - 13.2 M	0.22	32.04	0.20	49.80
	Ureia	-	-	-	-
Aerogel	NH <sub>4</sub> OH - 4 M	0.01	764.16	0.01	499.49
	NH <sub>4</sub> OH - 10 M	0.31	42.25	0.26	81.36
	NH <sub>4</sub> OH - 13.2 M	0.16	32.32	0.15	41.39
	Ureia	-	-	-	-

Na Tabela 5.13, para BJH dessorção, observa-se que a amostra com maior volume de poros foi, para o xerogel, o obtido com NH<sub>4</sub>OH para 10 M, em que o valor foi de 0.30 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e, para aerogel foi também a amostra para 10 M. Comparando os valores obtidos para o diâmetro médio dos poros verifica-se que, no caso do aerogel para 4 M, estes são muito grandes, o que resulta do tamanho das unidades estruturais serem também muito maiores do que o esperado (*vd.* SEM, Secção 5.6.2), criando espaço maiores entre elas. Os valores obtidos para BJH adsorção foram de uma forma geral um pouco superiores aos de dessorção, mas com perfil de variação análogo entre amostras.

Também por observação da tabela, conclui-se que o diâmetro médio dos poros encontra-se no geral entre os 2 e 50 nm, o que indica que os poros obtidos são designados de mesoporos, facto confirmado na Figuras 5.20, onde se apresenta a distribuição de tamanho de poros destes materiais. De notar, no entanto, que a técnica não mede extensivamente os microporos, pelo que este valor médio de tamanho de poros não traduz bem o valor real.

Em relação aos xerogéis/aerogéis obtidos com ureia, os resultados não foram aproveitados, pelo motivo descrito anteriormente.

## 5. Resultados e Discussão

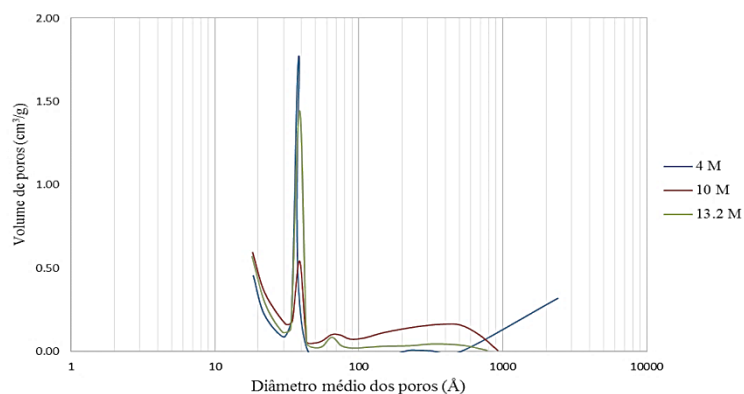


Figura 5.20 – Distribuição de tamanho de poros para os xerogéis obtidos com a base  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

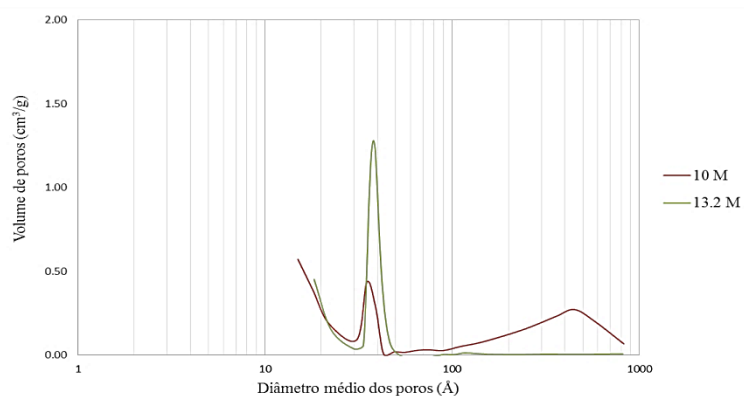


Figura 5.21 - Distribuição de tamanho de poros para os aerogéis obtidos com a base  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Pelas figuras verifica-se que os poros obtidos encontram-se, na maioria, na gama dos mesoporos (2-50 nm), com exceção da amostra relativa ao xerogel com concentração de base de 4 M, a qual indica ter também grande quantidade de macroporos. Todas as distribuições apresentam um pico entre 3 e 4 nm (muito próximo da fronteira entre micro e mesoporos) e indicam possuir grande quantidade de microporos (subida da curva junto a 2 nm). Em particular nas amostras de xerogel e aerogel obtidas com base a 10 M, existe ainda uma outra bossa que se evidencia entre 10 e 100 nm, entrando neste caso na gama dos macroporos.

Como já referido anteriormente (*vd.* Secção 4.2.6), os resultados discutidos anteriormente são baseados nas isotérmicas de adsorção-dessorção. Estas isotérmicas, para as amostras analisadas, encontram-se no Anexo IV. Por observação das mesmas, confirma-se que, as isotérmicas obtidas aproximam-se às do tipo IV, o que confirma o tamanho médio dos poros obtidos, pois este tipo de isotérmica é típica de sólidos mesoporosos. Caracteriza-se por apresentar uma zona inicial onde se representa a adsorção da monocamada das moléculas de gás e uma segunda zona que corresponde à adsorção das multicamadas (condensação capilar). Apresentam ainda um ciclo de histerese entre a curva referente à adsorção e à curva de desorção. De acordo com a classificação IUPAC para este tipo de histerese, este apresenta

ser do tipo H4, típico de poros cónicos (a terminar em *dead-ends*) ou com geometria ramificada complexa.

### 5.7. Condutividade Térmica

De modo a conhecer a capacidade de isolamento térmico de um material é necessário recorrer ao cálculo da sua condutividade térmica. Na Tabela 5.14 apresentam-se os valores médios da condutividade térmica para cada amostra sintetizada. Estes valores são bastante influenciados por alguns fatores colaterais, como por exemplo microfissuras na amostra ou textura/porosidade/regularidade da sua superfície.

Como os xerogéis e os aerogéis obtidos apresentam, como já foi verificado, uma estrutura bastante porosa, estes apresentam muito ar no seu interior. Quanto mais poros tiver um material, mais ar existirá no seu interior, o que leva a uma menor condutividade térmica, logo tem-se um material bom isolante térmico. Deste modo, quanto menor for a massa volúmica *bulk* de um material, mais poroso será o material e menor será a sua condutividade térmica.

