

Sérgio Daniel Gaspar de Miranda

**OPTIMIZAÇÃO DE FORMULAÇÕES ENVOLVENDO  
O PRECURSOR VINILTRIMETOXISILANO PARA SÍNTESE  
DE AEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA  
REFORÇADOS MECANICAMENTE**

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

Setembro 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia da capa: Imagem de SEM do aerogel A1\_BA30\_I3 (ampliação 5000x).



**Sérgio Daniel Gaspar de Miranda**

**OPTIMIZAÇÃO DE FORMULAÇÕES ENVOLVENDO  
O PRECURSOR VINILTRIMETOXISILANO PARA SÍNTESE DE  
AEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA  
REFORÇADOS MECANICAMENTE**

**Departamento de Engenharia Química**

Dissertação de Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

**Supervisor:**

**Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães**

**Financiamento:**

Este trabalho foi financiado por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia e pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do COMPETE – Programa Operacional Factores de Competitividade (POFC) no âmbito do QREN, enquadrado no projecto PTDC/EQU-EPR/099998/2008 – GelSpace–Silica Based Aerogels for Insulation of Spatial Devices, desenvolvido pelo consórcio Universidade de Coimbra/Active Space Technologies.



Coimbra  
2014



*“Iremos querer sempre mais, se soubermos que esse mais existe”*  
**Camilo Castelo Branco in “A queda de um Anjo”**



# AGRADECIMENTOS

Esta dissertação marca o fim de uma importante etapa na minha vida e como tal gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a sua conclusão.

Agradeço à Professora Doutora Luísa Durães, orientadora da dissertação, o apoio, a partilha de conhecimento e os valiosos conselhos transmitidos ao longo do trabalho. Acima de tudo, o meu obrigado por estimular o meu interesse pelo saber ao longo desta jornada.

À Engenheira Telma Matias, o meu muito obrigado, por toda a disponibilidade, apoio e dedicação demonstrados em todas as horas. A simpatia e amizade com que sempre respondeu a todas as minhas questões foram sem dúvida essenciais à elaboração do trabalho.

Agradeço ao Doutor Arménio Serra pela disponibilidade e conhecimentos partilhados e à Engenheira Ana Maia por toda a colaboração e motivação demonstrada ao longo do decorrer do trabalho.

A todos meus amigos, em especial à Ana, à Cátia, ao João, à Mafalda, à Marta, ao Ricardo e à Sónia, conselheiros e confidentes e por quererem sempre o meu bem. Acima de tudo, agradeço por todos os momentos inesquecíveis que partilhamos juntos, por toda a força, amizade e confiança que levarei sempre comigo.

Agradeço aos meus pais, pelo apoio incondicional, paciência, compreensão e todo o carinho dados, principalmente nos momentos de maior ausência. Por terem sempre uma palavra de conforto que permitiram ultrapassar todas as fases com um sorriso.

Por último, mas não menos importante, à minha irmã, pelas intermináveis conversas, por todos os risos e discussões, o meu obrigado pela presença constante na minha vida e por todo o apoio demonstrado, não só ao longo deste percurso, mas também de toda a minha vida.





## RESUMO

Este trabalho teve como objectivo a síntese de aerogéis híbridos à base de sílica com propriedades mecânicas melhoradas, comparativamente aos aerogéis derivados unicamente de metiltrimetoxisilano (MTMS), no seguimento do trabalho desenvolvido neste âmbito no projecto *GelSpace* (PTDC/QUE-EPR/099998/2008). Para tal, recorreu-se à tecnologia sol-gel para a síntese do esqueleto de sílica, usando os precursores viniltrimetoxisilano (VTMS), metiltrimetoxisilano (MTMS) e tetrametilortosilicato (TMOS). Para a preparação dos materiais híbridos, procedeu-se posteriormente à incorporação do composto orgânico, acrilato de butilo, na rede de sílica, usando diferentes razões monómero/precursor e quantidades de iniciador para avaliar o efeito destes parâmetros nas propriedades finais dos aerogéis.

A utilização do precursor VTMS prende-se sobretudo com a sua estrutura química. A presença do grupo vinil, orgânico e não hidrolisável, permite a ligação do monómero com a rede de sílica, por polimerização radicalar desencadeada pelo iniciador AIBN. Consegue-se assim um reforço mecânico da rede sólida.

Foram usadas duas formulações diferentes para a síntese da rede de sílica, tendo sido estas optimizadas durante o projecto *GelSpace* – formulação 1, 50% de MTMS, 30% de VTMS e 20% de TMOS; formulação 2, 84.3% de MTMS e 15.7% de VTMS. Para a etapa de polimerização, utilizaram-se as seguintes razões molares monómero/precursor: 10, 20 e 30. Alterou-se ainda a quantidade de iniciador utilizado, sendo 3% ou 6% da massa de monómero incorporado. A secagem das amostras foi realizada por extracção com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Os espectros de espectroscopia de infravermelho (FTIR) permitiram comprovar a presença de acrilato de butilo em todas as amostras, bem como o aumento gradual da intensidade dos picos correspondentes com o aumento da quantidade de monómero e de iniciador. Em concordância, a intensidade do pico referente à ligação C=C do grupo vinil foi decrescendo. As duas formulações apresentaram valores elevados do ângulo de contacto ( $\theta > 136^\circ$  para a formulação 1 e  $\theta > 132^\circ$  para a formulação 2), comprovando a sua hidrofobicidade, a qual é conferida sobretudo pela presença de um grupo metilo por cada Si derivado do MTMS. Apesar das diferentes quantidades de monómero e iniciador utilizadas, os valores do ângulo não apresentaram diferenças significativas.

A presença do acrilato de butilo em todas as amostras também é comprovada pela análise térmica. Na qual se verifica uma perda significativa de massa entre os 350°C e os 450°C, que está associada à degradação desse composto.

A massa volúmica *bulk* foi a propriedade que maior alteração sofreu com a introdução do composto orgânico. É, no entanto, de notar que existem grandes diferenças nos valores apresentados pelas duas formulações. A formulação 1 ( $\rho \cong 145 \text{ kg m}^{-3}$ ) apresenta valores de massa volúmica superiores à formulação 2 ( $\rho \cong 70 \text{ kg m}^{-3}$ ), o que se prende principalmente com a quantidade de MTMS usada na formulação, já que este precursor tende a formar estruturas com maior volume de poros do que o TMOS ou o VTMS devido à grande aleatoriedade nas direcções de crescimento da rede durante a gelificação. Assim, a formulação 1 apresentou porosidade em torno de 90%, valor inferior ao obtido em média para a formulação 2 (95%). A análise das imagens de SEM mostrou também que a formulação 2 é menos densa que a formulação 1 e que a incorporação do composto orgânico promove ainda mais a diminuição dos espaços vazios.

Relativamente à condutividade térmica, como era de esperar tendo em atenção os resultados anteriores, a formulação 1 apresentou uma condutividade térmica superior ( $\kappa \geq 0.053 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) à da formulação 2 ( $\kappa \geq 0.039 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), em virtude de possuir um maior número de conexões da rede sólida e menor volume de ar no seu interior.

No que se refere à caracterização mecânica, os aerogéis cujas formulações incluíram polímero, apresentaram valores mais elevados de módulo de elasticidade do que o correspondente aerogel sem reforço, o que se traduz num menor grau de flexibilidade. A formulação 1 ( $\gamma \geq 3.47 \text{ kPa}$ ) é uma ordem de grandeza mais rígida do que a formulação 2 ( $\gamma \geq 0.84 \text{ kPa}$ ), novamente devido aos precursores utilizados.

Ainda neste teste se obtiveram-se valores de deformação até à fractura de 30% para a formulação 1 e 60% para a formulação 2. A formulação 1 apresentou ainda melhorias na resistência à compressão para as amostras com as razões molares 20 e 30. A mesma melhoria não foi verificada para a formulação 2. Apesar de visivelmente se notar que o reforço polimérico conferia uma maior resistência mecânica o mesmo não se verificou neste teste, pelo que se conclui que esta foi eficiente para a formulação 1.

**Palavras-chave:** Aerogéis de sílica, sol-gel, reforço mecânico, materiais híbridos, VTMS, MTMS, TMOS.

## ABSTRACT

This paper aimed to do the synthesis of silica based hybrid aerogels with improved mechanical properties compared to aerogels derived only from methyltrimethoxysilane (MTMS) following the work developed by the *GelSpace* project (PTDC/QUE-EPR/099998/2008). The sol-gel technology was used for the synthesis of the silica skeleton, applying the precursors vinyltrimethoxysilane (VTMS), methyltrimethoxysilane (MTMS) and tetramethylorthosilicate (TMOS). To prepare the hybrid material, the organic compound, butyl acrylate, was incorporated into the silica network. Different monomer/precursor ratios and initiator amounts were employed to evaluate these parameters in the final properties of the aerogels.

The use of VTMS precursor is relevant mainly due to its chemical structure. The presence of the vinyl group, organic and non-hydrolysable, allows the connection between the monomer and the silica network by radical polymerization triggered by the initiator AIBN. This allows the mechanical strengthening of the solid network.

Two different formulations were used for the silica network synthesis, which were optimized in *GelSpace* project – formulation 1- 50% of MTMS, 30% of VTMS and 20% of TMOS, formulation 2 - 84.3% of MTMS and 15.7% of VTMS. For the polymerization step, the following monomer/ precursor molar ratios were used: 10, 20 and 30. The amount of initiator was also changed, being 3% or 6% of the incorporated monomer weight. Drying of the samples was performed by extraction with supercritical CO<sub>2</sub>.

The infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the presence of butyl acrylate in all samples, and the gradual increase in intensity of the peaks corresponded to the increased amount of monomer and initiator. As the previous one, the intensity of the peak C=C of the vinyl group bounds decreased. The two formulations exhibit high values of contact angle ( $\theta > 136^\circ$  for the formulation 1 and  $\theta > 132^\circ$  for the formulation 2), proving his hydrophobicity, which is justified by the presence of the methyl group for each Si derived from MTMS. Even though different amounts of monomer and initiator were used, the contact angle did not present significant changes.

The presence of butyl acrylate in all samples was also proved by thermal analyses. These reveal a significant weight loss between 350°C and 450°C, associated to the degradation of this compound.

The bulk density was the property that suffered the biggest change with the introduction of the organic compound. There are high differences in the values of the two formulations. The formulation 1 ( $\rho \cong 145 \text{ kg m}^{-3}$ ) presents higher bulk density values than formulation 2 ( $\rho \cong 70 \text{ kg m}^{-3}$ ), mainly due to the amounts of MTMS used in this formulation, since this precursor tends to form structures with higher pores volume than TMOS or VTMS, due to the random growth of network during gelation. So the formulation 1 has porosity around 90%, lower value than the one that was obtained in average for formulation 2 (95%). The SEM images showed that formulation 2 has lower bulk density than formulation 1 and also reveals that the incorporation of organic compound furthers the decrease of empty spaces.

The thermal conductivity, as expected based in the previous results, was higher for formulation 1 ( $\kappa \geq 0.053 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) than for formulation 2 ( $\kappa \geq 0.039 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), due the greater number of bonds in the silica network and lower volume of air inside.

Concerning the mechanical characterization, the aerogels which have formulations with polymer presented higher values of elastic modulus than the aerogel without reinforcement, which leads to lower degree of flexibility. The formulation 1 ( $\gamma \geq 3.47 \text{ kPa}$ ) has one order of magnitude above formulation 2 ( $\gamma \geq 0.84 \text{ kPa}$ ), again due to the precursors used.

This test also demonstrates that the deformation until brake is 30% for formulation 1 and 60% for formulation 2. Formulation 1 revealed improvement in compression strength for the formulations with molar ratio 20 and 30. The same improvement was not verified for the formulation 2. In spite of the visible improvement in mechanical strength assigned by the polymeric reinforcement, the test wasn't able to demonstrate that, so as a final deduction the efficiency was higher for formulation 1.

**Keywords:** Silica aerogels, sol-gel, mechanical reinforcement, hybrid materials, VTMS, MTMS, TMOS.

# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	iii
ABSTRACT .....	v
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xi
ACRÓNIMOS .....	xiii
NOMENCLATURA.....	xv
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Objectivo.....	1
1.2 Motivação para o desenvolvimento do trabalho .....	1
1.3 Organização da dissertação.....	2
2 AEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA.....	5
2.1 Materiais híbridos .....	5
2.2 Classificação .....	5
2.3 Propriedades e aplicações dos aerogéis híbridos à base de sílica .....	7
2.4 Preparação de materiais híbridos à base de sílica .....	9
2.4.1 Tecnologia sol gel.....	10
2.4.2 Reacção de polimerização .....	19
2.4.3 Estado da arte.....	23
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1 Síntese de géis à base de sílica utilizando o VTMS como co-precursor .....	27
3.1.1 Materiais .....	27
3.1.2 Procedimento em um só passo (Formulação 1).....	27
3.1.3 Procedimento em dois passos (Formulação 2) .....	28
3.2 Incorporação do polímero nos géis à base de sílica.....	29
3.2.1 Materiais .....	29
3.2.2 Procedimento utilizado .....	29
3.3 Secagem dos géis híbridos à base de sílica.....	30
3.4 Sumário dos aerogéis preparados .....	30
3.5 Técnicas de caracterização.....	31
3.5.1 Caracterização química.....	31
3.5.2 Caracterização física.....	34
3.5.3 Caracterização mecânica .....	36

3.5.4	Caracterização Térmica.....	38
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	41
4.1	Aparência dos aerogéis sintetizados.....	41
4.2	Caracterização química dos aerogéis híbridos à base de sílica .....	43
4.2.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	43
4.2.2	Medição do ângulo de contacto .....	47
4.2.3	Cromatografia de exclusão de tamanhos e Ressonância magnética nuclear .....	49
4.2.4	Análise elemental.....	50
4.3	Caracterização física dos aerogéis híbridos à base de sílica .....	52
4.3.1	Massa volúmica <i>bulk</i> e porosidade .....	52
4.3.2	Microscopia electrónica de varrimento – SEM.....	54
4.4	Caracterização mecânica dos aerogéis híbridos à base de sílica .....	60
4.5	Caracterização térmica dos aerogéis híbridos à base de sílica .....	64
4.5.1	Análise Térmica .....	64
4.5.2	Condutividade térmica .....	70
5	CONCLUSÃO.....	73
6	PRESPECTIVAS FUTURAS .....	77
	BIBLIOGRAFIA .....	79
	ANEXO A.....	85
	ANEXO B .....	87
	ANEXO C.....	89
	ANEXO D.....	97
	ANEXO E .....	101

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> -Ilustração dos diferentes tipos de classes de materiais híbridos: a) Classe I; b) Classe II (adaptado de KICKELBICK, 2007).....	7
<b>Figura 2.2</b> – Representação esquemática da síntese sol-gel (adaptada de Maleki, 2014).....	10
<b>Figura 2.3</b> – Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de síntese sol-gel. ....	11
<b>Figura 2.4</b> – Representação esquemática da rede sólida formada no processo sol-gel: a) rede constituída pelos precursores MTMS-VTMS, b) rede constituída pelos precursores TMOS-MTMS-VTMS.....	14
<b>Figura 2.5</b> – Crescimento dos pescoços entre as partículas pela dissolução e re-precipitação (adaptado de Brinker, e Scherer, 1990). ....	15
<b>Figura 2.6</b> – Diagrama pressão-temperatura para o equilíbrio de fases sólido-líquido-vapor (adaptado de Gurav <i>et al.</i> , 2010). ....	17
<b>Figura 2.7</b> – Representação das diferenças estruturais entre aerogel e xerogel (adaptado de Simpson <i>et al.</i> , 2003).....	18
<b>Figura 3.1</b> – Ilustração dos ângulos de contacto formados entre o líquido e o sólido (adaptado de Bracco e Holst, 2013). ....	32
<b>Figura 3.2</b> – Ilustração de uma solução polimérica numa coluna cromatográfica (adaptado de Cheremisinoff, 1996a).....	33
<b>Figura 3.3</b> – Suporte contendo as várias amostras para a realização de SEM, após o passo de deposição de ouro. ....	36
<b>Figura 3.4</b> – Curva típica de tensão-deformação, para materiais muito flexíveis.....	38
<b>Figura 4.1</b> – Espectros de FTIR das diferentes amostras obtidas a partir da formulação 1 ( $\nu$ -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). ....	44
<b>Figura 4.2</b> – Espectros de FTIR das diferentes amostras obtidas a partir da formulação em 2 passos reaccionais ( $\nu$ -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). ....	46
<b>Figura 4.3</b> - Imagens de SEM dos materiais da formulação 1.....	55
<b>Figura 4.4</b> - Imagens de SEM dos materiais da formulação 2.....	57



<b>Figura 4.5</b> – Diagrama de tensão-deformação para as amostras da formulação 1.....	60
<b>Figura 4.6</b> – Diagrama de tensão-deformação para as amostras da formulação 2.....	61
<b>Figura 4.7</b> – Resultados da análise térmica obtidos para a formulação 1.....	65
<b>Figura 4.8</b> – Resultados da análise térmica obtidos para a formulação 2.....	65

# ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Identificação das propriedades, da sua característica e das aplicações dos aerogéis (adaptado de Hrubesh, 1998) .....	7
<b>Tabela 2.2</b> – Propriedades típicas dos aerogéis de sílica (adaptado de Dorcheh e Abbasi, 2008).....	8
<b>Tabela 2.3</b> – Informação relativa à estrutura química do monómero utilizado (consultado em Sigma-Aldrich: <a href="http://www.sigmaaldrich.com">www.sigmaaldrich.com</a> ).....	19
<b>Tabela 2.4</b> – Artigos que utilizam o VTMS como precursor, em diferentes processos de síntese de aerogéis híbridos à base de sílica. ....	24
<b>Tabela 3.1</b> – Diferentes combinações de variáveis na etapa de polimerização.....	29
<b>Tabela 3.2</b> – Diferentes combinações de parâmetros, para síntese dos aerogéis deste trabalho. ....	30
<b>Tabela 4.1</b> – Aspecto dos aerogéis híbridos à base de sílica. Comparação com os aerogéis sem polímero. ....	41
<b>Tabela 4.2</b> – Ângulos de contacto obtidos para os diferentes aerogéis sintetizados. ....	48
<b>Tabela 4.3</b> – Percentagens mássicas experimentais de N, C, H e O para as várias amostras sintetizadas. ....	50
<b>Tabela 4.4</b> – Percentagens mássicas teóricas para as várias amostras sintetizadas.....	52
<b>Tabela 4.5</b> – Massa volúmica <i>bulk</i> e porosidades das diferentes amostras sintetizadas. ....	53
<b>Tabela 4.6</b> – Propriedades mecânicas resultantes do ensaio de compressão realizado às várias amostras.....	61
<b>Tabela 4.7</b> – Temperaturas e perda de massa associadas aos fenómenos de degradação térmica das amostras.....	67
<b>Tabela 4.8</b> – Moles de vinil e de monómero nas amostras de análise térmica. ....	69
<b>Tabela 4.9</b> – Resultados obtidos para a condutividade térmica das diferentes amostras das duas formulações sintetizadas. ....	71



# ACRÓNIMOS

A	Amostra
AE	Aerogel
AIBN	2,2' – azobisisobutironitrilo
BA	Acrilato de butilo ( <i>Butyl Acrylate</i> )
<i>BTMSH</i>	<i>1,6-bis(trimethoxysilyl)hexane</i>
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
EtOH	Etanol
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
GPC	Cromatografia de permeação em gel ( <i>Gel Permeation Chromatography</i> )
GSP	<i>GelSpace</i>
HPSEC	Cromatografia de exclusão de tamanhos de elevado desempenho ( <i>High Performance Size Exclusion Chromatography</i> )
HTSCD	Secagem supercrítica a elevada temperatura ( <i>High Temperature Supercritical Drying</i> )
I	Iniciador
LTSCD	Secagem supercrítica a baixa temperatura ( <i>Low Temperature Supercritical Drying</i> )
MeOH	Metanol
MTMS	Metiltrimetoxisilano
PTMS	Feniltrimetoxisilano
PVD	Deposição física de vapor ( <i>Physical Vapour Deposition</i> )
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SEC	Cromatografia de exclusão de tamanhos ( <i>Size Exclusion Chromatography</i> )
SEM	Microscopia electrónica de varrimento ( <i>Scanning Electron Microscope</i> )
SFD	Secagem por fluidos supercríticos ( <i>Supercritical Fluids Drying</i> )
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TMA	Tetrametilamónio
TMOS	Tetrametilortosilicato
VTMS	Viniltrimetoxisilano



# NOMENCLATURA

$L_0$	Comprimento original da amostra	m
$\rho_{bulk}$	Massa volúmica <i>bulk</i>	kg m <sup>-3</sup>
$\rho_{verdadeira}$	Massa volúmica verdadeira	kg m <sup>-3</sup>
$\Delta L$	Varição no Comprimento	m
$A$	Área da secção inicial	m <sup>2</sup>
$F$	Força aplicada	N
$g$	Aceleração gravitacional	m s <sup>-2</sup>
$k$	Condutividade térmica	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$m$	Massa	kg
$P$	Porosidade	%
$P_c$	Pressão crítica	bar
$r$	Raio do corpo	m
$T_c$	Temperatura crítica	°C
$T_g$	Temperatura de transição vítrea	°C
$V$	Volume	m <sup>-3</sup>
$\gamma$	Módulo de <i>Young</i>	Pa
$\varepsilon$	Deformação	%
$\theta$	Ângulo de contacto	°
$\sigma_{max}$	Tensão de ruptura	Pa



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Objectivo

Inserido no projecto “*GelSpace – Silica Based Aerogels for Insulation of Spacial Devices*” (PTDC/QUE-EPR/099998/2008), o objectivo do trabalho desenvolvido centrou-se na síntese por sol-gel de aerogéis híbridos à base de sílica, usando nas formulações o precursor viniltrimetoxisilano (VTMS), para além dos precursores metiltrimetoxisilano (MTMS), e tetrametilortosilicato (TMOS), para construir o esqueleto de sílica. Procedeu-se posteriormente à incorporação do composto orgânico, o monómero acrilato de butilo, usado em diferentes razões monómero/precursor, para assim se avaliar as melhorias nas propriedades mecânicas apresentadas pelos aerogéis híbridos preparados.

A finalidade é então a síntese de monólitos com resistência mecânica melhorada, em relação aos aerogéis derivados apenas de MTMS, para assim permitir a sua aplicação a nível aeroespacial.

De forma a assegurar que os materiais sintetizados possuíam as características desejadas foram utilizadas várias técnicas de caracterização, nomeadamente *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), análise elemental, Ressonância magnética Nuclear (RMN), *Size Exclusion Chromatography* (SEC), medição do ângulo de contacto, medição da massa volúmica *bulk*, picnometria de Hélio, Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), análise térmica, medição da condutividade térmica e testes de compressão.

## 1.2 Motivação para o desenvolvimento do trabalho

Com o passar dos anos, a evolução tecnológica foi-se tornando cada vez mais evidente e o desejo por novas funções criou uma elevada procura por novos materiais, que pudessem acompanhar esse ritmo evolutivo. Os materiais que se encontravam disponíveis no mercado (plásticos, metais, cerâmicos) deixaram de ser capazes de cumprir os requisitos tecnológicos para as novas aplicações, o que motivou a procura por alternativas viáveis e capazes de responder às necessidades.

Uma alternativa que se revelou promissora foi a combinação de diferentes materiais, que resultaria na construção de compostos híbridos os quais possuíam não só as propriedades de cada um dos compostos que lhe davam origem, como também possuíam as propriedades adicionais que resultavam das interacções entre eles.



## 1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta dos aerogéis por *Kistler*, em 1932 (*Pierre et al.*, 2011), que as suas particulares propriedades têm gerado elevado interesse e têm sido alvo de estudos aprofundados. Assim os aerogéis são materiais que possuem elevada área de superfície específica, elevada porosidade, baixa densidade, elevado desempenho para isolamento térmico, baixa constante dielétrica e baixo índice de refração (*Dorcheh e Abbasi*, 2008; *Rao et al.*, 2006).

Neste contexto, importa também referir que os aerogéis de sílica são frágeis e hidrofílicos, o que limita a sua aplicação em condições extremas, pois estas alteram a sua estabilidade térmica quando expostos à humidade, provocando a sua quebra quando manuseados (*Aravind et al.*, 2013), e degradando-se ao longo do tempo. Para combater essa fragilidade, a incorporação de um polímero na estrutura dos monólitos de sílica, contribui para uma diminuição da sua fragilidade assim como para o aumento da sua hidrofobicidade, o que possibilita o seu manuseamento sem danificação (*Aravind et al.*, 2013). Deste modo, a incorporação de um monómero na rede sólida do gel e a sua polimerização permite a produção de aerogéis híbridos polímero-sílica, sendo possível alcançar o objectivo. Logo, os aerogéis híbridos colocam-se num novo patamar, no qual as possibilidades de aplicações são ainda mais vastas.

A principal motivação deste trabalho é, então, produzir aerogéis por métodos versáteis que promovam uma maior resistência ou rigidez dos monólitos com um aumento mínimo da sua densidade e condutividade térmica. O componente orgânico ou polimérico incorporado fornece resistência mecânica (dureza) e funcionalidade, enquanto o componente inorgânico contribui para a estabilidade física e térmica do material compósito (*Mori et al.*, 2013).

São inúmeras as combinações possíveis de materiais, o que torna esta área altamente criativa, possibilitando a oportunidade de criar inúmeros materiais. Uma das grandes *driving-forces* desta área é a possibilidade de criação de materiais multifuncionais (*Kickelbick*, 2007).

### 1.3 Organização da dissertação

A dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos, ilustrando o desenrolar de todo o trabalho que foi sendo realizado ao longo do semestre. Inicialmente, o Capítulo 2 pretende exemplificar a abrangência do tema e enquadra o estudo dos aerogéis híbridos à base de sílica, dando ênfase aos materiais híbridos, à sua classificação, às suas propriedades e aplicações, mas sobretudo salienta a preparação destes. Neste capítulo, é também apresentado o estado da

## 1.INTRODUÇÃO

arte, que pretende documentar o que neste momento está a ser desenvolvido nesta área de estudo.

Segue-se o Capítulo 3, onde é descrita toda a parte experimental realizada no âmbito da dissertação, desde a preparação dos géis, à parte de incorporação do composto orgânico e finalizando com a secagem. Neste capítulo são também apresentadas as técnicas de caracterização às quais se submeteram as amostras.

No Capítulo 4 encontram-se os resultados e sua discussão, tanto a nível da síntese, como das técnicas analíticas. No Capítulo 5 é apresentada a conclusão do estudo realizado e, por último, no Capítulo 6 apresentam-se algumas perspectivas de parâmetros que se podem alterar, cujo conhecimento fornecido pelo trabalho possibilitou equacionar.



## 2 AEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA

Neste capítulo será dado a conhecer o estado actual dos aerogéis híbridos à base de sílica, desde a sua definição, classificação e referentes aplicações. Ao longo dos anos têm vindo a ser desenvolvidas nesta área diferentes estratégias que promovem o uso de diferentes combinações de materiais, de modo a melhorar as suas propriedades e a aumentar o leque de possíveis aplicações.

### 2.1 Materiais híbridos

Os materiais híbridos podem ser definidos como compósitos de componentes orgânicos e inorgânicos. Estes materiais não representam apenas uma alternativa criativa para a concepção de novas matérias e pesquisas académicas, mas são materiais com características melhoradas e pouco comuns para que se possam desenvolver aplicações industriais inovadoras.

O desenvolvimento destes materiais híbridos é sobretudo devido ao desenvolvimento dos processos de química inorgânica em solução, como é o caso da tecnologia sol-gel, na qual as condições de síntese amenas permitem a conjugação de compostos inorgânicos com compostos orgânicos mais frágeis termicamente. Estes materiais compósitos possuem um grande potencial sobretudo para aplicações de elevado valor acrescentado.

Pode-se ainda acrescentar que as propriedades resultantes destes materiais híbridos não são apenas a soma das contribuições individuais de cada um dos constituintes, apresentando propriedades complementares resultantes da junção das suas interfaces. Factores como a natureza dos materiais, a extensão e o tipo de interacções das interfaces condicionam as propriedades finais do compósito (Mammeri *et al.*, 2005).

Dos vários tipos de aerogéis híbridos que existem, esta dissertação centra-se num conjunto particular que são os aerogéis híbridos à base de sílica.

### 2.2 Classificação

Vários estudos demonstram que munir o suporte de sílica dos aerogéis com um polímero é uma forma efectiva de aumentar a sua resistência mecânica, sem que para isso a sua densidade aumente de forma significativa.

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

Reforçar a rede de sílica com um polímero pode ser conseguido através de diferentes tipos de interações interfaciais das partículas secundárias da sílica (parte inorgânica) com o polímero. Esse reforço depende da relação química existente entre os grupos funcionais do polímero e a rede de sílica.

Os materiais compósitos são classificados em duas categorias, sendo elas:

### ✓ Classe I

São parte integrante desta classe, os compósitos formados através de interações fracas entre as fases orgânica e inorgânica, tal como, forças de van der Waals, forças electrostáticas ou pontes de hidrogénio (figura 2.1a).

Neste tipo de materiais compósitos, a matriz inorgânica é impregnada com moléculas orgânicas ou mesmo polímeros, sendo totalmente independentes entre eles. A sua síntese pode ocorrer por diferentes vias, como a formação de uma rede inorgânica pela hidrólise e condensação dos precursores de sílica na presença dos compostos orgânicos, ou então por polimerização dos monómeros orgânicos nos poros da matriz inorgânica. As moléculas orgânicas podem ser dissolvidas em conjunto com os precursores de sílica ou então podem ser introduzidas na fase do sol, ficando desta forma aprisionadas no gel após a sua condensação (Novak *et al.*, 1994).

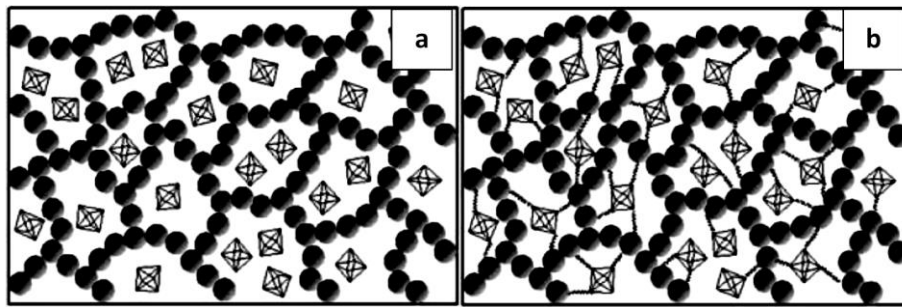
### ✓ Classe II

Os materiais híbridos da classe II são referidos como compósitos formados através de ligações covalentes (fortes) entre as fases orgânica e inorgânica (figura 2.1b).

Esta abordagem requer precursores moleculares que contenham ligações químicas hidrolíticas estáveis com o elemento que irá formar a rede inorgânica, durante o processo sol-gel, e a parte orgânica.

Estes materiais reúnem as vantagens de cada uma das partes integrantes, sendo ainda esperado que apresentem propriedades únicas diferentes das partes individuais, orgânica e inorgânica.

A estrutura inorgânica frágil desempenha o papel de esqueleto, o qual pelo reforço conferido pela parte orgânica ficará com os pescoços interparticulares mais fortes, permitindo assim uma melhoria nas propriedades mecânicas do material. É assim, de certa forma contornada a fragilidade da estrutura do aerogel de sílica (Maleki *et al.*, 2014).



**Figura 2.1**-Ilustração dos diferentes tipos de classes de materiais híbridos: a) Classe I; b) Classe II (adaptado de Kicelbick, 2007).

De acordo com a classificação apresentada, os materiais híbridos sintetizados no âmbito do desenvolvimento deste estudo estão integrados na classe II.

### 2.3 Propriedades e aplicações dos aerogéis híbridos à base de sílica

Nos últimos anos, os aerogéis de sílica têm merecido muita atenção devido às suas aplicações em várias áreas (Tabela 2.1). Aplicações comerciais como isolamento térmico de janelas, barreiras acústicas, super-condensadores, suportes catalíticos, dispositivos radioluminescentes e a sua utilização em estudos de choques de ondas a elevada pressão foram algumas das propostas, no entanto, poucas foram as que resultaram em termos concretos (Dorcheh e Abbasi, 2008).

**Tabela 2.1**– Identificação das propriedades, da sua característica e das aplicações dos aerogéis (adaptado de Hrubesh, 1998)

Propriedade	Característica	Aplicação concreta
Condutividade térmica	Bom isolador;	Refrigeradores portáteis, tubos, tecnologia aeroespacial;
Densidade/ porosidade	Sólido sintético leve, elevada área de superfície;	Catalisadores, sensores, adsorventes;
Mecânica	Resistência mecânica, leve;	Isolamento de materiais com baixa resistência
Eléctrica	Baixa constante dieléctrica, elevada área de superfície;	Condensadores, baterias

Relativamente às aplicações espaciais, os aerogéis tornam-se atractivos devido à sua elevada porosidade e área de superfície interna o que faz deles bons candidatos para aplicações aeroespaciais, como por exemplo na captura de poeiras cósmicas (Aravind *et al.*, 2013). Os baixos valores de condutividade térmica e baixa densidade possibilitam a sua aplicação

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

enquanto isolantes, nas baterias do *Mars Sojourner Rover* e na protecção de dispositivos electrónicos (Jones, 2006), entre outras aplicações.

Os aerogéis possuem propriedades que permitem a sua utilização como transdutores ultrasónicos e localizadores de longo alcance. Podem ainda funcionar como eléctrodos para baterias e sensores de oxigénio e humidade. Essas propriedades eléctricas têm suscitado interesse para oxidações, nitrificações, polimerizações e reacções selectivas de hidrogenação (Pierre, 2011).

As suas aplicações abrangem também áreas da saúde, principalmente como materiais hospedeiros para sistemas de libertação controlada de fármacos (Wu *et al.*, 2011).

Na tabela 2.2 podemos observar as propriedades típicas dos aerogéis de sílica.

**Tabela 2.2** – Propriedades típicas dos aerogéis de sílica (adaptado de Dorcheh e Abbasi, 2008).

Propriedade	Valor	Comentários
Densidade aparente	0.003-0.35 gcm <sup>-3</sup>	Densidade mais comum $\cong$ 0.1 gcm <sup>-3</sup>
Área de superfície interna	600-1000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	
% Sólidos	0.13-15 %	
Diâmetro médio dos poros	$\cong$ 20 nm	
Diâmetro das partículas primárias	2-5 nm	
Índice refractivo	1.0-1.08	
Coefficiente de expansão térmica	2.0-4.0 $\times$ 10 <sup>-6</sup>	
Constante dieléctrica	$\cong$ 1.1	Para uma densidade de 0.1 gcm <sup>-3</sup>
Velocidade do som	1000 ms <sup>-1</sup>	Para uma densidade de 0.07 gcm <sup>-3</sup>

Devido às fragilidades estruturais dos aerogéis de sílica têm surgido alternativas que visam combater essas fraquezas, aumentando o leque de aplicações concretizáveis desta área de estudo. Os aerogéis híbridos são a alternativa que tem vindo a ser consolidada ao longo dos anos.

As propriedades e aplicações dos materiais híbridos são dependentes das propriedades dos precursores que lhes dão origem (Kickelbick, 2007). A síntese destes materiais híbridos recorrendo à tecnologia sol-gel é uma via promissora, devido à possibilidade de incorporação de componentes orgânicos, com características muito particulares, na matriz sólida de sílica.

## 2.AEROGÉIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA

São inúmeras as configurações que este tipo de compósitos podem adquirir, desde filmes, monólitos, membranas, fibras e até mesmo pós, possuindo cada tipo as suas particularidades em termos de aplicações (Mammeri *et al.*, 2005).

A grande vantagem dos aerogéis híbridos e que possibilita inúmeras aplicações é o aumento da resistência mecânica. Embora materiais com propriedades semelhantes pudessem ser produzidos como sistemas totalmente à base de polímero, o factor de proporção polímero-sílica apresenta a vantagem de possuir uma maior e mais prolongada estabilidade, uma vez que os materiais orgânicos são mais estáveis em matrizes inorgânicas (Kickelbick, 2007).

Relativamente ao foco sobre aos aerogéis híbridos à base de sílica, os quais são tratados nesta dissertação, estes possuem aplicações tão vastas e variadas como a síntese de materiais bioactivos, materiais fotossensíveis, tintas que visam o aumento da estabilidade térmica, catalisadores e também na electrocromatografia capilar (Khimich, 2004). A incorporação do polímero nos aerogéis à base de sílica visa amenizar as suas limitações, de forma, a que todas as potenciais aplicações dos aerogéis sejam concretizáveis comercialmente.

### **2.4 Preparação de materiais híbridos à base de sílica**

Os materiais híbridos não são uma invenção da última década, mas sim um desenvolvimento que se tem vindo a registar ao longo do tempo (Aravind *et al.*, 2013).

A hibridização dos aerogéis de sílica é uma solução para o seu fortalecimento, pela promoção da co-gelificação de ortosilicatos com precursores que tenham função de orgânicos e inorgânicos. Munir a rede inorgânica dos aerogéis com diferentes polímeros tem sido testado e tem levado a drásticos aumentos da resistência à tração/compressão e da robustez dos aerogéis (Leventis, 2007).

O que torna o processo sol-gel tão interessante para a produção de materiais híbridos à base de sílica é a estabilidade das ligações Si–C durante a formação da rede de sílica, o que viabiliza a sua aplicação em vários ramos da química. Por esta via, os materiais são fáceis de sintetizar e de controlar à escala molecular.

Actualmente existem quatro grandes tópicos na síntese destes materiais: (i) a sua engenharia molecular, (ii) a sua organização à escala nanométrica, (iii) a transição do material funcional para híbridos multifuncionais e (iv) a sua combinação com compostos bioactivos (Kickelbick, 2007).



## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

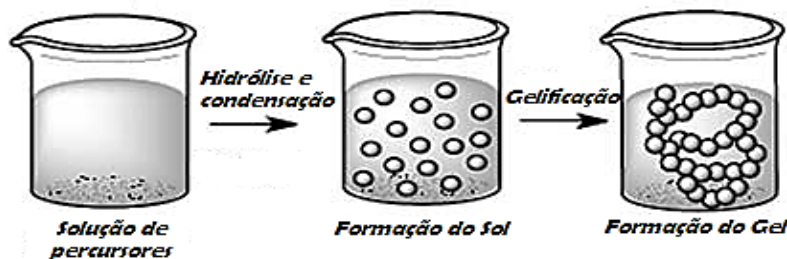
Nesta secção será abordada a tecnologia sol-gel e os diferentes passos que integram a síntese dos aerogéis de sílica e a sua hibridização.

### 2.4.1 Tecnologia sol gel

A tecnologia sol-gel é uma metodologia bastante popular e de confiança para a síntese de materiais inorgânicos e inorgânicos-orgânicos uniformes e de variadas morfologias. Esta técnica envolve a transição do sistema de fase líquida para um “sol” e depois para um “gel”, o qual é composto por uma estrutura sólida 3D com líquido nos seus interstícios.

O sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido na qual a fase dispersa é de pequena dimensão (1-1000 nm) (Gurav *et al.*, 2010).

Assim, o processo sol-gel possibilita a síntese de uma rede inorgânica por uma reacção química em solução, a baixas temperaturas. A parte mais visível desta reacção é a transição da solução coloidal, com propriedades de um líquido, para a fase de gel, com aspecto de um sólido (figura 2.2). É devido a esta transição que surge o nome “processo sol-gel” (Gurav *et al.*, 2010).



**Figura 2.2** – Representação esquemática da síntese sol-gel (adaptada de Maleki, 2014)

De uma forma mais esquemática, a rede sólida nano-estruturada é formada numa reacção em meio líquido, como resultado de um processo de polimerização inorgânica, o qual cria pontes de siloxano ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) entre os átomos de Si (Pierre *et al.*, 2011).

Os precursores usados mais frequentemente são os alcóxidos do tipo  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , no qual o R e o OR designa os grupos alquila ou alcóxido, respectivamente. Usualmente o R é um grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) ou etilo ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Assim, os precursores mais usuais são o tetrametilortosilicato (TMOS) e o tetraetilortosilicato (TEOS) (Pierre *et al.*, 2011).

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

O processo sol-gel pode ser dividido nos seguintes passos: hidrólise e condensação dos precursores, policondensação ou gelificação da suspensão coloidal, envelhecimento do gel, lavagem do gel e secagem do gel (figura 2.3).



**Figura 2.3** – Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de síntese sol-gel.

O processo sol-gel, dada a sua natureza, possui algumas vantagens, como a simplicidade e o facto de ser um meio económico e efectivo para a produção de materiais de elevada qualidade (Gurav *et al.*, 2010). O facto de pequenas moléculas serem utilizadas como precursores para a formação de materiais reticulados tem algumas implicações positivas, como o elevado controlo da pureza e composição do produto (Kickelbick, 2007). O uso de um solvente para obter concentrações controladas permite preparar produtos com elevada homogeneidade em sistemas multicomponente. Existe ainda a possibilidade de produção de sistemas não cristalinos, cuja síntese por métodos tradicionais levaria à separação de fases ou mesmo à cristalização. O processo sol-gel permite ainda a produção de materiais com a forma desejada (Khimich, 2004).

À tecnologia sol-gel, no entanto, está associado um longo período de processamento, que vai desde a fase de formação do sol até à obtenção do produto final. Todavia, ao longo dos anos, esse período tem vindo a ser reduzido pela inovação em novas formas de síntese e secagem (Dorcheh e Abbasi, 2008).