Tabela 5.14 - Valores de condutividade térmica obtidos para cada amostra.

	Amostra	Massa volúmica <i>bulk</i> (kg m <sup>-3</sup> )	Condutividade Térmica (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>Xerogel</b>	NH <sub>4</sub> OH – 4 M	90	0.045 ± 0.003
	NH <sub>4</sub> OH – 7 M	87	0.043 ± 0.001
	NH <sub>4</sub> OH – 10 M	83	0.041 ± 0.003
	NH <sub>4</sub> OH – 13.2 M	75	0.041 ± 0.003
	Ureia	238	0.086 ± 0.015
<b>Aerogel</b>	NH <sub>4</sub> OH – 4 M	91	0.044 ± 0.000
	NH <sub>4</sub> OH – 7 M	67	0.043 ± 0.000
	NH <sub>4</sub> OH – 10 M	49	0.037 ± 0.002
	NH <sub>4</sub> OH – 13.2 M	59	0.040 ± 0.002
	Ureia	202	0.065 ± 0.005

Por observação da Tabela 5.14, é possível verificar que, no geral, quanto maior é a massa volúmica maior é a condutividade térmica, isto é, menos isolante é o material, como seria de esperar.

Relativamente aos materiais obtidos com ureia, como era espectável, são os que apresentam uma maior condutividade térmica, sendo considerados piores isolantes térmicos quando comparados com os restantes.





## 6. CONCLUSÃO

No desenvolvimento deste trabalho, o foco principal foi o estudo do efeito das condições de catálise básica na síntese de xerogéis e aerogéis à base de sílica utilizando o precursor metiltrimetoxisilano (MTMS), e respectiva análise das suas propriedades para os diferentes catalisadores utilizados. Esta análise teve como propósito a investigação da viabilidade de diferentes modos de síntese desses materiais para futuras aplicações. De realçar que existem por vezes sistemas em que se pretende adicionar certos compostos/aditivos na síntese dos aerogéis, mas esses aditivos não são estáveis em determinados valores de pH. Assim, é de suma importância saber em que condições se pode esperar ou não uma gelificação completa.

Este trabalho foi realizado utilizando três catalisadores diferentes para a etapa de catálise básica de síntese dos géis: o  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o sal  $\text{NH}_4\text{F}$  e a ureia. Assim, foi possível comparar as propriedades dos materiais obtidos para os diferentes sistemas. Em termos gerais, conclui-se que diferentes catalisadores induzem diferentes condições no meio reacional, como pôde ser verificado para o caso dos materiais sintetizados com ureia, para os quais foi necessário selecionar condições que apresentavam maior potencial para formação de materiais monolíticos. A monoliticidade foi desde logo considerada um parâmetro importante para a seleção dos materiais, excluindo deste modo o sal  $\text{NH}_4\text{F}$  para formação de géis, uma vez que os materiais sintetizados com este catalisador originaram precipitados que após secagem formaram um produto em pó.

Foram selecionadas amostras de xerogéis e aerogéis para cada um dos catalisadores utilizados, com base em alguma análise estatística básica, sendo depois estas amostras submetidas a diferentes técnicas de caracterização. Os pós obtidos no caso da adição de  $\text{NH}_4\text{F}$  foram apenas submetidos a um número restrito de técnicas, de modo a ter apenas uma comparação da constituição e da estrutura desses materiais.

Através da medição da evolução do pH ao longo da adição do catalisador, foi possível verificar que os materiais que atingiram valores de pH mais elevados ( $\approx 11$ ) foram os sintetizados com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a 10 e 13.2 M. Conclui-se assim que estas soluções precursoras, por apresentarem uma maior concentração de base quando comparadas às soluções de 4 e 7 M, atingem valores de pH mais elevados, o que implica um maior favorecimento/velocidade das reações de condensação. Relativamente aos outros catalisadores, foi concluído que, quando é utilizada a ureia, o pH atingido não apresenta um valor tão elevado ( $\approx 8$ ) e o valor final só é alcançado após várias horas, o que confirma que a

## 6. Conclusão

ureia pode ser considerada como uma base fraca, induzindo a um lento aumento de pH. Com a adição de  $\text{NH}_4\text{F}$ , o valor de pH é mantido num valor neutro (entre 7 e 8) devido a este catalisador ser um sal neutro, permitindo apenas a subida do pH até este valor.

O tempo de gelificação foi medido para os materiais sintetizados com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e com ureia, de modo a verificar as condições das reações de condensação. Foi verificado que, quanto maior a concentração de  $\text{NH}_4\text{OH}$  menor o tempo de gelificação, o que implica que as reações de condensação apresentem uma velocidade mais elevada, diminuindo assim a existência de líquido sobrenadante e levando a uma gelificação total. Nos materiais com ureia, verificou-se que apresentam um tempo de gelificação semelhante aos obtidos com  $\text{NH}_4\text{OH}$  (7 M).

Pelos resultados obtidos através das técnicas de caracterização, verificou-se que em relação à massa volúmica *bulk*, para os xerogéis obtidos com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , os valores diferem consoante a concentração de base, diminuindo com a concentração da solução básica utilizada ( $\approx 90 \text{ kg m}^{-3}$  para 4 M e  $75 \text{ kg m}^{-3}$  para 13.2 M). Assim, os xerogéis tornam-se menos densos quando a concentração de base é mais elevada porque o tempo de gelificação é menor, sendo também menor a segregação de fases, levando a que os silanóis ocupem praticamente todo o volume de solução e não apenas uma parte desta. Os xerogéis obtidos com ureia apresentam valores de massa volúmica muito elevada ( $238 \text{ kg m}^{-3}$ ), comparativamente com os anteriores. Comparando os xerogéis com os aerogéis, conclui-se que os aerogéis, para os dois sistemas, apresentam valores massa volúmica cerca de  $10\text{-}40 \text{ kg m}^{-3}$  inferiores aos xerogéis, o que é essencialmente devido à ausência de tensões capilares durante a secagem supercrítica.

Em relação à porosidade obtida para os xerogéis e aerogéis, é possível concluir que a porosidade é inversamente proporcional à massa volúmica *bulk*, ou seja, quanto menos denso é um material maior é a sua porosidade. Os materiais sintetizados com  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentam uma porosidade de aproximadamente 95%, enquanto que os sintetizados com ureia têm porosidade na ordem dos 80%, mostrando que os materiais obtidos com  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentam-se significativamente mais porosos que os de ureia.