### ✓ **Hidrólise e condensação dos precursores**

Os precursores não são nada mais do que as matérias-primas que iniciam o processo sol-gel. Eles devem ser solúveis no meio reaccional e devem ser suficientemente reactivos para participarem no processo de formação do gel (Gurav *et al.*, 2010).

A cinética das reacções sol-gel é lenta à temperatura ambiente, sendo necessário vários dias para completar o processo, razão pela qual são adicionados ao sistema catalisadores ácidos e básicos (Brinker *et al.*, 1984). A adição dos catalisadores é também uma forma de controlo da extensão das reacções de hidrólise e condensação (Gurav *et al.*, 2010), uma vez que, estes

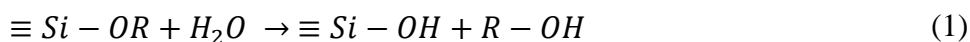
## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

possuem uma influência directa ao nível da cinética individual destas reacções e consequentemente ao nível estrutural do produto.

Devido à baixa solubilidade dos alcóxidos de silício em água e para homogeneizar a mistura e controlar as concentrações dos reagentes são frequentemente usados álcoois como solventes, como por exemplo o metanol (Maleki *et al.*, 2014).

Os precursores reagem com os equivalentes de água adicionados ao sistema originando espécies químicas hidrolisadas, processo no qual ocorre a substituição dos grupos alcóxido (-OR) por grupos hidroxilo (-OH).

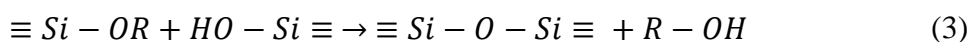
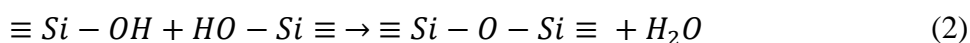
A reacção de hidrólise encontra-se representada na seguinte equação:



A quantidade de água adicionada irá controlar a extensão da reacção de hidrólise; assim sendo, a reacção será tão mais completa quanto mais forem os equivalentes de água adicionados (Pierre *et al.*, 2011). No limite, havendo já os equivalentes de água suficientes para hidrolisar todos os grupos alcóxido, a água passa a ter o papel de diluente, podendo comprometer as velocidades de reacção do processo global (Durães *et al.*, 2010).

A fase que se segue à hidrólise é a condensação das espécies que foram hidrolisadas, com libertação de água ou álcool. Esta reacção ocorre pelo processo de nucleação de partículas, até ao tamanho apropriado, promovendo-se assim a criação de uma rede com ligações do tipo Si-O-Si, com formação de um condensado de partículas coloidais (Gurav *et al.*, 2010).

Os grupos Si-OH poderão reagir de duas formas, entre si ou reagindo com os grupos -OR, como se pode ver nas equações 2 e 3, respectivamente (Gurav *et al.*, 2010):



São vários os parâmetros que podem influenciar as reacções de hidrólise e condensação, como por exemplo, o pH da solução, a temperatura, a natureza do solvente, entre outros. Pela manipulação destes parâmetros consegue-se obter materiais com diferentes microestruturas.

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

A síntese do processo sol-gel pode ser feita num só passo (normalmente catalisado por uma base) ou em dois passos (catalisados por um ácido e por uma base). Relativamente à síntese em dois passos, a hidrólise ocorre utilizando o catalisador ácido e a posterior condensação utilizando o catalisador básico. Este método de síntese leva à formação de uma rede contínua com maior flexibilidade, quando comparada com a síntese em apenas um passo (Rao e Bhagat, 2004). Os investigadores desenvolveram esta técnica de forma a poder controlar melhor a nanoestruturação, permitindo assim sintetizar aerogéis de sílica ultra-leves e conseguindo-se um melhor compromisso entre a baixa condutividade térmica e a elevada transparência óptica (Pierre *et al.*, 2011).

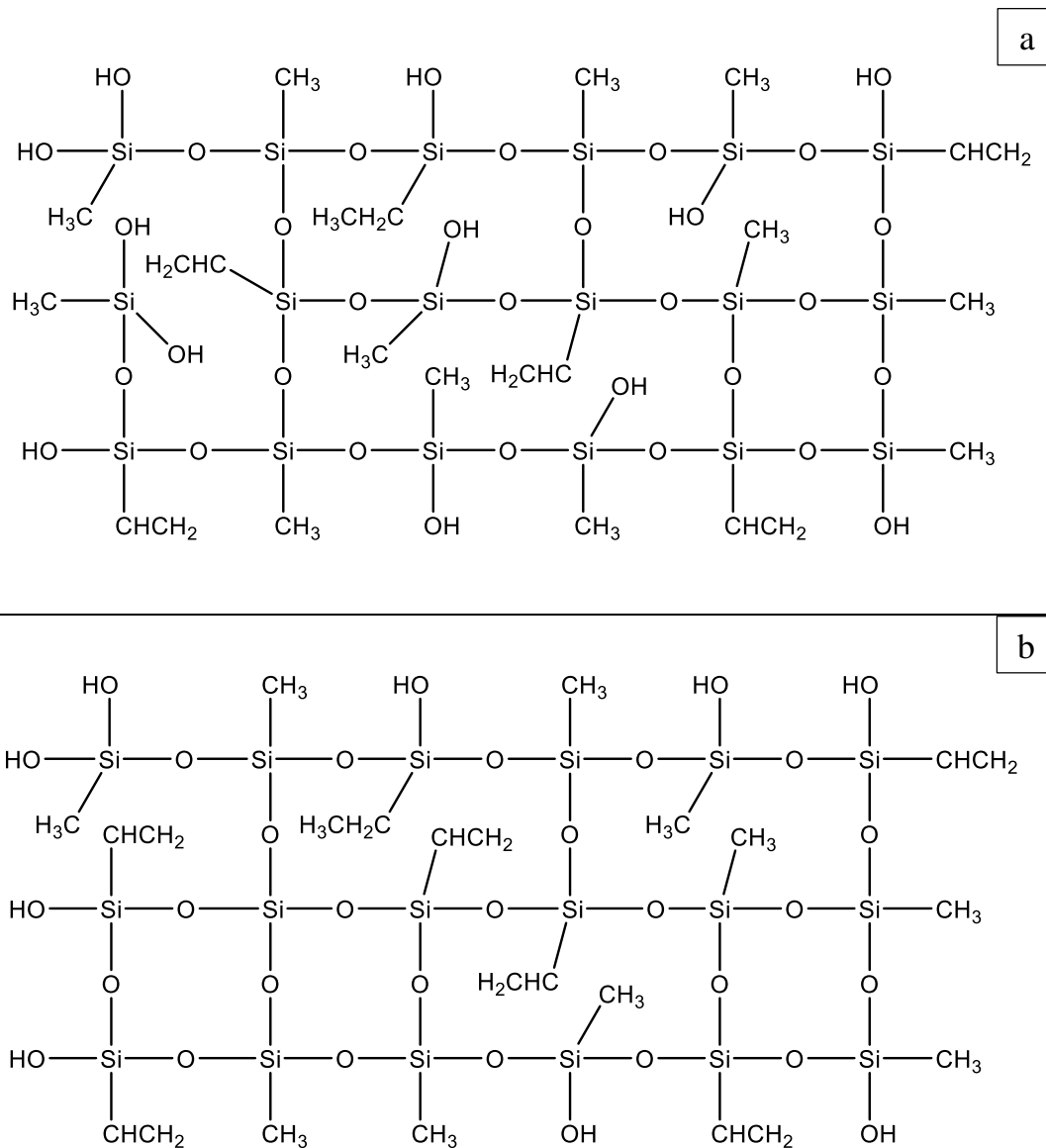
### ✓ **Policondensação ou gelificação da suspensão coloidal**

A policondensação ou gelificação é o processo no qual o sol se converte numa rede sólida 3D (gel), com o solvente na sua estrutura porosa. O gel é um semi-sólido rico no líquido, líquido esse que não permite que a rede sólida colapse e por sua vez a rede sólida não permite que o líquido abandone o interior da estrutura. Na figura 2.4 é possível observar um exemplo das redes 3D para as duas formulações sintetizadas neste trabalho.

O ponto de gelificação é o ponto no qual se observa uma abrupta mudança na viscosidade. Na preparação dos aerogéis, a gelificação é induzida através da alteração do pH da solução reaccional. Quanto maior for o grau da reticulação mais rígida é a estrutura.

O processo de gelificação dá-se por ligação dos pequenos fragmentos nas cadeias de maiores dimensões. Esses fragmentos mais pequenos vão diminuindo em número mas são eles que auxiliam o crescimento das cadeias maiores, até estas formarem agregados maiores e depois se juntarem numa rede (Gurav *et al.*, 2010).

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA



**Figura 2.4** – Representação esquemática da rede sólida formada no processo sol-gel: a) rede constituída pelos precursores MTMS-VTMS, b) rede constituída pelos precursores TMOS-MTMS-VTMS.

### ✓ Envelhecimento do gel

O termo envelhecimento refere-se ao fortalecimento da rede do gel; esse envelhecimento pode envolver mais condensação, dissolução e precipitação das partículas do sol, ou até mesmo transformações de fase, tanto da fase sólida como da fase líquida (Gurav *et al.*, 2010).

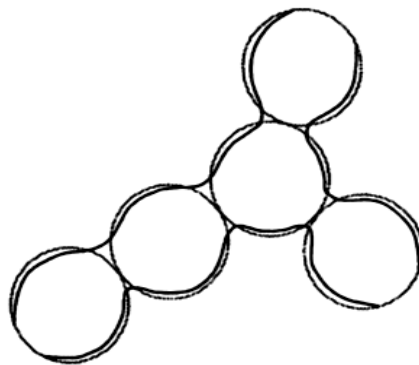
Os aerogéis de sílica compreendem estruturas altamente porosas, tornando-as demasiado frágeis para poderem ser manuseadas, uma vez que as partículas secundárias de sílica se encontram conectadas entre si por apenas algumas pontes de siloxanos. O processo de envelhecimento é uma etapa rotineira, porém demorada, que visa fortalecer o esqueleto sólido

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

dos géis de sílica. Esse processo consiste em aumentar e engrossar os pontos de conexão entre as partículas secundárias com mais ligações siloxano. O envelhecimento pode ser um factor chave, por forma a diminuir a microporosidade antes do passo que se segue, ou seja, da secagem (Estella *et al.*, 2007).

Geralmente, dois mecanismos diferentes ocorrem durante o processo de envelhecimento, os quais afectam a estrutura e as propriedades do gel: (a) dá-se o engrossar dos pescoços, pela re-precipitação nesses locais da sílica dissolvida da superfície das partículas secundárias (figura 2.5) e (b) dissolução das partículas mais pequenas e precipitação em maiores (mecanismo de *Ostwald ripening*). Estes dois mecanismos vão actuar a diferentes ritmos, mas simultaneamente (Storm *et al.*, 2007).

Como referido, as regiões de ligação das partículas, o tamanho médio dos poros e a densidade aparente do gel aumentam devido aos tratamentos de envelhecimento. Assim, ao controlar de forma apropriada estes parâmetros, ocorrem mudanças morfológicas que alteram positiva e significativamente as propriedades mecânicas dos aerogéis à base de sílica (Pierre *et al.*, 2011).



**Figura 2.5** – Crescimento dos pescoços entre as partículas pela dissolução e re-precipitação (adaptado de Brinker, e Scherer, 1990).

### ✓ Lavagem do gel

A lavagem do gel pode ser necessária antes da secagem para remover certos produtos secundários da química sol-gel, como por exemplo, sais derivados da ligação de catiões dos agentes de gelificação com os aniões dos precursores. A lavagem envolve a selecção do solvente que dissolve totalmente os produtos secundários que se encontram no esqueleto. A lavagem é levada a cabo em vácuo ou com aplicação de pressão, de modo contínuo ou descontínuo, e pode ser feita à temperatura ambiente ou a temperatura ligeiramente superior para aumentar a solubilidade dos produtos secundários no solvente. Este passo pode também

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

ser usado para a substituição do solvente, o qual pode variar de acordo com os procedimentos adotados para a síntese e secagem. O solvente que for escolhido deve possuir algumas características, como o de garantir a remoção do solvente utilizado previamente e de todos os compostos residuais que permanecem no esqueleto do gel. Esta etapa opcional visa facilitar o próximo passo, que é a secagem do gel.

### ✓ **Secagem do gel**

A secagem do gel é o passo no qual o gel deve ser libertado do líquido presente nos poros. No entanto, para prevenir ou minimizar o colapso da estrutura do gel, a secagem é feita sob determinadas condições controladas (Dorcheh e Abbasi, 2008).

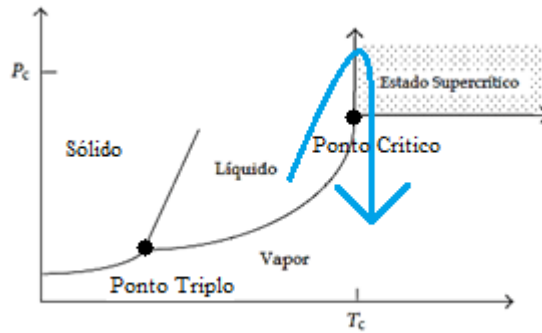
A secagem do gel é um passo crítico, pois é dependente da pressão capilar, a qual pode ser responsável pelo encolhimento do gel nesta etapa. Durante o processo de secagem cria-se um gradiente na pressão capilar dentro dos poros, que provoca danos mecânicos na estrutura. Esses danos podem ir desde o encolhimento da estrutura até à quebra total do material (Dorcheh e Abbasi, 2008).

Existem várias técnicas para efectuar a secagem do gel. A opção por uma delas em detrimento das restantes depende sobretudo do tipo de propriedades que se pretendem e da aplicação a que se destina o material. Os três tipos de secagem possíveis encontram-se descritos a seguir.

**Secagem com Fluidos Supercríticos** (*Supercritical Fluids Drying* – SFD) – Existem dois métodos diferentes de secagem supercrítica: a secagem supercrítica a elevadas temperaturas (*High Temperature Supercritical Drying* – HTSCD) e a secagem supercrítica a baixas temperaturas (*Low Temperature Supercritical Drying* – LTSCD). No âmbito desta dissertação é usada a LTSCD, uma vez que se tratando de materiais com a presença de compostos orgânicos, o uso das elevadas temperaturas danificaria o composto orgânico incorporado no gel.

Na secagem supercrítica a elevadas temperaturas (HTSCD) o líquido contido nos poros é removido acima da temperatura crítica ( $T_c$ ) e da pressão crítica ( $P_c$ ) do líquido em causa (figura 2.6). Como o fluido se encontra em estado supercrítico, a interface líquido-vapor não existe e portanto não se gera a pressão capilar, evitando-se assim os danos que esta causaria na estrutura (Dorcheh e Abbasi, 2008).

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA



**Figura 2.6** – Diagrama pressão-temperatura para o equilíbrio de fases sólido-líquido-vapor (adaptado de Gurav *et al.*, 2010).

Na secagem supercrítica a baixas temperaturas (LTSCD), o solvente presente no gel (geralmente um álcool) é dissolvido num fluido que possui um ponto crítico próximo da temperatura ambiente. O fluido considerado mais apropriado segundo estas condições é o  $\text{CO}_2$ . A LTSCD tem então a vantagem de ser implementada a baixas temperaturas ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ) mas necessita de pressão elevada ( $> 100$  bar), já que o  $\text{CO}_2$  tem o ponto crítico em  $T_c = 31.1^\circ\text{C}$  e  $P_c = 73.9$  bar (Klein, 1988)

O processo experimental pode então ser dividido em 3 passos: (1) depois de colocar o gel numa autoclave selada bombeia-se  $\text{CO}_2$  em estado supercrítico, o qual atravessa a estrutura do gel; (2) a secagem é mantida pelo tempo suficiente (processo contínuo) que garanta a secagem completa da amostra, por dissolução do solvente no  $\text{CO}_2$  supercrítico; (3) a autoclave é despressurizada até à pressão ambiente e posteriormente arrefecida (Dorcheh e Abbasi, 2008). Deste processo resultam os materiais denominados por aerogéis (Figura 2.7).

**Secagem à pressão ambiente** – neste tipo de secagem a tensão superficial entre o líquido e o vapor não é evitada. A tensão dentro do gel é proporcional à viscosidade do líquido presente nos poros e a velocidade de secagem é inversamente proporcional à permeabilidade do gel molhado.

Neste caso os parâmetros fundamentais são a resistência do gel, o tamanho dos poros e o solvente usado na secagem. O tamanho reduzido dos poros pode induzir fractura durante a secagem, como consequência das grandes forças capilares que se fazem sentir na estrutura (Dorcheh e Abbasi, 2008).

Da secagem à pressão ambiente, sem tratamentos de superfície, resultam materiais mais densos e partidos do que os aerogéis, os chamados xerogéis (Figura 2.7). Os tratamentos de superfície para a tornar hidrofóbica são recorrentemente usados neste tipo de secagem, para



## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

tentar minimizar a densificação e o dano no esqueleto, no entanto, este tema não será abordado no âmbito desta dissertação.

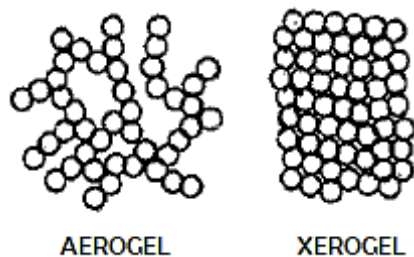
A densificação que ocorre durante a evaporação do solvente deve-se em parte às reacções de condensação das restantes espécies de sílica reactivas. Quando o gel é sujeito à pressão capilar, os grupos hidróxido e/ou alcóxido que se encontravam distantes aproximam-se, reagindo entre si e criando novas pontes de siloxano, provocando o encolhimento da estrutura.

Devido aos diferentes tamanhos dos poros, à elevada pressão capilar desenvolvida dentro da estrutura, principalmente nos poros de menor diâmetro, e às fracas pontes de siloxano que não são capazes de suportar elevada tensão, a estrutura dos xerogéis colapsa frequentemente (Maleki *et al.*, 2014).

**Liofilização** – é outro método de secagem no qual a linha de equilíbrio entre o líquido e o gás não é cruzada e, como tal, a pressão capilar não assume um papel importante.

O líquido presente nos poros é congelado e sublimado sob vácuo. O material obtido por este método é denominado de criogel. Infelizmente, a liofilização possui várias desvantagens, incluindo o facto de requerer um período de envelhecimento prolongado para a estabilização da rede e, em alguns casos, a rede pode ser destruída pela cristalização do solvente nos poros. Este problema pode ser de certa forma atenuado caso se recorra ao rápido congelamento pelo uso de azoto líquido (Dorcheh e Abbasi, 2008).

A liofilização é recorrentemente utilizada, substituindo o líquido que se encontra presente nos poros por água, para as situações em que não é esse o solvente que se encontra presente. Uma vez que a água é um solvente barato e que requer pouca energia para mudar para o estado sólido. No entanto, para a obtenção de monólitos, esta não é uma solução indicada, pois a água sofre expansão aquando a alteração do seu estado, provocando a quebra do material.



**Figura 2.7** – Representação das diferenças estruturais entre aerogel e xerogel (adaptado de Simpson *et al.*, 2003).

### 2.4.2 Reacção de polimerização

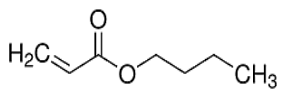
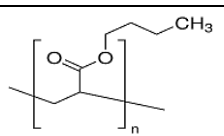
A hibridização dos materiais poderá ser realizada num passo, em que o monómero é incluído no sol, desde que não interfira com o processo de gelificação, ou então, em dois passos, como já foi referido anteriormente. A técnica envolve numa primeira fase a formação da rede sólida à base de sílica pelo método sol-gel, seguindo-se a incorporação da fase orgânica e posterior reacção de polimerização nos poros da rede inorgânica. Como tal, é necessário abordar o tipo de reacção de polimerização que ocorre no interior da rede de sílica.

A escolha do monómero é dos passos mais importantes, uma vez que este terá que responder positivamente consoante a aplicação que se pretende, a qual depende das suas propriedades físicas e químicas.

Neste trabalho, o monómero escolhido para se proceder ao reforço mecânico da rede inorgânica foi o acrilato de butilo. A escolha por este polímero, em detrimento de outros, resulta de um trabalho de optimização decorrente do projecto *GelSpace*, no qual esta dissertação se insere. O polímero em causa apresenta uma temperatura de transição vítrea muito baixa ( $T_g = -54^\circ\text{C}$ ). Esta característica torna o material estável numa enorme gama de temperaturas, ou seja, as suas propriedades não são significativamente alteradas para a gama de aplicações a q se destina (Chern, 2008).

Na tabela 2.3 encontram-se as informações sobre a estrutura química do acrilato de butilo e o polímero que origina.

**Tabela 2.3** – Informação relativa à estrutura química do monómero utilizado (consultado em Sigma-Aldrich: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)).

Nome do monómero	Fórmula química do monómero	Estrutura	
		Monómero	Polímero
Acrilato de butilo	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$		

As vias mais comuns usadas na conversão de moléculas pequenas (monómeros) em polímeros são a polimerização por adição e por condensação (Harris, 1981).

A polimerização por condensação envolve sucessivas reacções entre pares de grupos funcionais reactivos nos monómeros. Este tipo de polimerização tem a particularidade de não

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

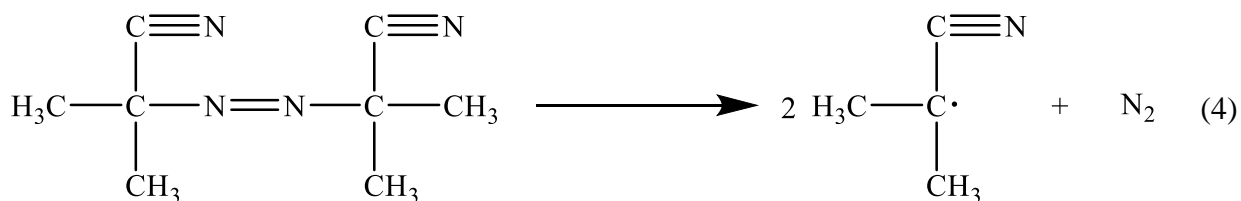
necessitar de iniciador. Na polimerização por adição o comprimento da cadeia polimérica resulta da ligação entre o monómero e a espécie activa da cadeia, que tanto poderá ser iónica ou um radical livre. Esta polimerização poderá ocorrer por diferentes mecanismos: radicalar, catiónico, aniónico ou complexo de coordenação (Harris, 1981).

A polimerização por adição é um processo rápido e tem a característica de se dividir em três passos, sendo eles a iniciação, a propagação e a terminação (Carraher, 2003).

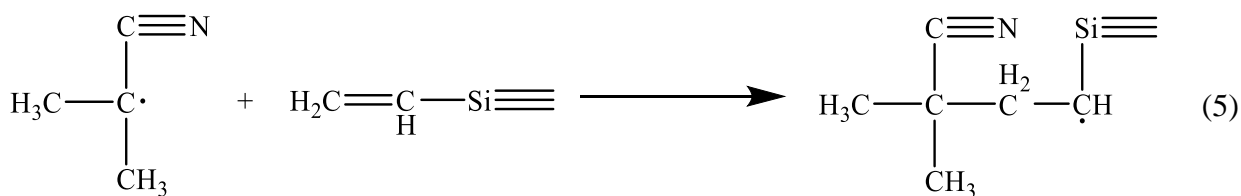
No presente trabalho, foi utilizada a polimerização por adição radicalar, visto que o mecanismo de polimerização é desencadeado pela formação de radicais livres, ou seja, espécies que apresentam electrões desemparelhados.

### ✓ Iniciação

A etapa de iniciação encontra-se dividida em três fases. Inicialmente ocorre a dissociação do iniciador formando duas espécies de radicais livres (Harris, 1981), como se pode observar na equação 4.



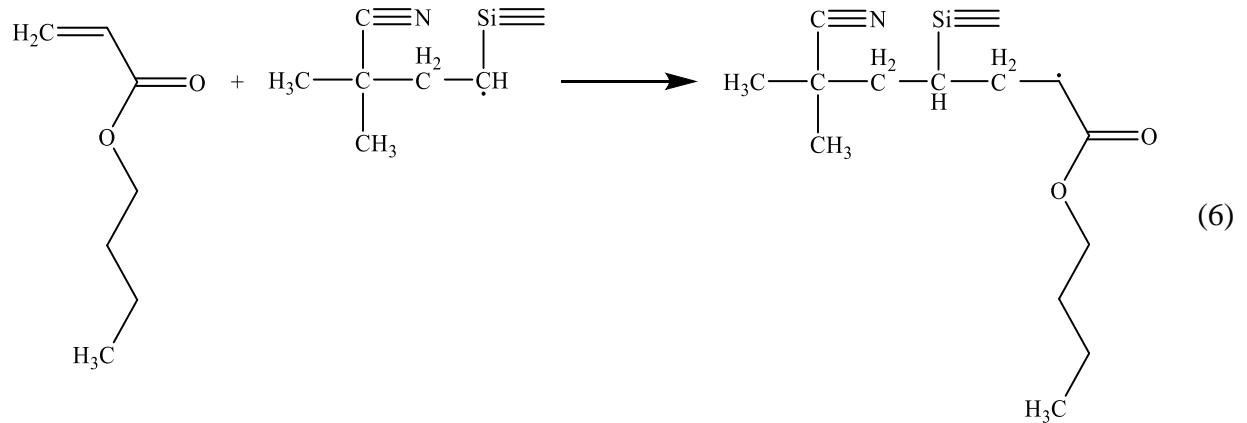
Segue-se a reacção entre o iniciador e os grupos vinil da rede de sílica (equação 5), formando-se um novo radical livre.



Por fim dá-se o início da polimerização, pela adição do monómero ao radical livre, dando-se a formação de uma nova espécie activa (equação 6).

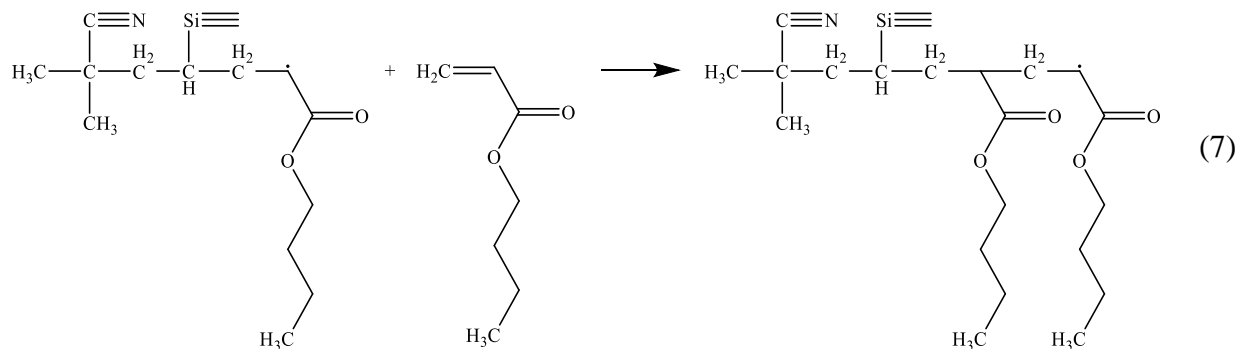
## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

O iniciador utilizado no processo é o 2,2'-azobisisobutironitrilo, inserido na família dos compostos azo ( $R-N\equiv N-R$ ). Os quais requerem temperaturas de 70-80°C para que ocorra a sua decomposição com formação dos radicais livres (Carraher, 2003).



### ✓ Propagação

Nesta etapa ocorre a adição sucessiva de monómeros às espécies activas recém-formadas (equação 7). Esta etapa processa-se da mesma forma que a iniciação e é incessante até à etapa de terminação (Carraher, 2003).

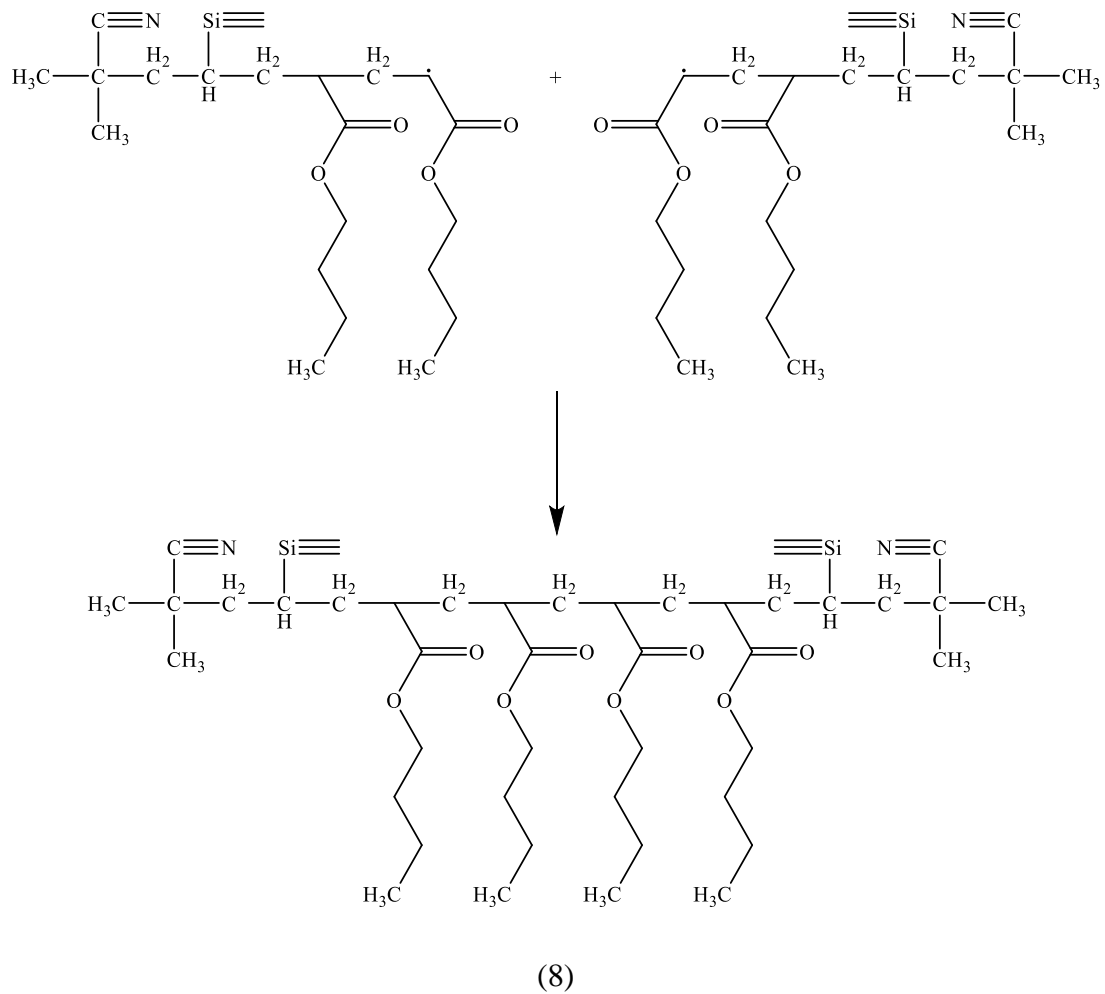


### ✓ Terminação

É a etapa final do processo de polimerização e como tal o fim do crescimento da cadeia polimérica. A terminação pode ocorrer de duas formas distintas, por combinação e por dismutação.

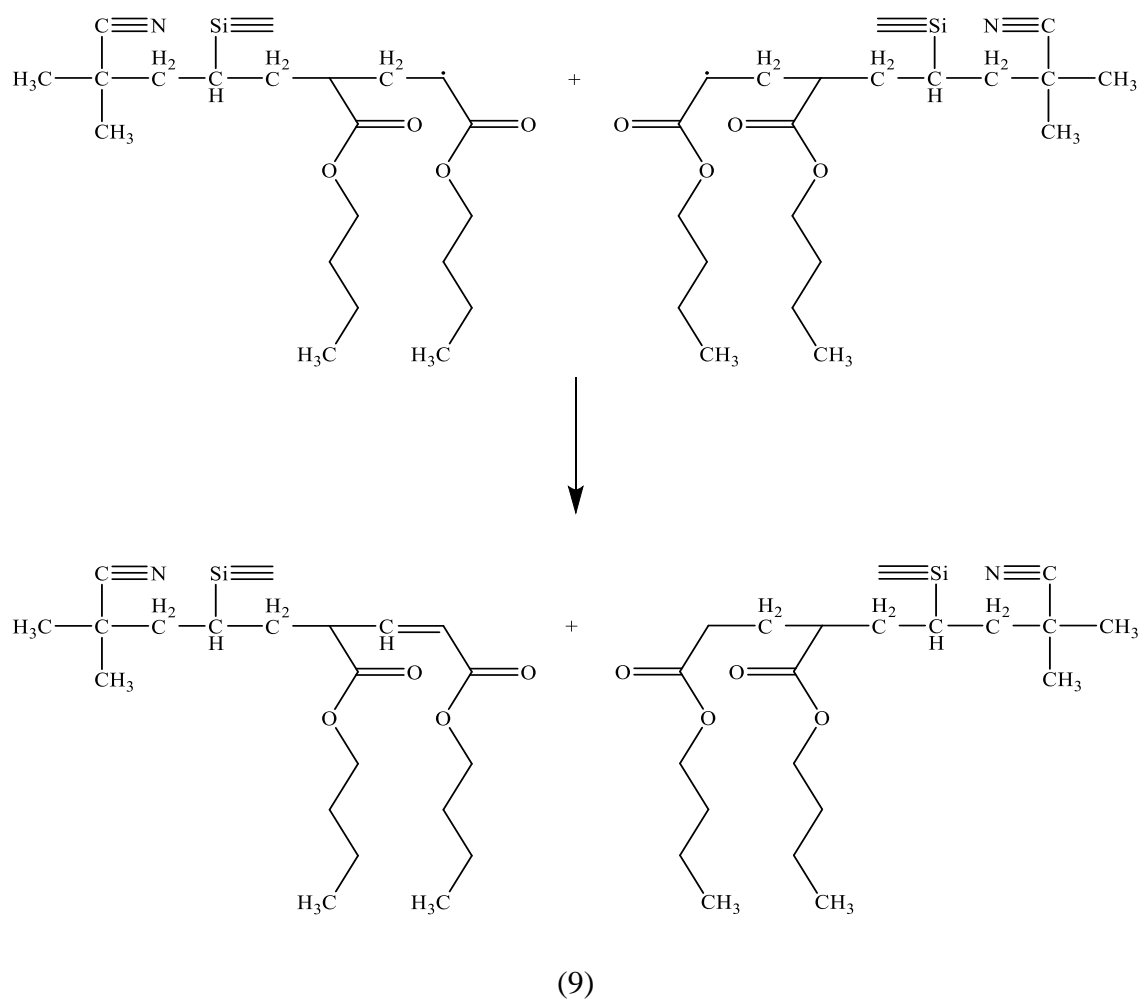
Na terminação por combinação, ocorre a reacção entre duas espécies activas, como se pode ver na equação 8 (Carraher, 2003).

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA



A terminação por dismutação (equação 9) ocorre por decomposição espontânea da espécie activa. Este processo envolve a transferência de um hidrogénio de uma cadeia para o radical livre da outra (Carragher, 2003).

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA



### 2.4.3 Estado da arte

Na fase inicial deste trabalho foram estudados os artigos científicos que mais se assemelhavam ao caminho que se pretendia seguir na dissertação. Seleccionaram-se os artigos que continham o precursor VTMS e cujo processo de síntese compreendia a produção de monólitos de aerogéis de sílica reforçados com polímero por duas vias distintas de síntese, apenas em um passo reaccional e em dois passos reaccionais. Com a excepção do artigo Han *et al.*, (2004), cujo processo de síntese compreende a produção de partículas de sílica, no entanto, este possui interesse devido ao sistema químico que utiliza (Tabela 2.4).

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

**Tabela 2.4** – Artigos que utilizam o VTMS como precursor, em diferentes processos de síntese de aerogéis híbridos à base de sílica.

<b>Autores</b>	<b>Sistema Químico</b>	<b>Procedimento e condições experimentais</b>	<b>Resultados e conclusões relevantes</b>
<b>Nguyen et al., 2009</b>	<p><b>Precusores:</b> VTMS, TMOS, TEOS, BTMSH</p> <p><b>Solvente:</b> MeOH, EtOH e Clorobenzeno</p> <p><b>Catalisador básico:</b> NH<sub>4</sub>OH</p> <p><b>Monómero:</b> Estireno</p> <p><b>Iniciador:</b> AIBN</p>	<p>- Solução de MeOH e dos três silanos (TMOS, VTMS e BTMSH);</p> <p>- Adiciona-se a solução básica a temperatura inferior a 0°C;</p> <p>- Formação do gel e envelhecimento durante 24 horas;</p> <p>- Lavagem do gel com MeOH, procedendo-se novamente à lavagem após 24 horas;</p> <p>- Substituição gradual do MeOH por clorobenzeno;</p> <p>- Solução de 50% (m/m) de estireno e clorobenzeno é preparada com o iniciador AIBN;</p> <p>- Os géis obtidos são incorporados na mistura anterior (3 dias) e depois lavados com clorobenzeno;</p> <p>- Segue-se o tratamento térmico (70-75°C), durante 24 horas;</p> <p>- Lavagem dos géis duas vezes com clorobenzeno antes da secagem em condições supercríticas com CO<sub>2</sub>. [Si] = 1.06 mol/L Razão molar H<sub>2</sub>O/Si = 8.1 mol % VTMS = 47 mol % BTMSH = 28</p>	<p>- O BTMSH permite obter géis mais hidrofóbicos;</p> <p>- Aumento da quantidade de BTMSH e VTMS e a redução da quantidade de TMOS provoca a redução do tamanho de regiões onde se encontra sílica pura, resultando numa estrutura mais flexível e aberta;</p> <p>- Elevada quantidade de VTMS e poliestireno reduzem o encolhimento do gel através do aumento do número de ligações cruzadas, efeito também verificado quando se utiliza elevada % de BTMSH.</p>
<b>Cai et al., 2012</b>	<p><b>Precusores:</b> MTMS, VTMS</p> <p><b>Solvente:</b> MeOH</p> <p><b>Catalisador ácido:</b> Ácido Oxálico</p> <p><b>Catalisador Básico:</b> Hidróxido de Amónia</p> <p><b>Aditivo:</b> TMA</p>	<p>- Aerogéis preparados em dois passos, catalisados por um ácido e uma base;</p> <p>- MTMS e VTMS são misturados com MeOH;</p> <p>- Adiciona-se 0.01 M de uma solução de ácido oxálico, agitando durante 24 horas para completar o processo de hidrólise;</p> <p>- Adiciona-se a solução aquosa de hidróxido de amónia (10 M) ao sol, gota a gota, juntamente com uma pequena proporção de TMA;</p> <p>- A solução é depois transferida para um molde e mantida a 40°C para gelificar;</p> <p>- O envelhecimento é feito em MeOH durante 24-48 horas a 60°C;</p> <p>- A secagem dá-se à pressão ambiente, em ciclos de temperatura: 1) 50-60°C, 24 horas, 2) 100°C, 2-3 horas, 3) 150°C, 1 hora;</p> <p>Razão molar MTMS/VTMS = 4 Razão molar MeOH /precursores = 24 Razão molar MTMS-VTMS/Água ácida/Água básica = 1:4:4</p>	<p>- Usa-se TMA para minimizar as fissuras quando se procede ao aumento de escala;</p> <p>- Quanto maior a quantidade de TMA, menor o módulo de <i>Young</i>;</p> <p>- Comparando o material produzido com isoladores comerciais, o aerogel possui igual condutividade térmica, menor densidade, melhor isolamento acústico.</p>

## 2.AEROGÉIS HIBRÍDOS À BASE DE SÍLICA

**Tabela 2.4** – Artigos que utilizam o VTMS como precursor, em diferentes processos de síntese de aerogéis híbridos à base de sílica (continuação).