Quando caracterizados a nível do ângulo de contacto com água, os xerogéis e aerogéis à base de sílica derivados de MTMS, mostraram ser bastante hidrofóbicos ( $\theta > 140^\circ$ ) independentemente do catalisador utilizado na etapa básica. Em relação à sua condutividade térmica, os materiais obtidos com o  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentam-se mais isolantes ( $k \approx 0.040 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) que os de ureia ( $k > 0.065 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Verifica-se assim que quanto menos densos são os materiais maior é o desempenho isolante, como seria de esperar.

Pelos espectros obtidos no FTIR são evidenciados os picos relativos às ligações nos grupos Si-R, Si-O-Si e CH<sub>3</sub>, o que confirma a estrutura química dos materiais à base de sílica esperados. São exceção os xerogéis e aerogéis obtidos com ureia, onde a ureia permanece em parte na estrutura do material, principalmente no caso dos xerogéis, levando à presença de bandas características dos constituintes da ureia nos espectros (C=O e NH). Conclui-se então que, principalmente nos xerogéis, a ureia não é totalmente removida do material por não se degradar até às temperaturas máximas usadas na secagem evaporativa. A análise elemental permitiu concluir que os xerogéis e os aerogéis sintetizados com NH<sub>4</sub>OH e com NH<sub>4</sub>F apresentam-se próximos da condensação completa, ao contrário dos sintetizados com ureia que correspondem a uma condensação incompleta, o que revela um efeito inibidor da presença da ureia no processo de condensação, possivelmente por impedimento estérico.

Relativamente à área de superfície específica concluiu-se que os xerogéis /aerogéis à base de sílica apresentam uma área de superfície específica elevada entre 250-370 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Das imagens captadas por SEM, verificou-se que os materiais sintetizados com ureia apresentam uma estrutura mais organizada, comparativamente com os obtidos com outros catalisadores. Tal facto origina unidades estruturais maiores e mais bem definidas, o que os torna mais densos (menos porosos).

Em suma, é de realçar que, de todas as amostras sintetizadas, as que se apresentam mais promissoras para fins de isolamento térmico são as obtidas com adição da base NH<sub>4</sub>OH devido a apresentarem monoliticidade, flexibilidade, densidade muito baixa, porosidade elevada, área de superfície elevada, hidrofobicidade e boa capacidade de isolamento térmico.



## 7. BIBLIOGRAFIA

- Aegerter, M.A., Leventis, N., Koebel, M.M. (Eds.), *Aerogels Handbook*, Springer, New York, 2011.
- Alfaya, A.A.S., Kubota, L.T., (2002) – “A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores”, *Quim. Nova*, Vol.25, No.5, pp.835-841.
- Allen, T., *Particle Size Measurement – Surface area and pore size determination*, Vol. II, 5th ed., Kluwer Academic Publishers, 1999.
- Al-Oweini, R., El-Rassy, H., (2009) - “Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR}')_3$  precursors”, *Journal of Molecular Structure*, Vol.919, pp.140-145.
- Becker, H.G.O., Berger, W., Domschke, G., Fanghanel, E., Faust, J., Fischer, M., Gewald, F.G.K., Gluch, R., Mayer, R., Muller, K., Pavel, D., Schmidt, H., Schollberg, K., Seiler, K.S.E., Zeppenfeld, G., *Organikum – Química Orgânica Experimental*, 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1997.
- Benvenuti, E., Moro, C.C., Costa, T.M.H., (2009), "Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel", *Quim. Nova*, Vol. 32, no. 7, pp.1926-1933.
- Bhagat, S.D., Oh, C., Kim, Y., Ahn, Y., Yeo, J., (2007) – “Methyltrimethoxysilane based monolithic silica aerogels via ambient pressure drying”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.100, pp.350–355.
- Brinker, C. J., Sherer, G.W., *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, United States of America, 1990.
- Chang, R., *Chemistry*, 10th ed., New York, 2010.
- Corriu, R., Anh, N.T., *Molecular Chemistry of Sol-Gel derived nanomaterials*, Wiley, 2009.
- Coulson, J.M., Richardson, J.F, *Fluxo de Fluidos - Transferência de calor e Transferência de massa*, Vol.1, 4ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- Dorcheh, A.S., Abbasi, M.H., (2008) - “Silica aerogel; properties and characterization”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.199, pp.10-26.
- Durães, L., *Adsorção Física de Gases em Sólidos - Medida de área de superfície específica e distribuição de tamanho de poros*, Notas da disciplina de Caracterização Avançada De Materiais, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.

Durães, L., *Estudo da reacção entre o óxido de ferro(III) e o alumínio e avaliação do seu potencial energético*, Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2007.

Durães, L., Matias, T., Patrício, R., Portugal, A., (2013) – “Silica based aerogel-like materials obtained by quick microwave drying”, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*, Vol.44, No. 5, pp.380-385.

Durães, L., *Síntese de Materiais Nanoestruturados por Tecnologia Sol-Gel*, Notas da disciplina de Nanotecnologias, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

Elemental Analyser EA 1110 CHNS-O, Fision Instruments, USA.

Eugénio, J., Fatal, V., *Evolução da Nanotecnologia Abordagem Nacional e Internacional*, Instituto Nacional da Propriedade Industrial, 2010.

Ferdeman, S.R., *Estudo da Tecnologia sol-gel e Avaliação do seu processo de patenteamento*, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

Gregg, S. J., Sing, K.S., “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, 2nd Ed. Academic Press, London (1991).

Hayase, G., Kanamori, K., Fukuchi, M., Kaji, H., Nakanishi, K., (2013) – “Facile Synthesis of Marshmallow-like Macroporous Gels Usable under Harsh Conditions for the Separation of Oil and Water”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.52, pp.1986–1989.

Hayase, G., Kanamori, K., Nakanishi, K., (2012) – “Structure and properties of polymethylsilsesquioxane aerogels synthesized with surfactant n-hexadecyltrimethylammonium chloride”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.158, pp.247–252.

Hench, L., Orefice, R., *Sol-gel technology, Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology*, 4<sup>a</sup> Edition, Vol.22, John Wiley & Sons, New York, pp.497-527, 1992.

Herbst, M.H., (2004) – “Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma área multidisciplinar”, *Quim. Nova*, Vol.27, No.6, pp.986-992.