<b>Itagaki et al., 2003</b>	<b>Precursos:</b> TMOS e VTMS	- Adição de MeOH a uma solução de ácido nítrico; - Adição de TMOS e VTMS, para promover a sua hidrólise, a 0°C e sob agitação magnética;	- Com a execução deste procedimento obtém-se monólitos amorfos e macroporosos;
	<b>Solvente:</b> MeOH		- Razões molares TMOS/VTMS de 0.2/0.8 e 0.8/0.2: o alcoxilano principal define a morfologia macroporosa do material;
	<b>Catalisador ácido:</b> HNO <sub>3</sub>	- A solução é colocada numa estufa a 40°C por 24 horas, para envelhecimento; -A secagem é feita a 60°C;	- Razão molar TMOS/VTMS de 0.5/0.5: ocorre separação das fases de modo idêntico aos dos sistemas ricos em TMOS, devido possivelmente às espécies cíclicas geradas que não são incorporadas na rede.
	<b>Aditivo:</b> Formamida	Razão molar TMOS/VTMS=0-0.8/1-0.2 [HNO <sub>3</sub> ] = 1 M	
<b>Lathe et al., 2010</b>	<b>Precursos:</b> TEOS e VTMS	-TEOS e VTMS são misturados com MeOH e NH <sub>4</sub> F e 27°C e sob agitação durante 30 minutos;	- A manipulação da razão molar VTMS/TEOS permite a obtenção de filmes de sílica hidrofóbicos (ângulo de contacto = 144°), transparentes, aderentes, termicamente estáveis e de elevada resistência à humidade;
	<b>Solvente:</b> MeOH	- Os substratos de vidro são mergulhados no alcosol;	- Revestimento auto-limpante de pára-brisas de automóveis e em aplicações anti-corrosivas.
	<b>Catalisador:</b> NH <sub>4</sub> F	- Após o revestimento das amostras, estas são secas durante 2 horas a 150°C; Razão molar VTMS/TEOS = 0 - 0.97 Razão molar TEOS:MeOH:H <sub>2</sub> O/VTMS = 1:14.69:5 [NH <sub>4</sub> F] = 0.01 M	
<b>Han et al., 2004</b>	<b>Precursos:</b> PTMS, VTMS, MTMS, TEOS	- Os vários precursores são adicionados a uma solução de HNO <sub>3</sub> , dando-se a hidrólise em 2 minutos; - À mistura é adicionada uma solução de NH <sub>4</sub> OH, ficando a agitar durante 2 horas;	- Partículas com múltiplas funcionalidades devido à mistura dos monómeros organossilanos;
	<b>Solvente:</b> H <sub>2</sub> O	- A mistura é envelhecida e, posteriormente, as partículas de sílica obtidas são filtradas, lavadas com H <sub>2</sub> O e secas durante 12 horas a 80°C;	- A variação da razão molar de PTMS com outros monómeros melhora a estabilidade térmica e a estabilidade em solventes orgânicos.
	<b>Catalisador ácido:</b> HNO <sub>3</sub>	Razão molar PTMS/VTMS = 2/1 Razão molar PTMS/MTMS = 4/1 Razão molar PTMS/TEOS = 10/1 e 15/1 V <sub>HNO3(61-62%)</sub> =0.1 mL	
	<b>Catalisador básico:</b> NH <sub>4</sub> OH		

Os procedimentos adoptados para este trabalho tiveram apenas como ponto de partida os procedimentos experimentais enunciados nos artigos Nguyen, *et al.*, (2009) e Cai *et al.*, (2012). A escolha teve por base as propriedades obtidas, ou seja, a obtenção de materiais monólitos, flexíveis e com uma baixa massa volúmica. Neste trabalho, os procedimentos adoptados resultam de uma optimização das formulações, já testadas no âmbito do projecto *GelSpace*.





## 3 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta secção serão abordados os dois procedimentos experimentais que foram executados no âmbito desta dissertação. Cada um deles envolve três passos, que são a síntese de géis à base de sílica utilizando o VTMS como co-precursor, a incorporação do polímero nos géis à base de sílica e, por fim, a secagem dos materiais. A primeira etapa é a que difere entre os dois procedimentos experimentais realizados, em um ou em dois passos reaccionais.

### 3.1 Síntese de géis à base de sílica utilizando o VTMS como co-precursor

#### 3.1.1 Materiais

Para a realização da parte experimental recorreu-se aos precursores viniltrimetoxisilano (VTMS,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\approx 98\%$ ), metiltrimetoxisilano (MTMS,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\approx 98\%$ ), tetrametilortosilicato (TMOS,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\geq 98\%$ ), ao catalisador básico hidróxido de amónia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) a 28-30% para o procedimento de um só passo, e a 25% para o procedimento em dois passos, ao catalisador ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\geq 99\%$ ) para o procedimento em dois passos e como solvente foi utilizado o metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\geq 98\%$ ) fornecidos pela Aldrich. A água duplamente destilada foi obtida no *Direct Pure Water System* da *Rephile Bioscience*. Todos os reagentes usados não necessitaram de purificação.

#### 3.1.2 Procedimento em um só passo (Formulação 1)

Para a síntese dos géis à base de sílica num só passo, utilizando o VTMS como co-precursor, seguiu-se o procedimento laboratorial a seguir descrito, inspirado na metodologia de Nguyen *et al.* (2009) e otimizado em termos de tipo/quantidades de precursores no projecto *GelSpace*.

Para dar início à síntese prepara-se um banho de gelo e etanol, de forma a garantir temperaturas inferiores a  $0^\circ\text{C}$ . São preparadas duas soluções, uma solução aquosa de 1 M de hidróxido de amónia e uma outra de metanol, MTMS, VTMS e TMOS. Os precursores são combinados nas percentagens molares de 50%, 30% e 20%, respectivamente.

A solução de metanol e dos precursores (numa razão molar solvente:Si de 6.32:1) é agitada e arrefecida no banho previamente preparado. Após alguns instantes, garantida a homogeneização e a estabilização da temperatura, é adicionada lentamente a solução aquosa

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

de hidróxido de amónia e deixa-se agitar apenas durante alguns segundos, para garantir a homogeneização da mistura, e prevenir a gelificação prematura no copo.

A mistura resultante é colocada em seringas apropriadas com a morfologia desejada para o gel. As seringas são depois colocadas numa estufa a 27°C. A mistura permanece na estufa a essa temperatura durante 48 horas, tempo em que decorre a gelificação e envelhecimento da mistura.

O passo seguinte na preparação dos géis pode variar. Caso se queira obter aerogéis sem reforço de polímero prossegue-se para o procedimento descrito na secção 3.3. Esta via foi seguida para a obtenção de aerogéis à base de sílica, que serviram para comparação com os aerogéis híbridos à base de sílica. Estes últimos são conseguidos prosseguindo-se para a segunda etapa, a qual se encontra descrita na secção 3.2

#### **3.1.3 Procedimento em dois passos (Formulação 2)**

Na síntese dos géis à base de sílica, em dois passos, utilizando o VTMS como co-precursor foi seguida uma formulação inspirada no trabalho de Cai *et al.* (2012) e otimizada no projecto *GelSpace*.

A síntese inicia-se com a mistura de VTMS e MTMS, em percentagens molares de 16% e 84%, respectivamente, com o solvente metanol. A razão molar MeOH/Si foi de 25:1. A essa mistura é depois adicionada uma solução de 0.07 M de ácido oxálico (catalisador ácido), deixando-se a agitar durante 30 minutos.

Após esse período, a solução é mantida a 27°C durante 24 horas para que se complete o processo de hidrólise em meio ácido. É depois adicionada, lentamente e sob agitação magnética, uma solução aquosa de 10 M de hidróxido de amónia. As razões molares Si:MeOH:H<sub>2</sub>O ácida:H<sub>2</sub>O básica é igual a 1:25:3.3:3.3.

A solução preparada é então transferida para seringas que são colocadas numa estufa a 40°C para que se dê a gelificação. A mistura é mantida a essa temperatura durante 48 horas para que ocorra o envelhecimento do gel.

Mais uma vez, a preparação dos géis pode ficar por este passo sem se proceder à adição de polímero, seguindo-se a secagem supercrítica (secção 3.3) e obtendo-se dessa forma aerogéis à base de sílica sem reforço, para posterior comparação com os aerogéis híbridos.

Alternativamente segue-se para os passos de incorporação do polímero e de secagem do gel, de forma a obter aerogéis híbridos à base de sílica sintetizados em dois passos.

## 3.2 Incorporação do polímero nos géis à base de sílica

### 3.2.1 Materiais

Utilizaram-se o monómero Acrilato de butilo (BA,  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ,  $\approx 99.5\%$ ), o iniciador 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ ,  $\approx 98\%$ ) e o solvente tetrahidrofurano (THF,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\approx 99.8\%$ ). Estes reagentes foram fornecidos pela Aldrich, não se tendo efectuado purificação posterior.

### 3.2.2 Procedimento utilizado

Findo o envelhecimento do gel, procede-se à incorporação do monómero. Para tal, prepara-se uma solução com o novo solvente tetrahidroforano (THF), o iniciador 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) e o monómero acrilato de butilo (BA) à temperatura ambiente. A solução é agitada por breves instantes, garantindo a dissolução e homogeneização do seu conteúdo.

O gel é depois transferido das seringas para um recipiente adequado, no qual se adiciona também a solução preparada anteriormente, onde fica em contacto com a mistura por um período de 72 horas. A mistura que esteve em contacto com o gel é depois retirada e é adicionado solvente novo (THF). Este sistema é submetido a um tratamento térmico, por um período de 24 horas a  $75^\circ\text{C}$ , para que ocorra a polimerização.

Procede-se de seguida à secagem do gel em condições supercríticas, procedimento que se encontra detalhado na secção 3.3.

Na tabela 3.1 encontram-se indicadas as diferentes combinações realizadas neste trabalho relativamente às variáveis razão molar monómero/VTMS e à quantidade de iniciador (AIBN).

**Tabela 3.1** – Diferentes combinações de variáveis na etapa de polimerização.

Razão molar Monómero/VTMS	Quantidade de AIBN
10	3% Massa de BA
20	3% Massa de BA
30	3% Massa de BA
20	6% Massa de BA

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.3 Secagem dos géis híbridos à base de sílica

A secagem das amostras foi realizada no equipamento do laboratório de tecnologia sol-gel (DEQ-UC), destinado à extracção com fluidos supercríticos, usando como fluido o CO<sub>2</sub>.

O gel é colocado numa célula de extracção, sendo esta colocada numa estufa. Numa primeira fase procede-se à passagem de metanol pela célula de extracção, utilizando um caudal de 2mL/min, para que se dê a lavagem do gel. A lavagem foi realizada a 120 bar e 50°C, ocorrendo durante 60 minutos.

Numa segunda fase procede-se à passagem de dióxido de carbono supercrítico (scCO<sub>2</sub>), cujo objectivo é a dissolução do metanol e sua remoção, de forma a garantir a secagem da amostra. Esta extracção é conduzida a 150 bar e a 50°C, com um caudal de 5mL/min durante 90 minutos, para garantir a secagem completa da amostra.

#### 3.4 Sumário dos aerogéis preparados

A tabela 3.2 reúne os aerogéis sem reforço e híbridos sintetizados para diferentes razões molares de monómero/VTMS e para diferentes massas de iniciador (AIBN). Foram sintetizadas várias réplicas para todos os materiais.

**Tabela 3.2** – Diferentes combinações de parâmetros, para síntese dos aerogéis deste trabalho.

Amostra	Designação da amostra no <i>GelSpace</i>	Método de síntese do gel	Rácio molar monómero/VTMS	% Mássica de AIBN
A1_BA0_I0	GSP-AE-E-681	Formulação 1: 50% MTMS/30% VTMS/20% TMOS	0	0
	GSP-AE-E-683			
	GSP-AE-E-689			
	GSP-AE-E-690			
A1_BA10_I3	GSP-AE-E-692	Formulação 1: 50% MTMS/30% VTMS/20% TMOS	10	3% Massa de monómero
	GSP-AE-E-694			
	GSP-AE-E-697			
	GSP-AE-E-701			
A1_BA20_I3	GSP-AE-E-691	Formulação 1: 50% MTMS/30% VTMS/20% TMOS	20	3% Massa de monómero
	GSP-AE-E-695			
	GSP-AE-E-696			
A1_BA30_I3	GSP-AE-E-720	Formulação 1: 50% MTMS/30% VTMS/20% TMOS	30	3% Massa de monómero
	GSP-AE-E-721			
A1_BA20_I6	GSP-AE-E-716	Formulação 1: 50% MTMS/30% VTMS/20% TMOS	20	6% Massa de monómero
	GSP-AE-E-717			
	GSP-AE-E-718			

**Tabela 3.2** – Diferentes combinações de parâmetros, para síntese dos aerogéis deste trabalho (continuação).

A2_BA0_I0	GSP-AE-E-698	Formulação 2:	0	0
	GSP-AE-E-702	15.7% VTMS/84.3%		
	GSP-AE-E-703	MTMS		
A2_BA10_I3	GSP-AE-E-704	Formulação 2:	10	3% Massa do monómero
	GSP-AE-E-705	15.7% VTMS/84.3%		
	GSP-AE-E-706	MTMS		
	GSP-AE-E-713			
A2_BA20_I3	GSP-AE-E-707	Formulação 2:	20	3% Massa do monómero
	GSP-AE-E-709	15.7% VTMS/84.3%		
	GSP-AE-E-711	MTMS		
A2_BA30_I3	GSP-AE-E-722	Formulação 2:	30	3% Massa do monómero
	GSP-AE-E-723	15.7% VTMS/84.3% MTMS		
A2_BA20_I6	GSP-AE-E-710	Formulação 2:	20	6% Massa do monómero
	GSP-AE-E-712			
	GSP-AE-E-714	15.7% VTMS/84.3%		
	GSP-AE-E-715	MTMS		
	GSP-AE-E-719			

### 3.5 Técnicas de caracterização

Finalizada a síntese dos aerogéis híbridos à base de sílica, foi essencial recorrer à sua caracterização. Relativamente aos materiais híbridos, a gama de métodos de caracterização usados na análise de composição da estrutura molecular e nanométrica, bem como as propriedades físicas, químicas e mecânicas, é extensa. No âmbito desta dissertação apenas foram exploradas uma pequena percentagem dessas técnicas, que se encontram explicadas de seguida.

#### 3.5.1 Caracterização química

- ✓ Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR) foi realizada no espectrofotómetro *Jasco, FT/IR 4200*.

Esta técnica tem como objectivo identificar os grupos funcionais presentes na estrutura dos aerogéis. O seu princípio de funcionamento está relacionado com a vibração molecular que ocorre na região do infravermelho. A frequência na qual é observada a vibração das moléculas depende tanto da massa dos átomos como da força das ligações (Wade, 2013a).

Para a identificação das ligações químicas mais pertinentes obtiveram-se espectros na gama de comprimentos de onda de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

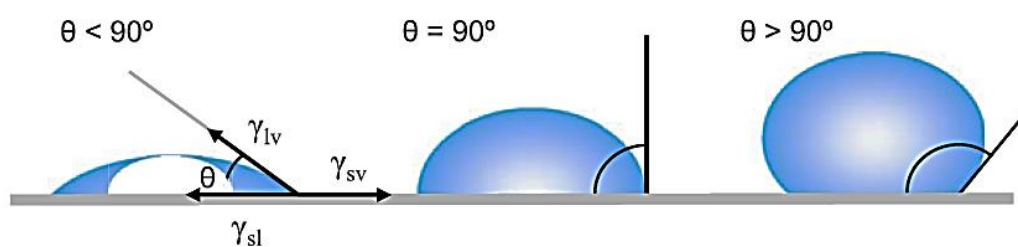
Experimentalmente, para se proceder à análise das amostras, é necessário preparar pastilhas com 80 mg de brometo de potássio (KBr) e 0.02 a 0.03 mg do aerogel, prensadas na forma de pastilhas. A pastilha é depois colocada no interior do espectrofotómetro e nela incide um feixe de luz com comprimento de onda na região do infravermelho. O equipamento procede à medição da quantidade de energia absorvida para os vários comprimentos de onda, apresentando o respectivo espectro de transmissão ou de absorção.

#### ✓ Medição do ângulo de contacto

A medição do ângulo de contacto ( $\theta$ ) foi realizada no *OCA 20* da *DataPhysics*. O objectivo da medição do ângulo de contacto é avaliar a hidrofobicidade dos materiais sintetizados.

A medição do ângulo de contacto consiste na deposição de uma gota de água sobre a superfície do material, sendo a gota depositada registada por uma câmara de vídeo. O método de medição inicia-se com a identificação da linha de base, que deve ser posicionada na superfície do material. O programa traça depois o perfil da gota, avaliando de seguida o seu ângulo de contacto.

A interpretação teórica dos valores do ângulo de contacto permite a descrição do resultado relativamente à hidrofobicidade do material. Pode-se assim dizer que se está na presença de um material molhável para baixos valores de ângulo de contacto ( $\ll 90^\circ$ ), e para elevados valores do ângulo de contacto ( $\gg 90^\circ$ ) o material é hidrofóbico, como é possível observar pela figura 3.1.



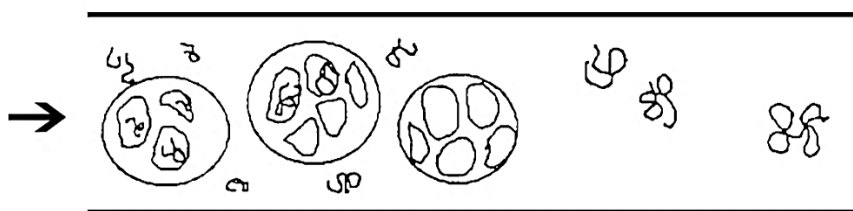
**Figura 3.1** – Ilustração dos ângulos de contacto formados entre o líquido e o sólido (adaptado de Bracco e Holst, 2013).

#### ✓ Cromatografia de exclusão de tamanhos

A cromatografia de exclusão de tamanhos (*Size Exclusion Chromatography* – SEC) foi realizada nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química.

É uma técnica usada para determinar o peso molecular médio de uma amostra polimérica bem como, o índice de polidispersão que fornece informações sobre a homogeneidade da distribuição de tamanhos.

A cromatografia de permeação em gel (GPC) foi realizada usando a cromatografia de exclusão de tamanhos de elevado desempenho (HPSEC), que possibilita a separação do polímero de acordo com o tamanho ou o raio hidrodinâmico. Esta separação é conseguida pela injeção de uma pequena quantidade (100-400  $\mu$ l) de uma solução polimérica (0.01-0.6%) num conjunto de colunas cujo enchimento é conseguido através de esferas porosas. O eluente utilizado foi a dimetilformamida (DMF). As moléculas pequenas conseguem penetrar nos poros e, por conseguinte, ficam retidas por mais tempo no interior da coluna, já as moléculas maiores não entram nos poros e continuam a descer na coluna, sendo as primeiras a atingir a base (figura 3.2). Os detectores encontram-se no final das colunas; o índice de refração ou sensores UV são os mais utilizados para homopolímeros (Cheremisinoff, 1996a).



**Figura 3.2** – Ilustração de uma solução polimérica numa coluna cromatográfica (adaptado de Cheremisinoff, 1996a).

#### ✓ Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear foi realizada no equipamento *Bruker Avance III* de 400 MHz, com o objectivo de determinar a estrutura orgânica. O RMN é usado para estudar vários núcleos ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ , e  $^{31}\text{P}$ .) e neste trabalho escolheu-se o  $^1\text{H}$ , uma vez que é um dos componentes maioritários dos compostos orgânicos.

Quando se coloca uma amostra com *spin* superior a zero, ou seja, que contenha os átomos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , sob um campo magnético e simultaneamente se irradia com energia electromagnética, os seus núcleos absorvem energia. A radiação utilizada é a radiofrequência, com elevado comprimento de onda e baixa energia. Dá-se então a absorção dessa radiação, a qual é quantificada e dá origem a um espectro. O espectro permite medir a absorção de energia pelos núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (Wade, 2013b).



### 3.PARTE EXPERIMENTAL

#### ✓ Análise elemental

A análise elemental aos materiais sintetizados foi realizada no *EA 1108 CHNS-O Fisions Instruments*, com o objectivo de determinar a percentagem mássica do C, H, N, S e O nas amostras.

Para a determinação dos elementos C, H, N e S, submete-se a amostra a um processo de combustão a 900°C, recorrendo a uma corrente de He enriquecido com oxigénio. Separando os gases resultantes da combustão através de uma coluna cromatográfica, estes são depois quantificados por um detector de condutividade térmica, que emite um sinal que é proporcional à concentração dos componentes individuais da amostra. Para a determinação da percentagem mássica de O, as amostras são submetidas a um processo de pirólise a 1060°C. Os gases resultantes desse processo são depois separados numa coluna cromatográfica e quantificados num sensor termoeléctrico (Durães *et al.*, 2011).

#### 3.5.2 Caracterização física

##### ✓ Massa volúmica *bulk*

A massa volúmica é definida como o quociente entre a massa e o volume de um corpo (equação 10).

$$\rho_{bulk} \left( \frac{kg}{m^3} \right) = \frac{m (kg)}{V (m^3)} \quad (10)$$

Para a determinação da massa volúmica *bulk* dos aerogéis sintetizados, procedeu-se ao seu corte em forma de paralelepípedos, seguindo-se a pesagem dos mesmos. Com o auxílio de um micrómetro determinou-se a espessura dos três pares de faces e consequentemente o seu volume.

Uma vez que se trata de uma técnica rápida e bastante simples efectuou-se a sua determinação para todas as amostras sintetizadas.

## ✓ Picnometria de Hélio

As medições da picnometria de Hélio foram realizadas no equipamento *Accupy 1330*, da *Micrometrics*.

Tratando-se de materiais altamente porosos, a picnometria de hélio tem como objectivo a medição da massa volúmica verdadeira, uma vez que não contabiliza a porosidade do material no volume do mesmo, pois as moléculas de He conseguem penetrar em todos os espaços vazios da amostra.

Através desta técnica que permite saber a massa volúmica verdadeira é possível calcular a porosidade do material, pela equação 11.