Kanamori, K., Kodera, Y., Hayase, G., Nakanishi, K., Hanada, T., (2011) – “Transition from transparent aerogels to hierarchically porous monoliths in polymethylsilsesquioxane sol–gel system”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.357, pp.336–344.

Karnaikhov, A.P., *Adsorption: Texture of Dispersed and Porous Materials*, Novosibirsk: Nauka, 1999.

Kavale M.S., Mahadik, D.B., Parale, V.G., Wagh, P.B., Gupta, S.C., Rao, A.V., Barshilia, H.C., (2011) – “Optically transparent, superhydrophobic methyltrimethoxysilane based silica coatings without silylating reagent”, *Applied Surface Science*, Vol.258, pp.158– 162.

- Kurahashi, M., Kanamori, K., Takeda, K., Kajib, H., Nakanishia, K., (2012) – “Role of block copolymer surfactant on the pore formation in methylsilsesquioxane aerogel systems”, *RSC Advances*, Vol.2, pp.7166–7173.
- Lowell, S., Shields, J. E., “*Powder Surface Area and Porosity*”, 3 ed., Chapman and Hall, London, 1991.
- Mendham, J., Denney, R.C., Barnes, J.D., Thomas, M., *Análise Química Quantitativa*, 6ª edição, Escola de Química e Ciências Biológicas, Universidade de Greenwich, Londres, 1989.
- Nadargi, D.Y., Kalesh, R.R., Rao, A.V., (2009) – “Rapid reduction in gelation time and impregnation of hydrophobic property in the tetraethoxysilane (TEOS) based silica aerogels using NH<sub>4</sub>F catalyzed single step sol–gel process”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.480, pp.689–695.
- Ochoa, M., Durães, L., Bela, A.M., Portugal, A., (2012) - “Study of suitability of silica based xerogels synthesized using ethyltrimethoxysilane and/or methyltrimethoxysilane precursors for aerospace applications”, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, Vol.61, pp.151-160.
- Pierre, A.C., Pajonk, G.M., (2002) – “Chemistry of Aerogels and Their Applications”, *Chem. Rev.*, Vol.102, pp.4243-4265.
- Rao, A.V., Bhagat, S.D., Hirashima, H., Pajonk, G.M., (2006) - “Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.300, pp.279-285.
- Rao, A.V., Kulkarni, M.M., Bhagat, S.D., (2005) – “Transport of liquids using superhydrophobic aerogels”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.285, pp.413–418.
- Rao, A.V., Nagaraja, D.H., Hirashima, H., (2007) - “Adsorption and desorption of organic liquids in elastic superhydrophobic sílica aerogels”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.305, pp.124-132.
- Rao, A.V., Pajonk, G.M., Bhagat, S.D., Barboux, P., (2004) - “Comparative studies on the surface chemical modification of silica aerogels based on various organosilane compounds of the type RnSiX<sub>4-n</sub>”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.350, pp.216-223.
- Zagonel, L.F., *Estudo de Propriedades Magnéticas de Filmes Finos de Cobalto sobre Si(111)*, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.





---

---

# Anexos

---

---



## ANEXO I - Tempos de gelificação das amostras

Tabela I.1 – Tempos de gelificação para as amostras sintetizadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e com ureia.

Tempo gelificação (minutos)	Aspetto das amostras				
	$\text{NH}_4\text{OH}$ - 4 M	$\text{NH}_4\text{OH}$ - 7 M	$\text{NH}_4\text{OH}$ - 10 M	$\text{NH}_4\text{OH}$ - 13.2 M	Ureia
0					
30	Líquida e transparente				
60					
90			Líquida e transparente	Líquida e transparente	
120		Líquida e transparente			
150					
180					Líquida e transparente
210				Líquida e esbranquiçada	
240				Líquida e branca opaca	
255			Líquida e esbranquiçada	Algumas partículas sedimentadas	
270				Formação de gel nas paredes do tubo	
285		Líquida e esbranquiçada	Líquida e branca opaca	Formação total do gel	Amostra transparente com início de sedimentação
300				Formação de gel	Algumas partículas sedimentadas
315		Líquida e branca opaca	Algumas partículas sedimentadas	-	Aumento da quantidade de partículas sedimentadas
330				-	
345			Formação de gel nas paredes do tubo	-	
360		Algumas partículas sedimentadas		-	
375	Líquida e esbranquiçada		Formação total do gel	-	
390			Formação de gel	-	Formação de gel esbranquiçado nas paredes do tubo.
405		Formação de gel nas paredes do tubo	-	-	
420	Líquida e branca opaca		-	-	
435			-	-	
450		Formação parcial do gel	-	-	Formação total de gel mais intenso e opaco.
465	Algumas partículas sedimentadas		-	-	
480		Formação de gel	-	-	Formação de gel
495		-	-	-	-
510		-	-	-	-
525	Formação de gel nas paredes do tubo	-	-	-	-
540		-	-	-	-
555		-	-	-	-
570		-	-	-	-
585		-	-	-	-
600	Formação parcial do gel	-	-	-	-
615		-	-	-	-
630	Formação de gel	-	-	-	-



## ANEXO II – Indexação das frequências de vibração de FTIR

Tabela II.1 - Frequências de vibração características e respectivas unidades estruturais dos xerogéis à base de sílica, para as diferentes concentrações de NH<sub>4</sub>OH usadas na síntese.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )				Tipo de Vibração	Unidade estrutural
4 M	7 M	10 M	13.2 M		
3451.0	-	3433.6	3447.1	OH and SiOH	H-O-H...H <sub>2</sub> O and ≡SiO-H...H <sub>2</sub> O
2974.7	2973.7	2971.8	2971.8	v <sub>s</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
2922.6	2921.6	2918.7	2917.8	v <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
2851.2	2846.4	2845.4	2843.5	v <sub>s</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
1603.5	-	1631.5	1661.4	δ H-O-H	H-O-H
1460.8	1461.8	1462.7	1460.8	δ <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
1411.6	1411.6	1408.8	1409.7	δ <sub>as</sub> C-H	Si-R
1274.7	1272.8	1272.8	1272.8	δ <sub>s</sub> C-H	Si-R
1123.3	1123.3	1124.3	1131.0	v <sub>as</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
1028.8	1030.8	1032.7	1032.7	v <sub>as</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
920.8	920.8	920.8	920.8	v <sub>β</sub> Si-O	≡Si-OH
852.4	853.3	853.3	854.3	vSi-C	Si-R
775.2	776.2	778.1	779.1	v <sub>s</sub> Si-O	≡Si-O-Si≡
679.8	680.7	680.7	680.7	v <sub>s</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
552.6	549.6	523.6	523.6	vSi-O	SiO <sub>2</sub> defects
417.5	417.5	426.2	424.3	δ O-Si-O	-O-Si-O-

v-vibração de alongamento, v<sub>s</sub>-vibração de alongamento simétrica, v<sub>as</sub> -vibração de alongamento assimétrica, δ-vibração de deformação, δ<sub>s</sub>-vibração de deformação simétrica (torção), δ<sub>as</sub>-vibração de deformação assimétrica (torção), v<sub>β</sub>- vibração de deformação no plano, γ-vibração de deformação fora do plano.