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{verdadeira}}\right) \quad (11)$$

A amostra é colocada numa câmara e purgada com hélio até ao ponto em que tanto a câmara como a amostra contenham unicamente esse composto, registando-se o valor da pressão. É depois introduzido mais hélio para o interior da câmara a uma pressão ligeiramente superior. Posteriormente dá-se a expansão do gás para uma segunda câmara, registando-se de novo o valor da pressão. Admitindo o comportamento ideal do hélio, o cálculo do volume ocupado pelo sólido é obtido a partir dos valores da pressão antes e depois de ocorrer expansão do gás (Allen, 1999).

✓ Medição da Microscopia Electrónica de Varrimento – *Scanning Electron Microscope* (SEM)

As amostras foram analisadas no equipamento *JEOL JMS-5310* no Instituto Pedro Nunes. A microscopia electrónica de varrimento permite a visualização do tamanho, da morfologia e da aparência das unidades estruturais e dos aglomerados na rede dos aerogéis.

O equipamento faz incidir sobre a superfície das amostras um feixe de electrões. Estes electrões interagem com os átomos das amostras, originando a emissão de electrões secundários, que são recolhidos e quantificados pelo equipamento para a formação da imagem.

Por forma a melhorar a resolução das imagens obtidas pelo equipamento, dado que se tratam de amostras com baixa condutividade eléctrica, foi depositada sobre a superfície destas um filme de ouro, que melhorou a condutividade eléctrica do material, como se pode observar na figura 3.3 (Reimer, 2010).

### 3.PARTE EXPERIMENTAL



**Figura 3.3** – Suporte contendo as várias amostras para a realização de SEM, após o passo de deposição de ouro.

O fino filme de ouro foi depositado sobre as amostras recorrendo à técnica de deposição física de vapor (*Physical Vapour Deposition - PVD*), durante aproximadamente 30 segundos.

#### 3.5.3 Caracterização mecânica

##### ✓ Teste de compressão

Os testes de compressão foram realizados no Laboratório de Ensaios e Desgaste & Materiais do Instituto Pedro Nunes. O objectivo destes ensaios é a obtenção da caracterização mecânica dos monólitos, de forma a estudar o seu comportamento quando submetidos à compressão.

Uma das formas de deformação dos sólidos é a compressão, que por acção de uma carga externa induz uma tensão no interior do corpo da amostra.

Vulgarmente, a deformação é directamente proporcional à força aplicada, desde que as forças não excedam um certo limite, chamado limite de elasticidade. Dentro desse limite o corpo sofre deformação elástica e retoma a sua forma inicial, quando retirada a carga. Quando esse limite é ultrapassado o corpo fica deformado plasticamente, não tendo capacidade para retomar à sua forma inicial (Callister, 2001).

Do teste de compressão resultam as curvas de tensão-deformação (figura 3.4), das quais é possível identificar três zonas distintas. Inicialmente verifica-se uma região linear cujo declive corresponde ao módulo de elasticidade, também denominada de região elástica. A seguir tem-se a região plástica, cujo declive deixa de ser constante. No final da região plástica dá-se a fractura do material.

### 3.PARTE EXPERIMENTAL

No regime elástico (fase inicial da deformação), o grau de deformação pode ser descrito pela lei de Hooke (equação 12), que indica que o grau de deformação depende directamente da intensidade da tensão que é aplicada sob o corpo.

$$\frac{F}{A} = Y \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right) \quad (12)$$

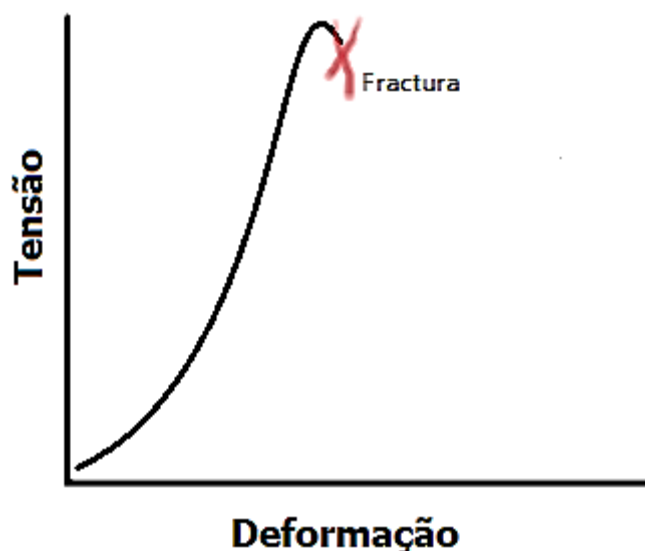
Onde  $F$  é a força aplicada,  $A$  é a área da secção inicial do corpo onde é directamente aplicada a carga,  $L_0$  o comprimento original da amostra antes de ser aplicada a carga e  $\Delta L$  a variação no comprimento após a aplicação da carga. O módulo de *Young* ou módulo de elasticidade é representado pela constante de proporcionalidade  $Y$ , dando uma medida da rigidez do material. Baixos valores do módulo indicam corpos flexíveis/elásticos; por outro lado, valores elevados do módulo de *Young* são característicos de materiais rígidos. O módulo de *Young* pode ser calculado da seguinte forma:

$$Y = \left( \frac{mg}{\pi r^2} \right) \times \left( \frac{L_0}{\Delta L} \right) \quad (13)$$

Sendo que  $m$  corresponde à massa aplicada à amostra,  $g$  à aceleração gravitacional e  $r$  ao raio do corpo.

Uma outra informação importante a retirar pela observação da curva de tensão-deformação é a resistência oferecida pelo material à compressão, ou seja, a tensão antes da sua ruptura.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL



**Figura 3.4** – Curva típica de tensão-deformação, para materiais muito flexíveis.

#### 3.5.4 Caracterização Térmica

##### ✓ Análise Térmica

Para a análise térmica recorreu-se à análise simultânea TGA/DSC (*Termogravimetric Analysis/ Differential Scanning Calorimetry*) recorrendo ao equipamento *TA Instruments SDT Q600*. A técnica tem como objectivo a determinação da perda de massa de uma amostra perante alterações de temperatura, bem como avaliação dos fluxos térmicos associados aos eventos ocorridos na amostra (com ou sem perda de massa). A curva de TGA representa a perda de massa da amostra em função da temperatura e quando se usa a derivada da perda de massa em função da temperatura, esta representa a taxa de degradação. Os pontos máximos da derivada da perda de massa em função da temperatura representam as taxas máximas de perda de massa da amostra em determinados intervalos de temperatura (Cheremisinoff, 1996b).

A análise foi realizada no intervalo de temperatura de 25 a 1200°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, numa atmosfera controlada de azoto.

##### ✓ Condutividade térmica

A medição da condutividade térmica dos aerogéis sintetizados foi realizada através do equipamento *TPS2500 Hot Disk Thermal Constants Analyser*.

Os materiais que possuem boa capacidade de propagação de calor são chamados de bons condutores de calor e apresentam valores elevados da condutividade térmica; por outro lado,

os materiais que apresentam baixos valores de condutividade térmica, e que são portanto uma barreira para a propagação de calor, são definidos como isoladores de calor.

Os materiais em causa, tratando-se de materiais altamente porosos possuem valores de condutividade térmica muito baixos.

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se em manter a amostra em equilíbrio térmico sendo depois aplicado um distúrbio, sob a forma de um pulso de calor, o qual vai ser monitorizado ao longo do tempo de medição. O fluxo de calor dentro da amostra é transmitido por meio da condução que se traduz na transferência de energia vibracional entre moléculas (Suleiman, 2006).

Experimentalmente coloca-se o sensor, electricamente condutor, entre duas partes planas da amostra a analisar. Com a passagem da corrente eléctrica dá-se o aumento da temperatura no sensor, registando-se ao longo do tempo a resistência que o material oferece à transferência de calor.



## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS



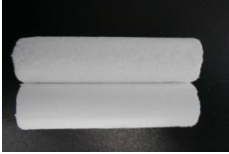

A presente secção visa a apresentação e discussão dos resultados obtidos durante a realização do trabalho experimental, o qual envolveu a síntese de aerogéis híbridos à base de sílica usando o co-precursor vinitrimetoxisilano, para além dos co-precursos metiltrimetoxisilano, e tetrametilortosilicato, e a sua posterior caracterização.

### 4.1 Aparência dos aerogéis sintetizados

Na tabela 4.1 encontram-se apresentados os diferentes tipos de aerogéis híbridos à base de sílica, bem como os aerogéis à base de sílica sem reforço, para efeitos comparativos. A hibridização foi conseguida através da polimerização radicalar, recorrendo ao iniciador AIBN, como já referido anteriormente.

Como se pode observar pela tabela 4.1, todos os aerogéis sintetizados resultaram em monólitos, que se apresentaram bastante leves e de cor branca opaca.

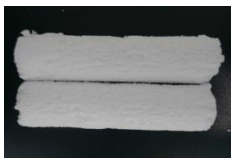





**Tabela 4.1** – Aspecto dos aerogéis híbridos à base de sílica. Comparação com os aerogéis sem polímero.

Formulação	Amostra	Razão molar monómero/VTMS	Quantidade de AIBN	Fotografia
Formulação 1	A1_BA0_I0	-	-	
	A1_BA10_I3	10	3% da massa de BA	
	A1_BA20_I3	20	3% da massa de BA	
	A1_BA30_I3	30	3% da massa de BA	



#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

**Tabela 4.1** – Aspecto dos aerogéis híbridos à base de sílica. Comparação com os aerogéis sem polímero.

Formulação 2	A1_BA20_I6	20	6% da massa de BA	
	A2_BA0_I0	-	-	
	A2_BA10_I3	10	3% da massa de BA	
	A2_BA20_I3	20	3% da massa de BA	
	A2_BA30_I3	30	3% da massa de BA	
	A2_BA20_I6	20	6% da massa de BA	

A flexibilidade aparente é uma das diferenças mais evidentes entre as duas formulações. A formulação 2 é notavelmente mais flexível do que a formulação 1. Essa diferença advém principalmente da existência do co-precursor TMOS na formulação 1, que lhe confere maior rigidez, e também pela maior quantidade do co-precursor MTMS na formulação 2, que permite obter uma estrutura bastante flexível, contribuindo para uma maior flexibilidade do monólito.

Existem, porém, alterações da flexibilidade dentro da mesma formulação, pois esta vai diminuindo com o aumento da quantidade de polímero ou iniciador incorporado na estrutura. Ou seja, à medida que se aumentam essas quantidades, dá-se um aumento da polimerização no interior da amostra o que contribui para a diminuição dos espaços vazios, reflectindo-se

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

numa diminuição da sua flexibilidade. Este assunto será abordado em maior detalhe mais à frente.

Esta etapa do trabalho decorreu ao longo do semestre a par com a caracterização dos materiais obtidos, de forma a seleccionar o caminho mais promissor. Desta forma, os resultados da caracterização foram sendo observados e comparados para se decidir qual o parâmetro a ser alterado, se a razão monómero/VTMS se a quantidade de AIBN.

### 4.2 Caracterização química dos aerogéis híbridos à base de sílica

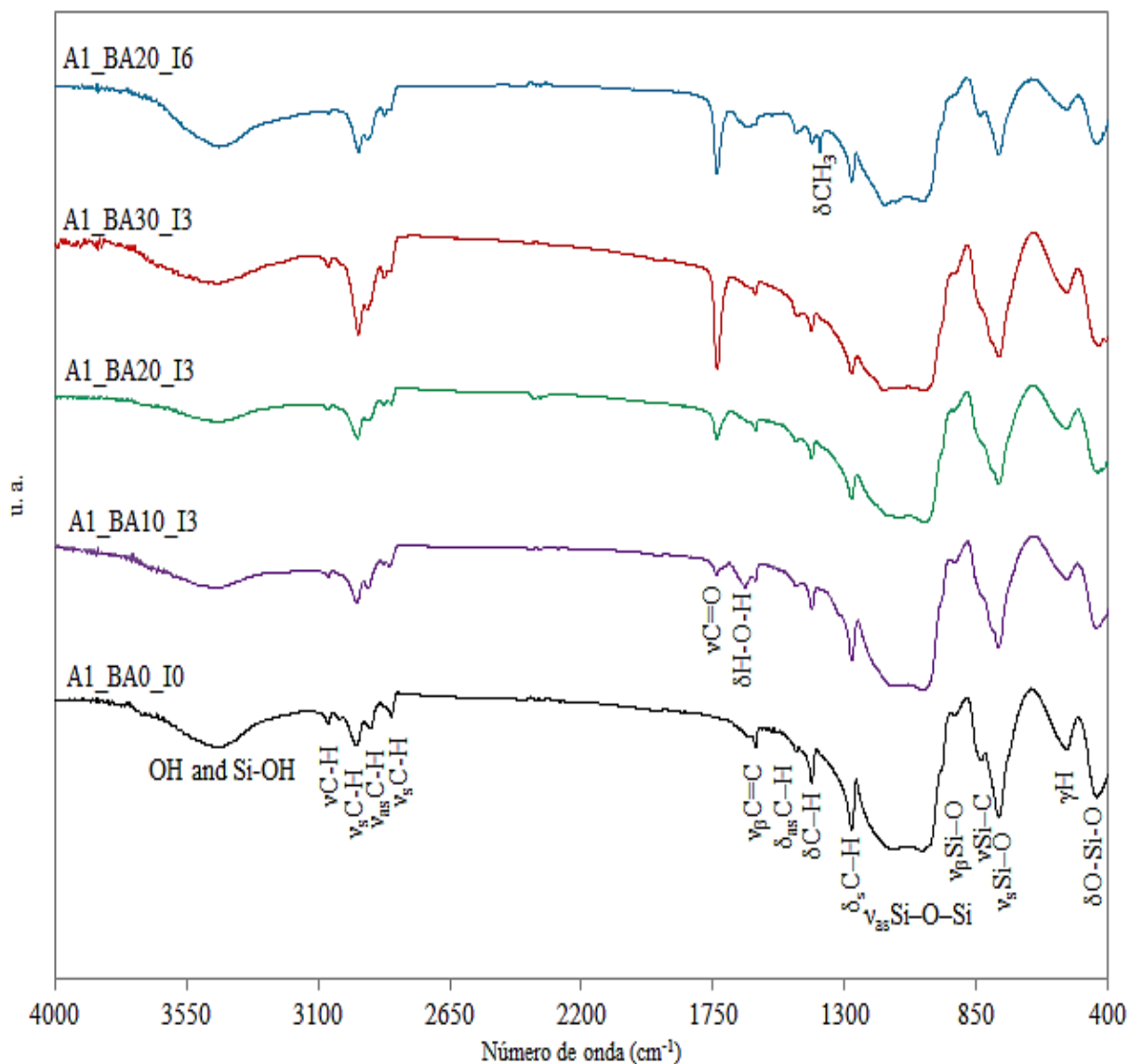
#### 4.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

De forma a comparar as diferentes amostras sintetizadas em termos de grupos químicos estruturais nelas presentes, encontram-se na figura 4.1 os espectros de infravermelho das amostras da formulação 1. Na figura 4.1 encontram-se os cinco espectros obtidos, um de uma amostra sem polímero e os restantes quatro correspondem às amostras híbridas, onde foram utilizadas diferentes quantidades de polímero e de iniciador.

A identificação do tipo de vibração e da respectiva unidade estrutural dos espectros em causa foi conseguida pela consulta bibliográfica de Al-Oweini e El-Rassy (2008) e Becker *et al.* (1997).

Todos os números de onda relativos aos picos observados nos cinco espectros de infravermelho apresentados na figura 4.1, bem como o respectivo tipo de vibração e unidade estrutural, podem ser consultados de forma mais detalhada no anexo A.

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS



**Figura 4.1** – Espectros de FTIR das diferentes amostras obtidas a partir da formulação 1 ( $\nu$ -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).

É possível observar que os espectros, tanto da amostra sem reforço como dos aerogéis híbridos, mostram uma estrutura química bastante análoga.

A existência da rede inorgânica à base de sílica é comprovada pela presença de bandas que correspondem a tipos de vibrações característicos das ligações dos grupos Si-O-Si, presentes em todas as curvas. Tal pode ser observado pelos picos em  $430\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem a vibrações de deformação destas ligações, pelos picos em  $773$  e pelo intervalo  $1030\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ , que dizem respeito a vibrações de alongamento simétrico e assimétrico, respectivamente.

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A presença dos grupos metilo e vinil ligados à estrutura de sílica é comprovada pela ligação Si-C que se encontra a  $835\text{ cm}^{-1}$ , que diz respeito a vibrações de alongamento destas ligações, e também pelas ligações C-H que podem ser observadas no número de onda  $1275\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao tipo de vibração de deformação simétrica.

O pico observado na zona dos  $3440\text{ cm}^{-1}$  diz respeito a vibrações de alongamento O-H com ligações por pontes de hidrogénio, o que vem confirmar a presença de grupos Si-OH e, eventualmente, álcoois ou água residuais retidas na estrutura do aerogel e/ou água adsorvida no KBr. A vibração de deformação do grupo hidroxilo é também notada em alguns espectros junto a  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

A absorção característica da vibração de alongamento do butil acrilato é a C=O e o seu pico pode ser observado no número de onda  $1736\text{ cm}^{-1}$  para os aerogéis híbridos. A existência deste pico nos aerogéis com reforço polimérico comprova a presença deste grupo no material, podendo este apresentar-se na forma ligada ou não ligada ao grupo vinil. Pela observação desse pico ( $1736\text{ cm}^{-1}$ ) nos aerogéis com reforço polimérico, é de notar um aumento gradual da sua intensidade. Ou seja, para a mesma quantidade de iniciador (3% da massa de BA), quanto maior é a razão monómero/VTMS (10, 20 e 30) utilizada, maior é a intensidade desse pico. O mesmo acontece quando se utiliza a mesma razão monómero/VTMS (20) e se duplica a massa de iniciador utilizada (6% da massa de BA). Essas observações levam a concluir que tais alterações beneficiaram a polimerização.

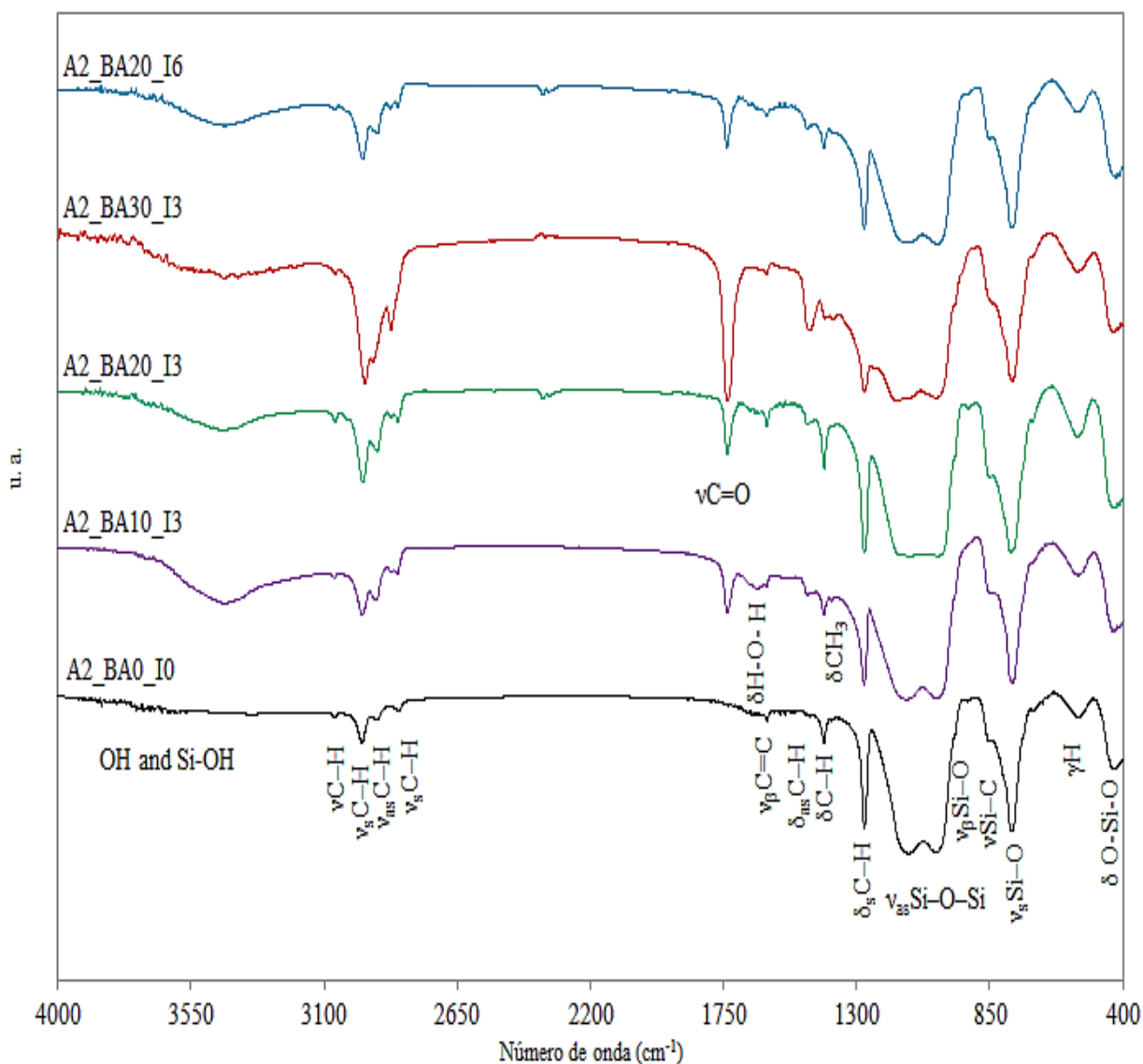
Relativamente ao grupo vinil, os picos correspondentes a este grupo são visíveis em todos os espectros, o que demonstra que a reacção entre estes grupos e o monómero não foi completa. Tal facto pode ser explicado pelo elevado grau de ramificação da rede porosa, o que lhe confere uma certa complexidade, podendo os grupos vinil não estarem totalmente acessíveis para a reacção de polimerização devido à disposição destes na estrutura. Uma outra explicação para este facto envolve os grupos não polimerizáveis  $\text{CH}_3$ , provenientes do precursor MTMS, que podem causar impedimento estérico, dificultando a ligação do acrilato de butilo com o grupo vinil. Os grupos característicos do vinil encontram-se em 540, 1412, 1604 e  $3065\text{ cm}^{-1}$ , contudo estes são mais intensos no espectro do aerogel sem reforço do que nos espectros dos aerogéis híbridos, o que vem de alguma forma provar que ocorreu reacção entre os monómeros e o grupo vinil.