Tabela II.2 - Frequências de vibração características e respectivas unidades estruturais dos aerogéis à base de sílica para as diferentes concentrações de NH<sub>4</sub>OH usadas na síntese.

4 M	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			Tipo de Vibração	Unidade estrutural
	7 M	10 M	13.2 M		
-	3705.5	3701.7	3701.7	-O-H	-
3573.4	3437.5	3438.5	3442.3	OH and SiOH	H-O-H...H <sub>2</sub> O and ≡SiO-H...H <sub>2</sub> O
2975.6	2974.7	2972.7	2972.7	v <sub>s</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
2920.7	2919.7	2919.7	2918.7	v <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
2849.3	2847.4	2850.3	2845.4	v <sub>s</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
-	-	1634.4	1639.2	δ H-O-H	H-O-H
1466.6	1631.5	1464.7	1464.7	δ <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
1411.6	1410.7	1408.7	1408.7	δ <sub>as</sub> C-H	Si-R
1274.7	1274.7	1272.8	1272.8	δ <sub>s</sub> C-H	Si-R
1126.2	1126.2	1125.3	1123.3	v <sub>as</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
1026.9	1027.9	1031.7	1032.7	v <sub>as</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
920.8	921.8	919.9	919.9	v <sub>β</sub> Si-O	≡Si-OH
853.3	853.3	853.3	854.3	vSi-C	Si-R
773.3	774.2	777.2	777.2	v <sub>s</sub> Si-O	≡Si-O-Si≡
679.8	679.8	680.7	680.7	v <sub>s</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
551.5	551.5	553.5	551.5	vSi-O	SiO <sub>2</sub> defects
414.6	415.6	419.4	421.4	δ O-Si-O	-O-Si-O-

v-vibração de alongamento, v<sub>s</sub>-vibração de alongamento simétrica, v<sub>as</sub>-vibração de alongamento assimétrica, δ-vibração de deformação, δ<sub>s</sub>-vibração de deformação simétrica (torção), δ<sub>as</sub>-vibração de deformação assimétrica (torção), v<sub>β</sub>-vibração de deformação no plano, γ-vibração de deformação fora do plano.

Tabela II.3 - Frequências de vibração características e respectivas unidades estruturais dos xerogéis à base de sílica, quando se usa o sal  $\text{NH}_4\text{F}$  com concentração de 10 M.

Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Tipo de Vibração	Unidade estrutural
$\text{NH}_4\text{F}$ (10 M)	$\text{NH}_4\text{OH}$ (10 M)		
3356.5	3433.6	OH and SiOH	H–O–H...H <sub>2</sub> O and $\equiv\text{SiO–H...H}_2\text{O}$
2973.7	2971.8	$\nu_s\text{C–H}$	–CH <sub>3</sub>
2918.7	2918.7	$\nu_{as}\text{C–H}$	–CH <sub>3</sub>
2850.3	2845.4	$\nu_s\text{C–H}$	–CH <sub>3</sub>
1618.0	1631.5	$\delta\text{ H–O–H}$	H–O–H
1466.6	1462.7	$\delta_{as}\text{C–H}$	–CH <sub>3</sub>
1410.67	1408.7	$\delta_{as}\text{C–H}$	Si–R
1272.8	1272.8	$\delta_s\text{C–H}$	Si–R
1118.5	1124.3	$\nu_{as}\text{Si–O–Si}$	$\equiv\text{Si–O–Si}\equiv$
1034.6	1032.7	$\nu_{as}\text{Si–O–Si}$	$\equiv\text{Si–O–Si}\equiv$
903.5	920.8	$\nu_\beta\text{Si–O}$	$\equiv\text{Si–OH}$
853.3	853.3	$\nu\text{Si–C}$	Si–R
776.2	778.1	$\nu_s\text{Si–O}$	$\equiv\text{Si–O–Si}\equiv$
680.7	680.7	$\nu_s\text{Si–O–Si}$	$\equiv\text{Si–O–Si}\equiv$
518.8	523.6	$\nu\text{Si–O}$	SiO <sub>2</sub> defects
430.0	426.2	$\delta\text{ O–Si–O}$	–O–Si–O–

v-vibração de alongamento,  $\nu_s$ -vibração de alongamento simétrica,  $\nu_{as}$ -vibração de alongamento assimétrica,  $\delta$ -vibração de deformação,  $\delta_s$ -vibração de deformação simétrica (torção),  $\delta_{as}$ -vibração de deformação assimétrica (torção),  $\nu_\beta$ -vibração de deformação no plano,  $\gamma$ -vibração de deformação fora do plano.

Tabela II.4 - Frequências de vibração características e respectivas unidades estruturais dos xerogéis à base de sílica obtidos com uso de ureia.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		Tipo de vibração	Unidade estrutural
Ureia	NH <sub>4</sub> OH (10 M)		
3436.5	3433.6	OH and SiOH and -NH	H-O-H...H <sub>2</sub> O and ≡SiO-H...H <sub>2</sub> O
3342.0	-	-NH	-
2980.4	2971.8	v <sub>s</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
2918.7	2918.7	v <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
2850.3	2845.4	v <sub>s</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
1668.1	-	-C=O	-
1622.8	1631.5	δ H-O-H and -NH <sub>2</sub> deformação	H-O-H
-	1462.7	δ <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
1450.2	1408.7	δ <sub>as</sub> C-H	Si-R
1280.5	1272.8	δ <sub>s</sub> C-H	Si-R
1147.4	1124.3	v <sub>as</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
998.0	1032.7	v <sub>as</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
918.9	920.8	v <sub>β</sub> Si-O	≡Si-OH
851.4	853.3	vSi-C	Si-R
778.1	778.1	v <sub>s</sub> Si-O	≡Si-O-Si≡
680.7	680.7	v <sub>s</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
556.4	523.6	vSi-O	SiO <sub>2</sub> defects
432.0	426.2	δ O-Si-O	-O-Si-O-

v-vibração de alongamento, v<sub>s</sub>-vibração de alongamento simétrica, v<sub>as</sub>-vibração de alongamento assimétrica, δ-vibração de deformação, δ<sub>s</sub>-vibração de deformação simétrica (torção), δ<sub>as</sub>-vibração de deformação assimétrica (torção), v<sub>β</sub>- vibração de deformação no plano, γ-vibração de deformação fora do plano.



Tabela II.5 - Frequências de vibração características e respectivas unidades estruturais dos aerogéis à base de sílica obtidos com uso de ureia.

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )		Tipo de Vibração	Unidade estrutural
Ureia	NH <sub>4</sub> OH (10 M)		
-	3701.7	-O-H	-
3431.7	3438.5	OH and SiOH and -NH	H-O-H...H <sub>2</sub> O and ≡SiO-H...H <sub>2</sub> O
2978.5	2972.7	v <sub>s</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
2918.7	2919.7	v <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
2851.2	2850.3	v <sub>s</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
1668.1	-	-C=O	-
1628.6	1634.4	δ H-O-H and -NH <sub>2</sub> deformação	H-O-H
-	1464.7	δ <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
1417.4	1408.7	δ <sub>as</sub> C-H	Si-R
1278.6	1272.8	δ <sub>s</sub> C-H	Si-R
1133.0	1125.3	v <sub>as</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
1026.9	1031.7	v <sub>as</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
900.6	919.9	v <sub>β</sub> Si-O	≡Si-OH
849.5	853.3	vSi-C	Si-R
776.2	777.2	v <sub>s</sub> Si-O	≡Si-O-Si≡
681.7	680.7	v <sub>s</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
560.2	553.5	vSi-O	SiO <sub>2</sub> defects
409.8	419.4	δ O-Si-O	-O-Si-O-

v-vibração de alongamento, v<sub>s</sub>-vibração de alongamento simétrica, v<sub>as</sub>-vibração de alongamento assimétrica, δ-vibração de deformação, δ<sub>s</sub>-vibração de deformação simétrica (torção), δ<sub>as</sub>-vibração de deformação assimétrica (torção), v<sub>β</sub>-vibração de deformação no plano, γ-vibração de deformação fora do plano.

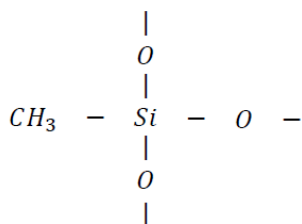


## ANEXO III – Estimativa da % mássica de Si, C, H e O nos aerogéis e xerogéis

- Cálculos das percentagens mássicas teóricas

### Cenário 1 – Condensação Completa

#### 1 unidade de repetição



Razão de base molar: 1 Si : 1 C : 3 H : 1.5 O

Através dos valores calculados é possível calcular as percentagens mássicas teóricas sabendo a massa molar de cada elemento.

$$Si = 28.09 \text{ g/mol}$$

$$C = 12.01 \text{ g/mol}$$

$$H = 1.00 \text{ g/mol}$$

$$O = 15.99 \text{ g/mol}$$

Assim,

$$wt = 1 \times 28.09 + 1 \times 12.01 + 3 \times 1.00 + 1.5 \times 15.99 = 67.085 \text{ g}$$

De modo a saber a percentagem mássica de cada elemento vem:

$$\% Si = \frac{n^\circ \text{ átomos do elemento} \times M_{\text{elemento}}}{wt} \times 100 = \frac{1 \times 28.09}{67.085} \times 100 = 41.9\%$$

$$\% C = \frac{1 \times 12.01}{67.085} \times 100 = 17.9\%$$

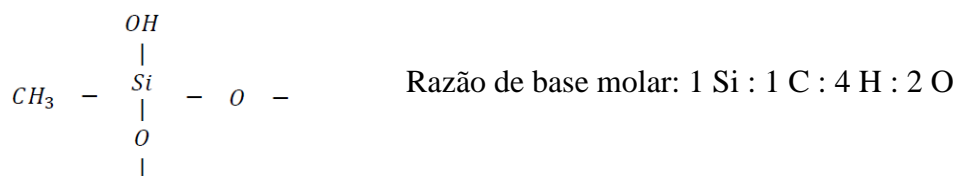
$$\% H = \frac{3 \times 1.00}{67.085} \times 100 = 4.5\%$$

$$\% O = \frac{1.5 \times 15.99}{67.085} \times 100 = 35.7\%$$

Percentagens de base mássica: 41.9 Si : 17.9 C : 4.5 H : 35.7 O

## Cenário 2 – Condensação Incompleta

### 1 unidade de repetição



Através dos valores calculados é possível calcular as percentagens mássicas teóricas sabendo a massa molar de cada elemento.

$$\text{Si} = 28.09 \text{ g/mol}$$

$$\text{C} = 12.01 \text{ g/mol}$$

$$\text{H} = 1.00 \text{ g/mol}$$

$$\text{O} = 15.99 \text{ g/mol}$$

Assim,

$$wt = 1 \times 28.09 + 1 \times 12.01 + 4 \times 1.00 + 2 \times 15.99 = 76.08 \text{ g}$$