Efectuou-se também o estudo dos espectros de FTIR relativamente às amostras da formulação 2, como se pode observar na figura 4.2. Analogamente ao que se efectuou na formulação

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

anterior, também para esta formulação se representou o espectro de uma amostra sem reforço polimérico, que serve de comparação, para as amostras que possuem o reforço polimérico.

Os números de onda dos picos relativos aos espectros de infravermelho apresentados na figura 4.2 bem como o respectivo tipo de vibração e unidade estrutural podem ser consultados com maior detalhe no anexo A.



**Figura 4.2** – Espectros de FTIR das diferentes amostras obtidas a partir da formulação em 2 passos reaccionais ( $\nu$ -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),  $\nu_B$ -vibração de deformação no plano,  $\gamma$ -vibração de deformação fora do plano).

Tal como na formulação anterior, os espectros de infravermelho de todas as amostras apresentam uma estrutura química bastante semelhante. A presença da rede inorgânica de sílica é novamente comprovada pela existência de bandas que correspondem a tipos de

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

vibrações característicos dos grupos Si-O-Si. Essas vibrações são observadas para os comprimentos de onda de 425, 775 e de 1025 a 1160  $\text{cm}^{-1}$ .

As ligações Si-C e C-H, que se encontram em 840 e 1273  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, comprovam a existência dos grupos metilo e vinil ligados na estrutura, que derivam dos precursores de sílica utilizados na síntese.

A presença de grupos Si-OH e álcoois ou água residuais provenientes da estrutura do aerogel e/ou água adsorvida no KBr pode ser observado no número de onda 3440  $\text{cm}^{-1}$ .

No número de onda 1736  $\text{cm}^{-1}$  tem-se a absorção do C=O, presente nos aerogéis reforçados. Verifica-se um aumento gradual na intensidade desse pico para amostras cuja quantidade de iniciador é a mesma mas com quantidade crescente da razão monómero/VTMS. O mesmo se verifica para as amostras em que se duplicou a quantidade de iniciador. Isto pode indicar que quer a quantidade de monómero quer de iniciador parece levar a maior polimerização na formulação 2, tal como acontece na formulação 1.

Os grupos vinil, que se confirmam pelos picos em 550, 1410, 1604 e 3062  $\text{cm}^{-1}$ , são visíveis em todos os espectros. Contudo, estes são mais intensos no espectro do aerogel sem reforço, o que demonstra que ocorreu reacção, mas que, no entanto, essa reacção entre os grupos vinil e o monómero foi incompleta. A explicação para tal facto é idêntica à apresentada para a formulação 1.

### 4.2.2 Medição do ângulo de contacto

O recurso a esta técnica de caracterização teve como objectivo a avaliação da hidrofobicidade dos aerogéis sintetizados. Na tabela 4.2 encontram-se os resultados do ângulo de contacto obtidos para as diferentes amostras das duas formulações.

É de realçar que os valores apresentados resultam de uma média de dez medições por amostra, apresentando-se o erro definido pelo intervalo de confiança a 95%.

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

**Tabela 4.2** – Ângulos de contacto obtidos para os diferentes aerogéis sintetizados.

Amostra	Angulo de Contacto (°)
Formulação 1	
A1_BA0_I0	145.8 ± 6.0
A1_BA10_I3	146.3 ± 9.6
A1_BA20_I3	150.8 ± 6.5
A1_BA30_I3	140.3 ± 9.7
A1_BA20_I6	135.8 ± 8.3
Formulação 2	
A2_BA0_I0	143.6 ± 7.6
A2_BA10_I3	140.1 ± 9.4
A2_BA20_I3	146.6 ± 7.0
A2_BA30_I3	143.7 ± 1.2
A2_BA20_I6	132.0 ± 8.3

A elevada hidrofobicidade registada por parte dos materiais advém da contribuição dada pelos precursores utilizados, nomeadamente pela presença dos grupos funcionais metilo (-CH<sub>3</sub>) e vinil (-CH=CH<sub>2</sub>) inerentes ao uso dos precursores MTMS e VTMS, respectivamente. A presença destes grupos com carácter apolar sobrepõe-se ao efeito da presença dos grupos hidroxilo (-OH) na estrutura do gel, pelo que é desfavorecida a adsorção de humidade por parte das amostras, diminuindo assim a sua molhabilidade.

O FTIR, anteriormente referenciado, foi importante também aqui para perceber e investigar as ligações químicas dos materiais, sendo possível observar a presença dos grupos Si-R.

O valor do ângulo de contacto obtido para as várias amostras com e sem polímero é bastante semelhante. É de notar, no entanto, que quando a quantidade de iniciador é de 6% da massa de monómero o ângulo de contacto tende a descer. Esse facto pode ser explicado investigando a natureza dos compostos e as alterações que ocorrem em solução. A água cria ligações por pontes de hidrogénio com os grupos C=O, o que significa que seria de esperar que a estrutura se apresentasse mais hidrofílica do que aquela que não contém reforço polimérico, no entanto, a reticulação do acrilato de butilo torna-o hidrofóbico. Esta alteração dá-se sobretudo devido à reacção radicalar que acontece entre o acrilato de butilo e o AIBN. O processo de polimerização tem início nos mesoporos, pela formação de radicais livres na estrutura de sílica, que se ligarão ao AIBN, o qual posteriormente se liga ao monómero. A constante

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

formação de radicais livres e adição de monómeros provoca o crescimento da cadeia polimérica.

Assim, quando as cadeias se encontram e se ligam entre si, provocam alteração da sua superfície, tornando o polímero hidrofóbico.

É devido à sua natureza hidrofílica que o polímero que não se encontra ligado deve ser removido, recorrendo a lavagens.

A ligeira diminuição do ângulo de contacto para os casos em que se utiliza uma maior quantidade de AIBN, advém do facto de existir uma maior percentagem de um componente com uma menor tendência hidrofóbica do que a sílica modificada, diminuindo ligeiramente esse valor.

Contudo, é de salientar que a incorporação do polímero não possui um efeito determinante na natureza hidrofóbica do aerogel, visto que pela observação dos intervalos de incerteza existe uma sobreposição dos valores obtidos, tornando essa diferença pouco significativa.

### **4.2.3 Cromatografia de exclusão de tamanhos e Ressonância magnética nuclear**

O recurso à cromatografia de exclusão de tamanhos (SEC) visava avaliar qual o comprimento médio que as cadeias poliméricas assumiam na estrutura do aerogel. Para a obtenção de resultados fiáveis, era necessário que ocorresse a dissolução do aerogel num solvente. Para tal, vários solventes foram testados, nomeadamente, a água, a DMF, o THF e o clorofórmio. No entanto, com nenhum deles se conseguiu a dissolução necessária.

Mesmo assim submeteram-se duas amostras, A1\_BA0\_I0 e A1\_BA10\_I3, à análise usando a DMF, mas não se obtiveram resultados conclusivos.

Do RMN pretendia-se obter informações sobre a estrutura química das amostras, por forma a assegurar se o composto orgânico se encontrava ligado à rede de sílica.

Idealmente deveriam submeter-se as amostras à análise em RMN de estado sólido, contudo, o tempo disponível para a realização deste trabalho não permitiu o recurso a esse equipamento e como tal recorreu-se ao RMN de estado líquido.

Foram testadas as mesmas duas amostras, A1\_BA0\_I0 e A1\_BA10\_I3, promovendo-se a sua dissolução com diferentes compostos (DMF, THF, clorofórmio e ácidos acético, clorídrico,



## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

nítrico e sulfúrico), voltando a não se conseguir uma dissolução satisfatória. Mesmo assim, as amostras foram submetidas à análise, usando o clorofórmio como solvente, voltando a não se obter resultados conclusivos.

Pela observação dos gráficos das duas técnicas que se encontram no anexo B não se observa qualquer diferença entre a amostra com reforço e sem reforço, ou seja, o polímero não se dissolveu de todo nos solventes utilizados, DMF para o SEC e clorofórmio para o RMN.

### 4.2.4 Análise elemental

O recurso à análise elemental permite ter uma ideia, através das percentagens mássicas dos quatro elementos analisados, da constituição das diferentes amostras. Desta técnica resultou a tabela 4.3, onde se encontram descritos os valores em termos percentuais.

**Tabela 4.3** – Percentagens mássicas experimentais de N, C, H e O para as várias amostras sintetizadas.

Amostra	%N (w/w)	%C (w/w)	%H (w/w)	%O (w/w)
Formulação 1				
A1_BA0_I0	0.140	19.143	3.846	1.595
A1_BA10_I3	≤100ppm	18.943	4.165	2.426
A1_BA20_I3	≤100ppm	19.911	4.212	2.164
A1_BA30_I3	≤100ppm	18.028	3.872	2.068
A1_BA20_I6	≤100ppm	30.293	5.344	3.680
Formulação 2				
A2_BA0_I0	≤100ppm	23.501	4.676	1.092
A2_BA10_I3	≤100ppm	22.357	4.754	1.274
A2_BA20_I3	≤100ppm	25.350	5.077	1.535
A2_BA30_I3	0.163	18.347	4.747	1.285
A2_BA20_I6	≤100ppm	23.828	4.925	2.222

Pela natureza inorgânica-orgânica dos materiais sintetizadas os elementos que requerem maior atenção são o C, o H e o O, visto que são esses os elementos que estão presentes na constituição do acrilato de butilo e como tal é espectável um aumento desses valores, à medida que se aumentou a quantidade de polímero incorporado.

Relativamente à formulação 1, não é verificado um acréscimo na quantidade de C com o aumento da quantidade de monómero introduzido na estrutura, ocorre até um ligeiro decréscimo por parte das amostras A1\_BA10\_I3 e A1\_BA30\_I3. À excepção da amostra A1\_BA20\_I3, que regista um ligeiro aumento ( $\approx 20\%$ ) e da amostra A1\_BA20\_I6 que

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

apresenta um valor de 30.3%, relativamente aos 19.1% apresentados pela amostra sem reforço (A1\_BA0\_I0).

Nas quantidades de H e O, já é verificável um ligeiro aumento nas amostras com reforço, no entanto, esse aumento volta a ser mais expressivo para a amostra A1\_BA20\_I6.

No que diz respeito à formulação 2, o panorama é bastante semelhante. A quantidade de C regista ligeiros decréscimos nas amostras A2\_BA10\_I3 e A2\_BA30\_I3 e ligeiros aumentos para A2\_BA20\_I3 e A2\_BA20\_I6. Aqui o aumento mais expressivo é para a amostra A2\_BA20\_I3.

Para as quantidades de H e O, todos os valores são superiores à amostra sem reforço, no entanto, não há uma diferença expressiva em nenhuma das amostras, sendo, no entanto, novamente as amostras A2\_BA20\_I3 e A2\_BA20\_I6 as que registam os valores mais elevados.

A quantidade de N presente nas amostras das duas formulações é um valor muito pequeno (residual). Deve-se sobretudo à permanência de resíduos oriundos do catalisador básico (hidróxido de amónia) e da dissociação do iniciador (AIBN).

Os resultados obtidos sugerem que apenas com o aumento da quantidade de iniciador se consegue aumentar o conteúdo orgânico no interior da estrutura. No entanto, como foi verificado na análise anterior de FTIR, existe polímero na amostra, logo estes valores só podem ter significado se a variação que existe nas percentagens molares da própria rede de sílica mascarar o aumento destas percentagens pela incorporação do composto orgânico.

Foram calculadas, para o aerogel sem reforço, as percentagens mássicas teóricas, para a avaliação da extensão da reacção de condensação da rede de sílica. Para essa avaliação consideraram-se duas hipóteses, condensação completa e condensação incompleta, tendo-se admitido nesta última a não condensação de um grupo OH por silanol.

Na tabela 4.4 encontram-se os resultados obtidos em ambos os cenários. No anexo C podem ser consultados com maior detalhe os cálculos efectuados para obter estas percentagens.

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

**Tabela 4.4** – Percentagens mássicas teóricas para as várias amostras sintetizadas.

Amostra	Condensação completa				Condensação incompleta			
	%Si (w/w)	%C (w/w)	%H (w/w)	%O (w/w)	%Si (w/w)	%C (w/w)	%H (w/w)	%O (w/w)
Formulação 1								
A1_BA0_I0	40.5	19.1	3.5	36.9	39.5	16.9	4.3	42.9
Formulação 2								
A2_BA0_I0	40.7	20.2	4.3	34.8	36.0	17.9	5.1	41

Por comparação das tabelas 4.3 e 4.4 no que respeita às percentagens mássicas experimentais e teóricas dos elementos C e H, para as duas formulações sem polímero, é possível concluir que os valores experimentais se aproximam mais da hipótese de condensação completa.

Relativamente ao elemento O, existe uma grande diferença entre as percentagens mássicas teóricas e experimentais. Esta diferença está relacionada sobretudo com as condições de operação em que é efectuada a análise elemental, dado que a temperatura de 1060°C não é suficiente para provocar a quebra das ligações Si-O-Si. Esta interferência faz com que o valor experimental seja drasticamente inferior ao aferido teoricamente.

### 4.3 Caracterização física dos aerogéis híbridos à base de sílica

#### 4.3.1 Massa volúmica *bulk* e porosidade

A massa volúmica *bulk* é uma das propriedades mais importantes dos aerogéis. Os seus baixos valores derivados da sua elevada porosidade fazem deles materiais ultra leves, ideais para as aplicações aeroespaciais, onde o custo das missões cresce exponencialmente com o peso dos dispositivos.

Na tabela 4.5 encontram-se os resultados obtidos da massa volúmica *bulk* e porosidade para as diferentes amostras sintetizadas ao longo do trabalho. É de salientar que todos os valores da massa volúmica *bulk* apresentados resultam de uma média de 4 medições por amostra, apresentando-se o erro definido pelo intervalo de confiança a 95%.

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

**Tabela 4.5** – Massa volúmica *bulk* e porosidades das diferentes amostras sintetizadas.

Amostra	Massa volúmica <i>bulk</i> (kg m <sup>-3</sup> )	Porosidade (%)
Formulação 1		
A1_BA0_I0	138.6 ± 1.1	90.5
A1_BA10_I3	142.9 ± 12.0	91.3
A1_BA20_I3	146.3 ± 16.8	91.1
A1_BA30_I3	150.6 ± 14.4	89.6
A1_BA20_I6	170.4 ± 53.2	87.6
Formulação 2		
A2_BA0_I0	64.3 ± 8.0	95.7
A_BA10_I3	70.9 ± 16.9	95.1
A2_BA20_I3	67.7 ± 31.1	95.6
A2_BA30_I3	71.5 ± 3.5	95.1
A2_BA20_I6	74.7 ± 5.5	94.4

É visível que a formulação 2 permitiu obter aerogéis com massas volúmicas *bulk* muito inferiores, comparativamente com os obtidos através da formulação 1.

Relativamente à porosidade dos aerogéis sintetizados, esta encontra-se directamente relacionada com a massa volúmica *bulk*, na medida em que porosidades mais elevadas levam a massas volúmicas *bulk* geralmente mais baixas. E como tal, a formulação 1 apresentará valores de porosidade inferiores aos apresentados pela formulação 2.

A formulação 2 contém uma maior quantidade de MTMS e não contém TMOS, o que tornará a estrutura mais flexível, visto que os aerogéis derivados de MTMS são muito flexíveis devido à menor reticulação (relativamente aos aerogéis derivados de TMOS), apresentando apenas três grupos alcóxido que podem reagir. Já a formulação 1, contendo TMOS, resultará numa estrutura mais rígida, uma vez que este apresenta quatro grupos alcóxido hidrolisáveis, que dão origem a quatro grupos que sofrem condensação. Essa diferença conduz a aerogéis mais densos para a formulação 1 e menos densos para a formulação 2. A síntese em dois passos, da formulação 2, é outro dos motivos pelo que estes aerogéis se apresentam mais flexíveis, visto que esta formulação permite controlar melhor a nanoestruturação durante a gelificação.

Tanto na formulação 1 como na formulação 2, os valores da massa volúmica tendem a aumentar, tanto com o aumento da quantidade de monómero como de iniciador, o que se explica pela ocorrência da polimerização nos poros da rede do gel, dado que esta parece

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

aumentar de forma gradual com o aumento dessas quantidades. Essa polimerização ocorrerá juntos dos pescoços das partículas, aumentando-os de tamanho, tornando assim as estruturas mais resistentes.

Para a porosidade regista-se um perfil contrário, dado que a diminuição dos espaços conduz a uma diminuição da porosidade. No caso das amostras A1\_BA10\_I3 e A1\_BA20\_I3 existe uma ligeira incoerência entre os valores de porosidade e da massa volúmica *bulk*, relativamente à amostra sem reforço. O valor apresentado para a porosidade é ligeiramente superior e o valor da massa volúmica *bulk* tem o mesmo comportamento. Contudo, tendo em atenção o erro associado aos valores da massa volúmica *bulk* e tendo em conta o facto da porosidade ser estimada com base nesta propriedade e na massa volúmica do esqueleto, que depende da existência de poros fechados (que poderão aumentar com a quantidade de polímero), pode dizer-se que os valores são compreensíveis.

Aquando da duplicação da quantidade de iniciador para as amostras com a razão molar de 20, verifica-se um aumento mais significativo da massa volúmica *bulk* comparativamente às restantes amostras, o que poderá explicar que a quantidade de iniciador anteriormente utilizada (3% da massa de monómero) não seria suficiente para promover a polimerização de todo o monómero que estava a ser incorporado na estrutura.

A incorporação de compostos orgânicos nas duas formulações reduz o encolhimento que seria sofrido pelo esqueleto de sílica na sua ausência. Essa redução do encolhimento compensará a perda de porosidade dos materiais que seria sofrida pela natural adição de mais um composto. Essa compensação é conseguida pelo aumento da reticulação do polímero, que tornará as estruturas mais fortes, impedindo-as de colapsar. Daí que não se observe um aumento drástico da massa volúmica dos aerogéis com a incorporação do polímero.