De modo a saber a percentagem mássica de cada elemento vem:

$$\% \text{ Si} = \frac{n^\circ \text{ átomos do elemento} \times M_{\text{elemento}}}{wt} \times 100 = \frac{1 \times 28.09}{76.08} \times 100 = 36.9\%$$

$$\% \text{ C} = \frac{1 \times 12.01}{76.08} \times 100 = 15.8\%$$

$$\% \text{ H} = \frac{4 \times 1.00}{76.08} \times 100 = 5.3\%$$

$$\% \text{ O} = \frac{2 \times 15.99}{76.08} \times 100 = 42.0\%$$

Percentagens de base mássica: 36.9 Si : 15.8 C : 5.3 H : 42.0 O

## ANEXO IV – Isotérmicas de adsorção-dessorção

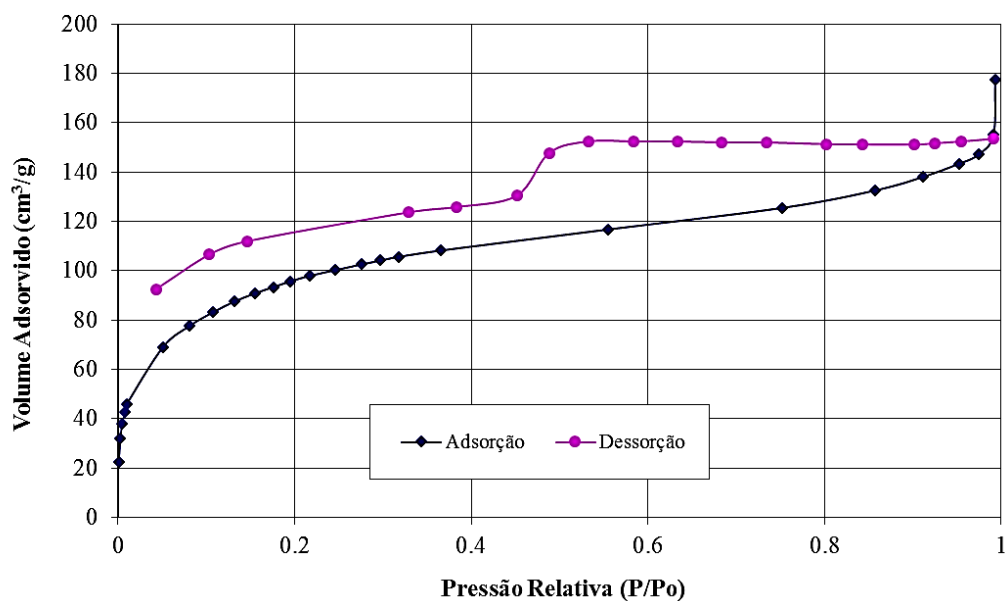


Figura V.1 - Isotérmicas de adsorção e dessorção para o xerogel obtido com  $\text{NH}_4\text{OH}$  com uma concentração de 4 M.

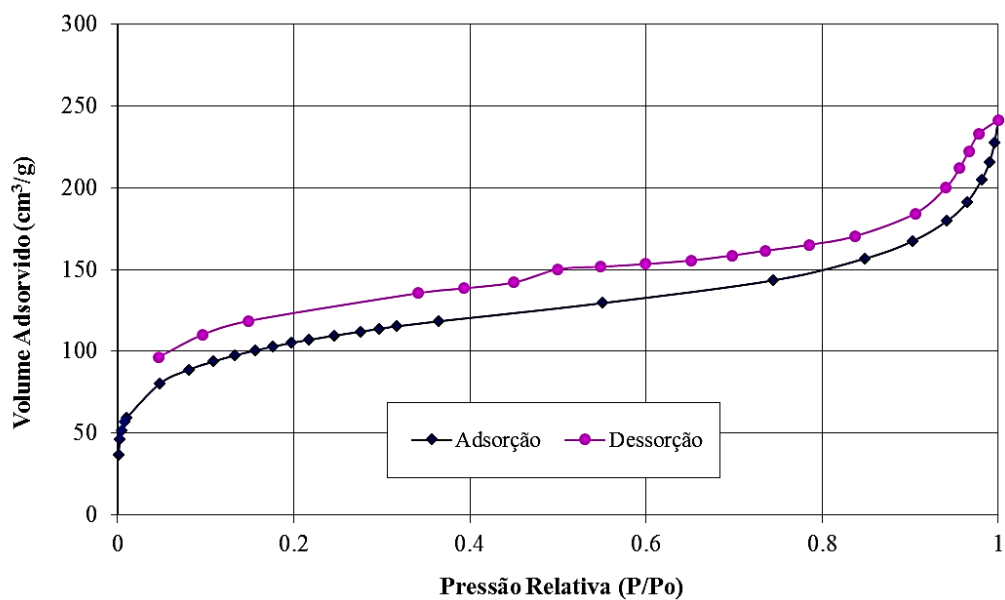


Figura V.2 - Isotérmicas de adsorção e dessorção para o xerogel obtido com  $\text{NH}_4\text{OH}$  com uma concentração de 10 M.

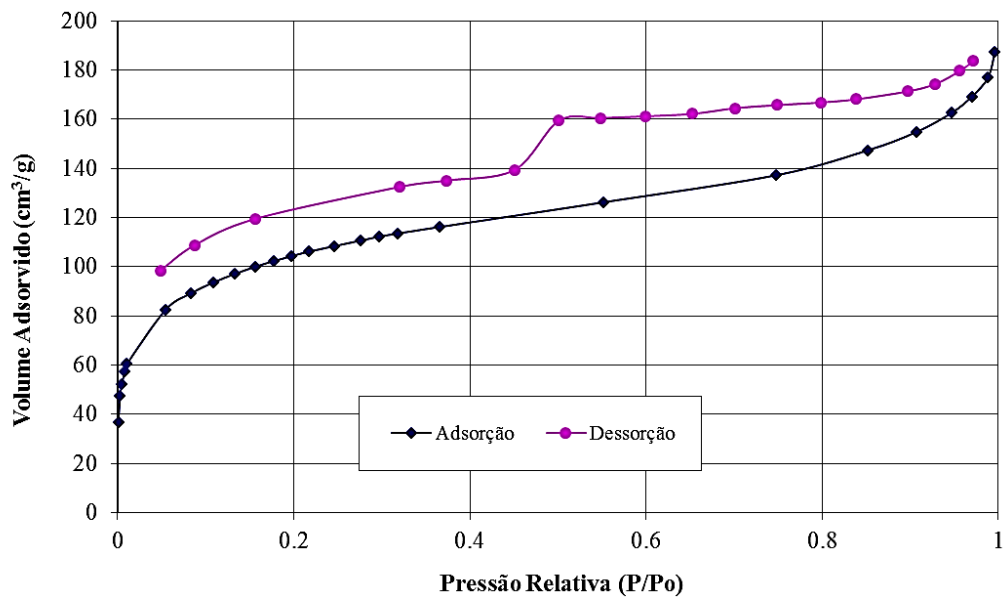


Figura V.3 - Isotérmicas de adsorção e dessorção para o xerogel obtido com  $\text{NH}_4\text{OH}$  com uma concentração de 13.2 M.

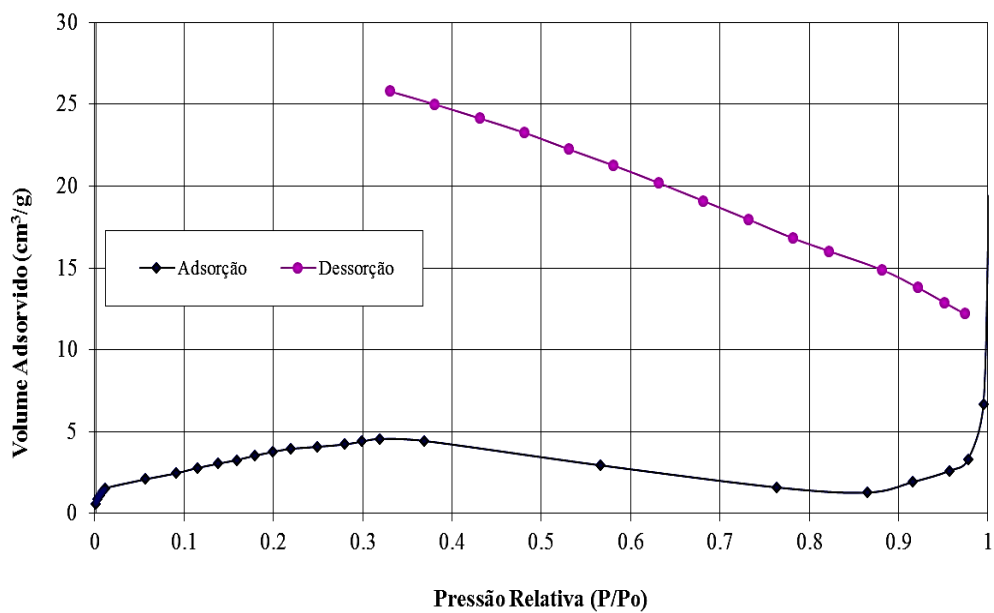


Figura V.4 - Isotérmicas de adsorção e dessorção para o aerogel obtido com  $\text{NH}_4\text{OH}$  com uma concentração de 4 M.

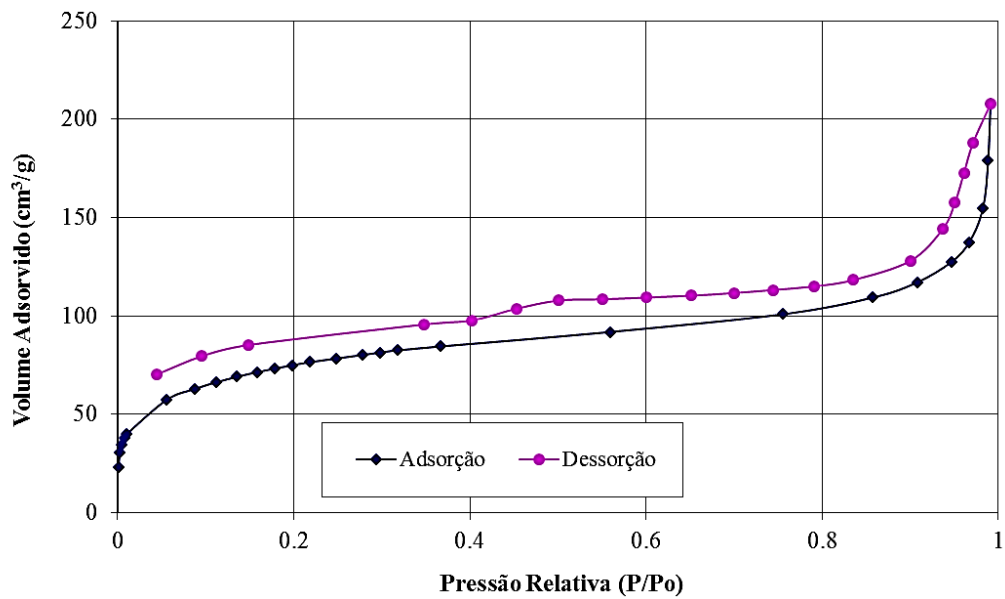


Figura V.5 - Isotérmicas de adsorção e dessorção para o aerogel obtido com  $\text{NH}_4\text{OH}$  com uma concentração de 10 M.

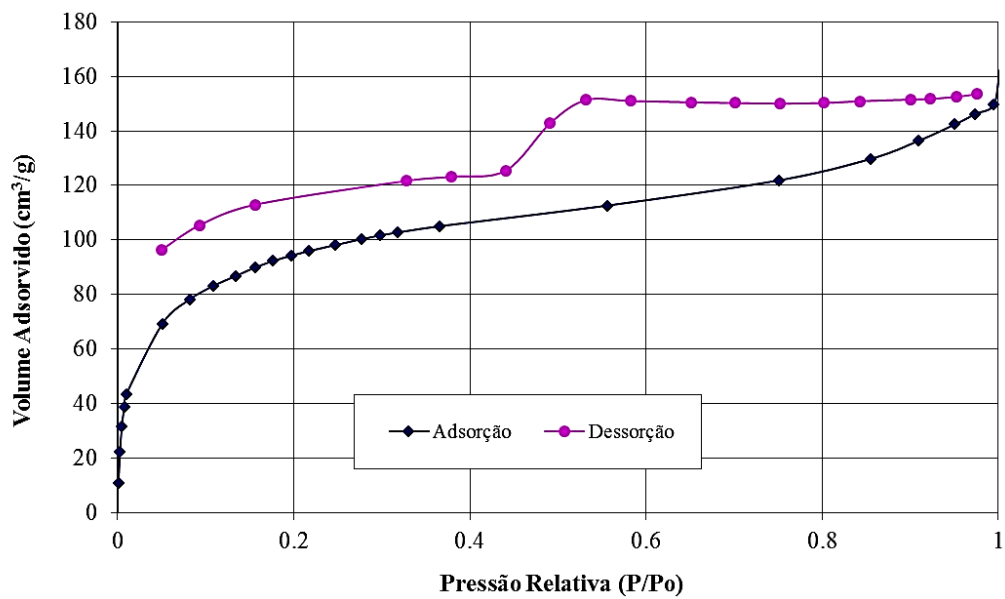


Figura V.6 - Isotérmicas de adsorção e dessorção para o aerogel obtido com  $\text{NH}_4\text{OH}$  com uma concentração de 13.2 M.