### 4.3.2 Microscopia electrónica de varrimento – SEM

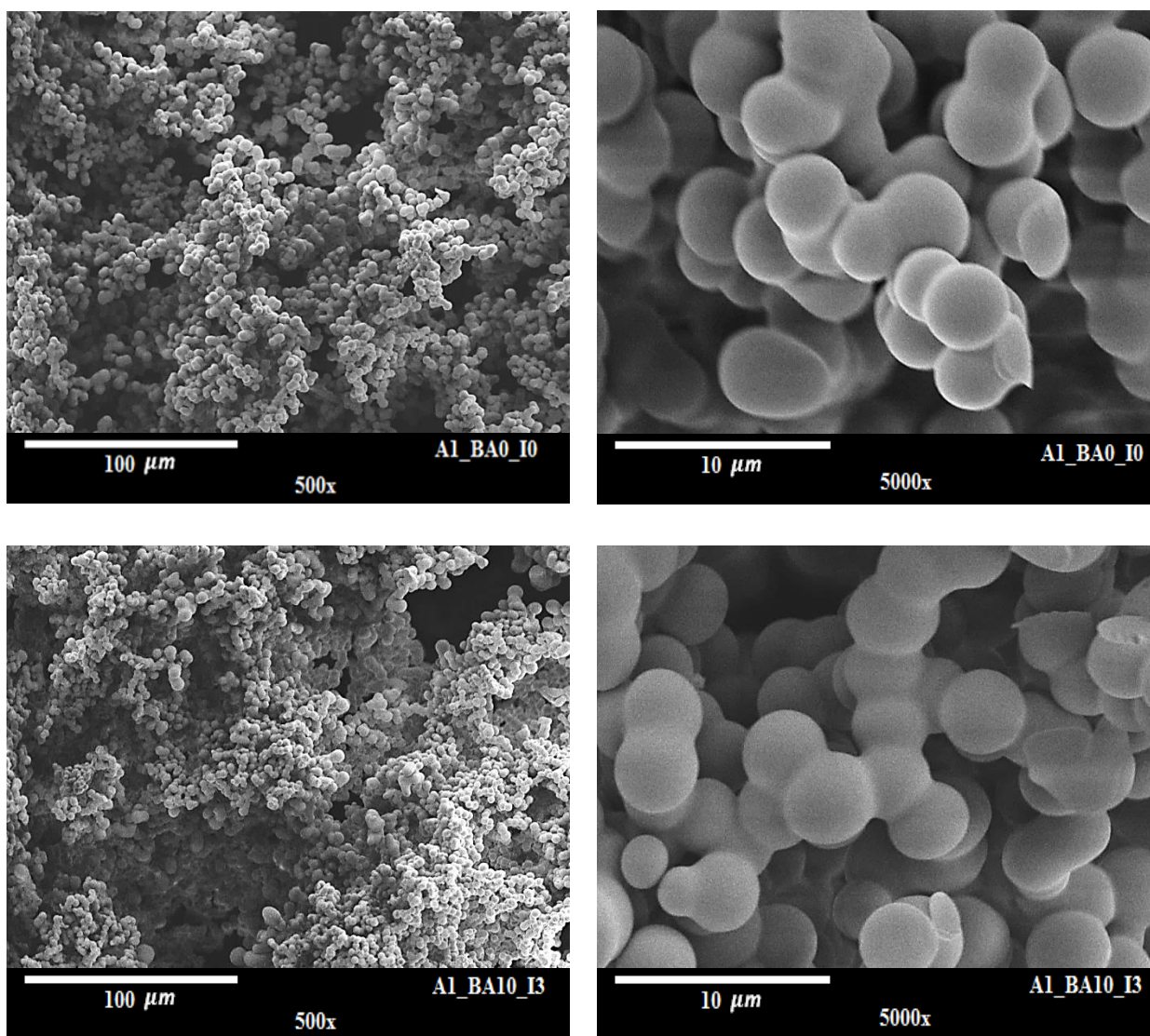
O recurso à microscopia electrónica de varrimento serviu para estudar a morfologia da superfície das partículas na rede dos aerogéis. Nas figuras 4.3 e 4.4 encontram-se as imagens de SEM obtidas, para a formulação 1 e 2, respectivamente.

Os aerogéis em causa possuem os grupos vinil ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) e metilo ( $\text{CH}_3$ ), que influenciam a organização da rede, na medida em que conduzem a um menor número de ligações na estrutura levando à formação de espaços vazios, o que explica a elevada porosidade

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

apresentada por estes materiais, como foi verificado pelos valores apresentados pela massa volúmica e porosidade.

A fragilidade característica dos aerogéis relaciona-se com as zonas que ligam as partículas da rede (pescoços). Essas partículas de sílica são formadas por condensação, dissolução e reprecipitação, como referido no capítulo 2.



**Figura 4.3** - Imagens de SEM dos materiais da formulação 1.



#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

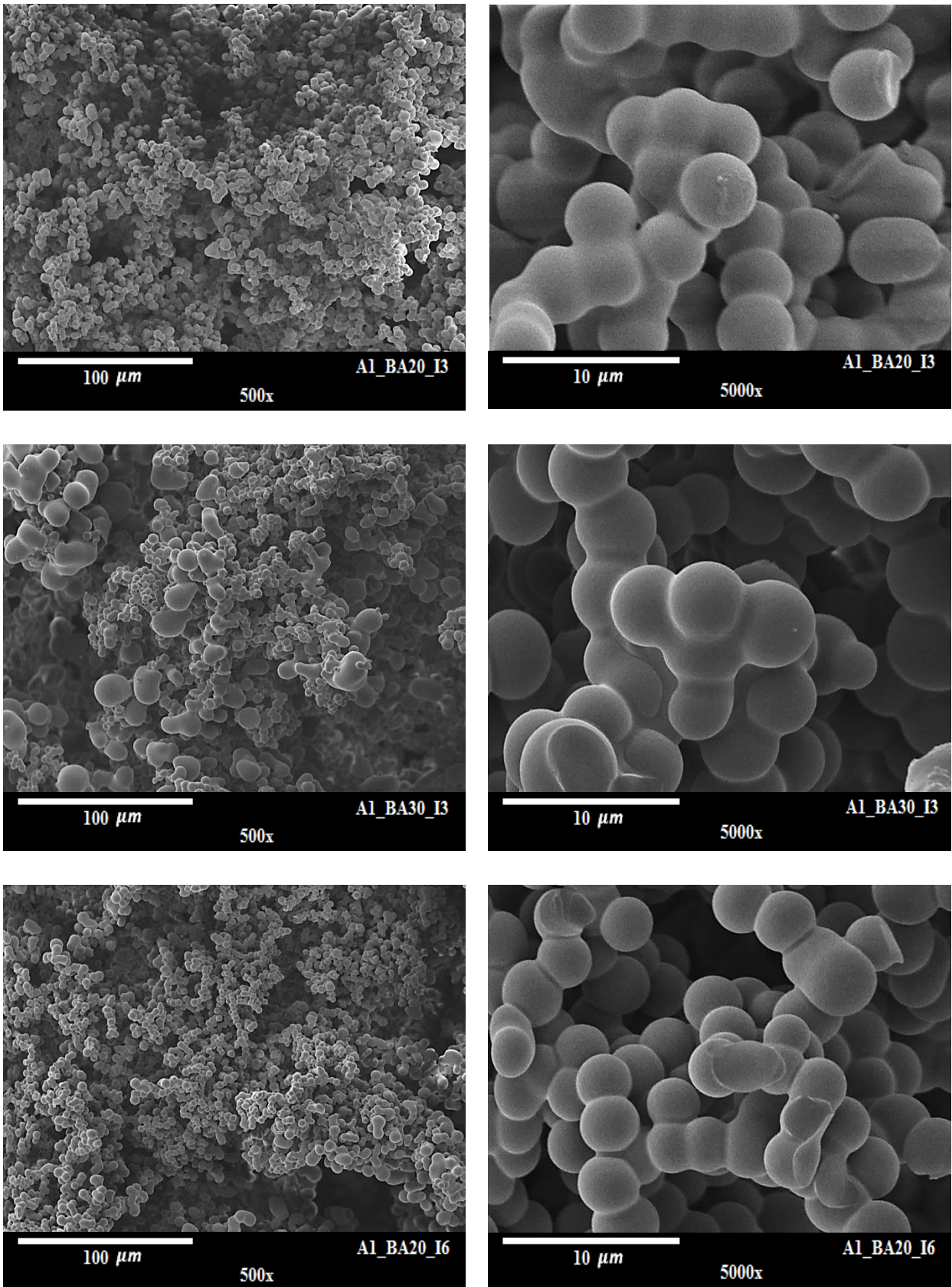


Figura 4.3 – Imagens de SEM dos materiais da formulação 1 (continuação).

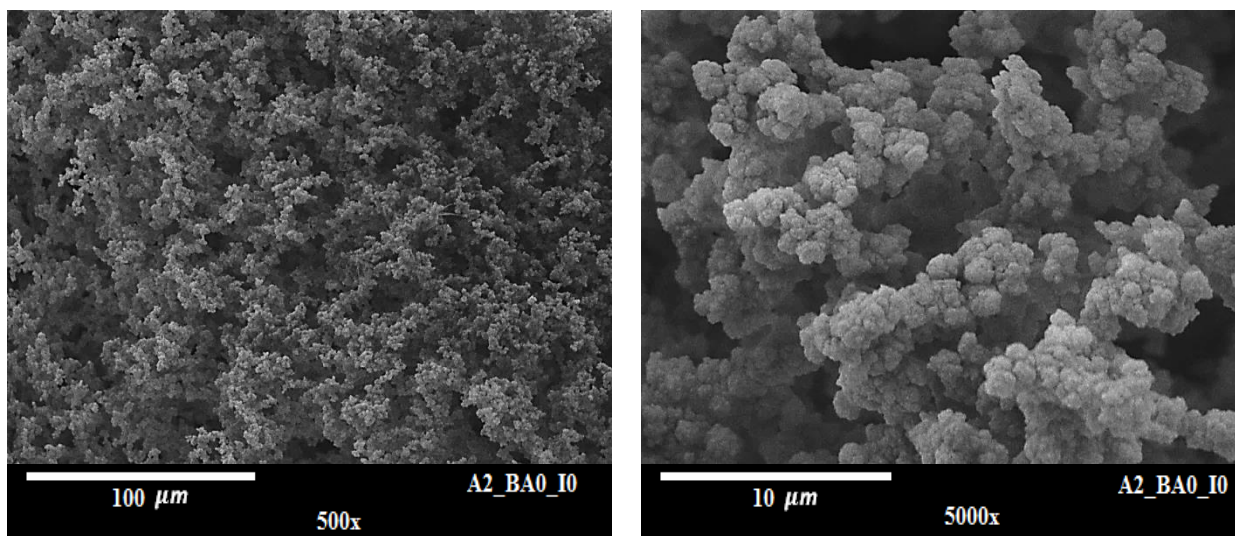
#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No que respeita à formulação 1, todas as amostras possuem uma morfologia geral bastante semelhante. É visível em todas as amostras uma estrutura tridimensional constituída por unidades estruturais esféricas de pequeno tamanho (2-4  $\mu\text{m}$ ).

É visível que esta formulação se apresenta mais densa comparativamente à formulação 2, devido essencialmente à presença de TMOS que, cria mais ligações e faz com que a porosidade seja menor.

Com a introdução do composto orgânico na rede de sílica, o formato das unidades estruturais torna-se menos definido devido ao ligeiro aumento dos pescoços. Com o aumento da reticulação a estrutura torna-se mais compacta, com elevado grau de macroporosidade, mas com perda da micro e da mesoporosidade do aerogel. No entanto, não causa diferença na aparência do aerogel, à escala visível no SEM.

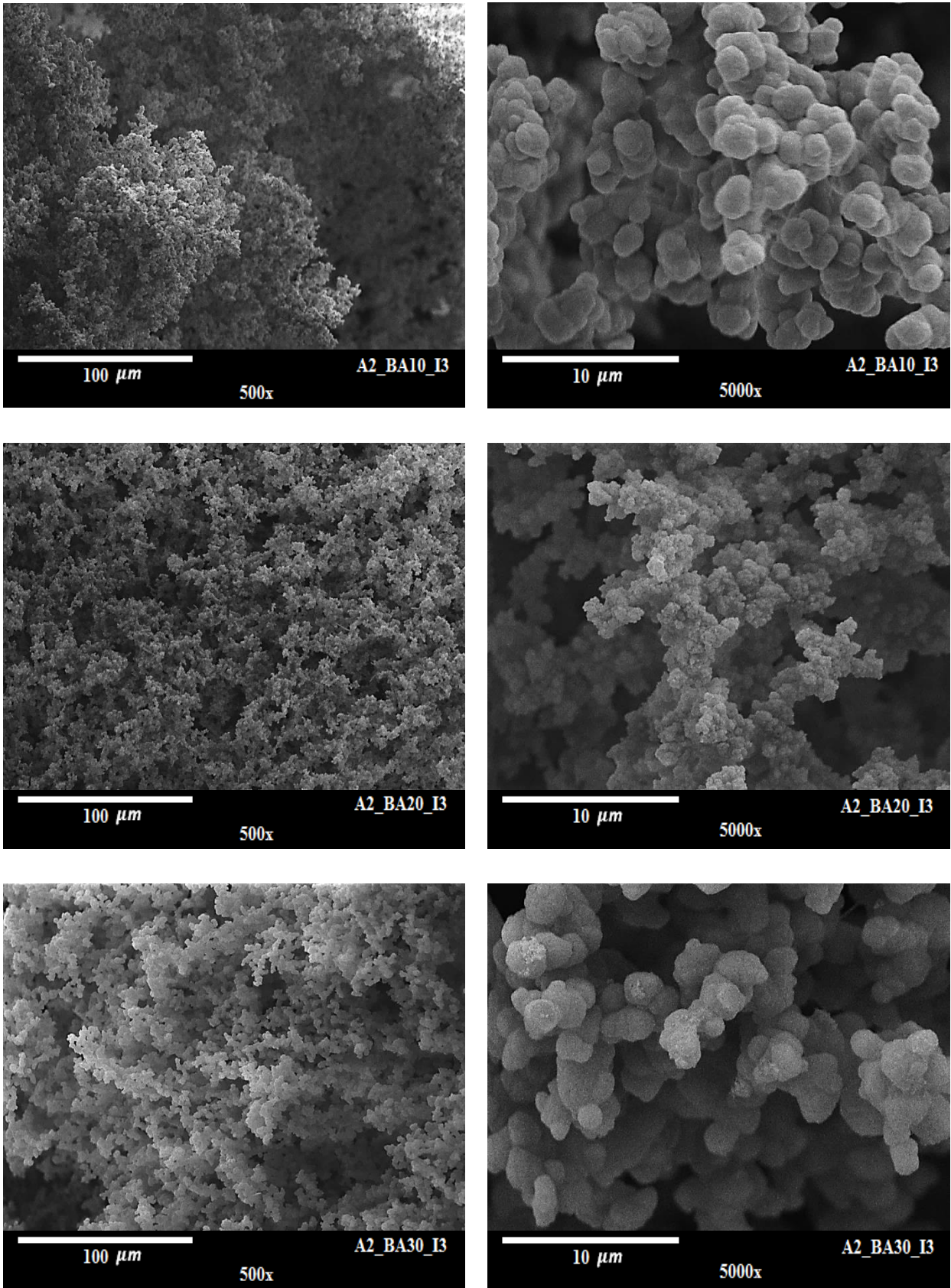
De referir que o crescimento dos pescoços não é tão evidente como esperado, no entanto, outro fenómeno é registado nas amostras A1\_BA20\_I6, mas mais ainda na amostra A1\_BA30\_I3. A elevada quantidade de monómero introduzido na estrutura aparenta introduzir heterogeneidade, provocando o maior crescimento de algumas partículas, fenómeno bem visível na imagem de SEM. Certamente haverá zonas em que será mais fácil a ligação entre o monómero e a rede de sílica e como tal a extensão da polimerização é mais evidente nessa zona. Este fenómeno possui a desvantagem de introduzir heterogeneidade na estrutura, não se conseguindo assim uma polimerização e um tamanho de partículas uniformes.



**Figura 4.4** - Imagens de SEM dos materiais da formulação 2.

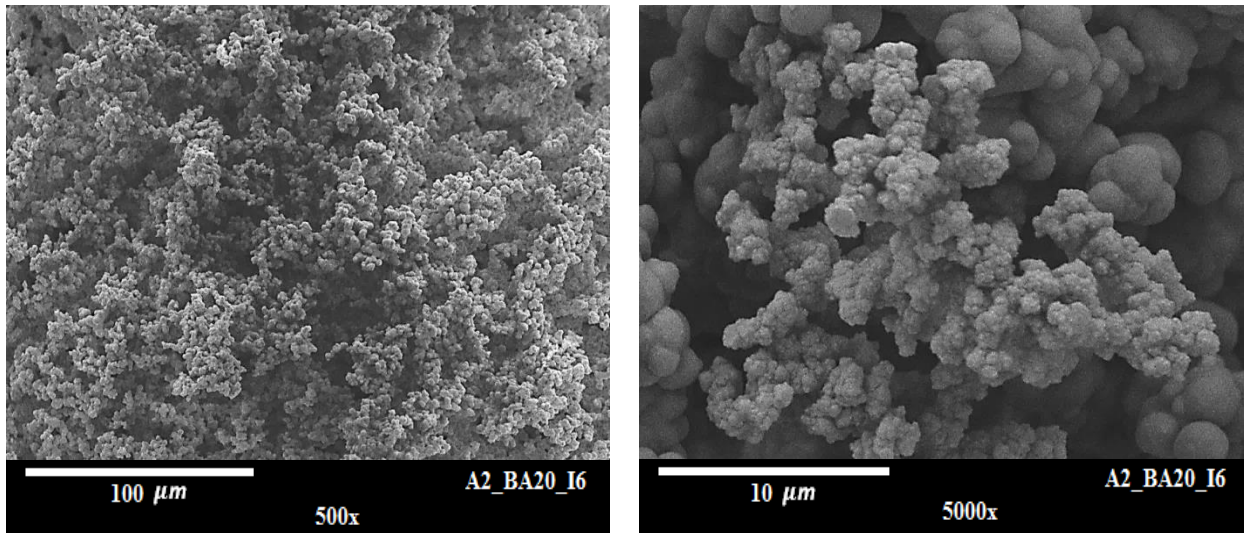


#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS



**Figura 4.4** – Imagens de SEM dos materiais da formulação 2 (continuação)

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS



**Figura 4.4** – Imagens de SEM dos materiais da formulação 2 (continuação)

Relativamente à formulação 2, também se verificam semelhanças na morfologia a nível geral. A estrutura tridimensional desta formulação é constituída por unidades estruturais de tamanho nanométrico extensamente aglomerados. Neste caso não é possível ver ao detalhe a forma das unidades, mas aparentam ser esféricas.

Os aerogéis sintetizados com esta formulação apresentam uma estrutura menos densa, devido ao tamanho muito mais reduzido das unidades estruturais, como é visível pela comparação das imagens de SEM entre as duas formulações. Esta diferença deve-se à ausência de TMOS e à síntese em dois passos, como já foi referido.

Mais uma vez a incorporação do composto orgânico motiva o crescimento da ligação entre as partículas secundárias de sílica, tornando as unidades estruturais menos definidas e os aglomerados maiores e mais densos (menor porosidade). Para esta formulação, dado o tamanho reduzido das partículas não é evidente o crescimento dos pescoços, no entanto, verifica-se o aumento no tamanho dos aglomerados e a densificação da rede. Isto é bem visível na imagem da amostra A2\_BA20\_I6 com ampliação 500x, que mostra esta densificação quando comparada com a imagem da amostra A2\_BA0\_I0.

#### 4.4 Caracterização mecânica dos aerogéis híbridos à base de sílica

Foram realizados testes de compressão para avaliar o comportamento dos materiais aquando da aplicação de uma tensão sobre eles, de forma a estudar as propriedades mecânicas dos aerogéis sintetizados.

Este teste permitiu verificar se os monólitos com reforço polimérico apresentavam melhor desempenho mecânico, tanto a nível de flexibilidade como de resistência à fractura, comparativamente aos monólitos sem reforço polimérico. A incorporação do acrilato de butilo visava a melhoria das propriedades mecânicas dos monólitos, de forma a diminuir a sua fragilidade. Com a introdução de um composto orgânico, o objectivo é aumentar a reticulação na rede, por forma a unir melhor as partículas, tornando os aerogéis menos frágeis para que se consiga manuseá-los sem que ocorra a sua desintegração.

Os diagramas de tensão-deformação para as várias amostras das duas formulações, podem ser consultados nas figuras 4.5 e 4.6. Os cálculos relativos aos valores do módulo de *Young* apresentados, podem ser consultados no anexo D.

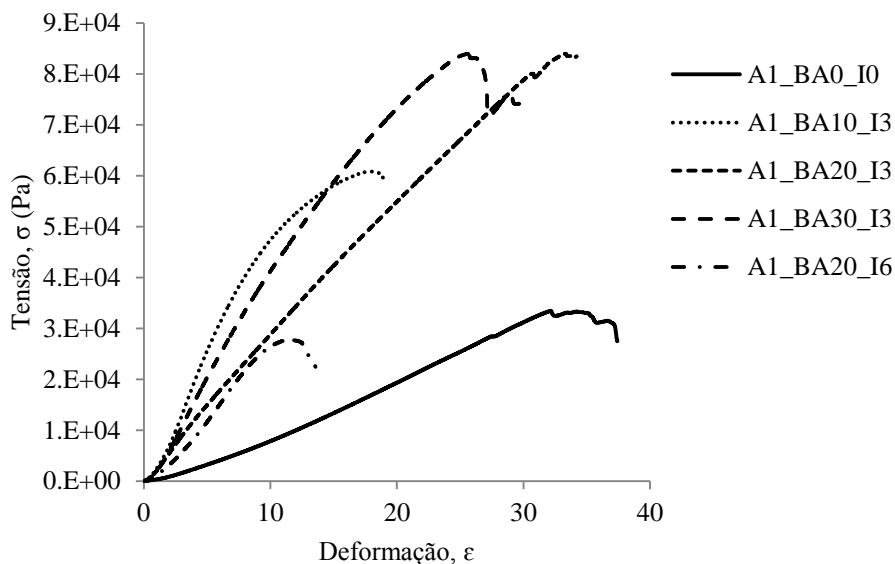
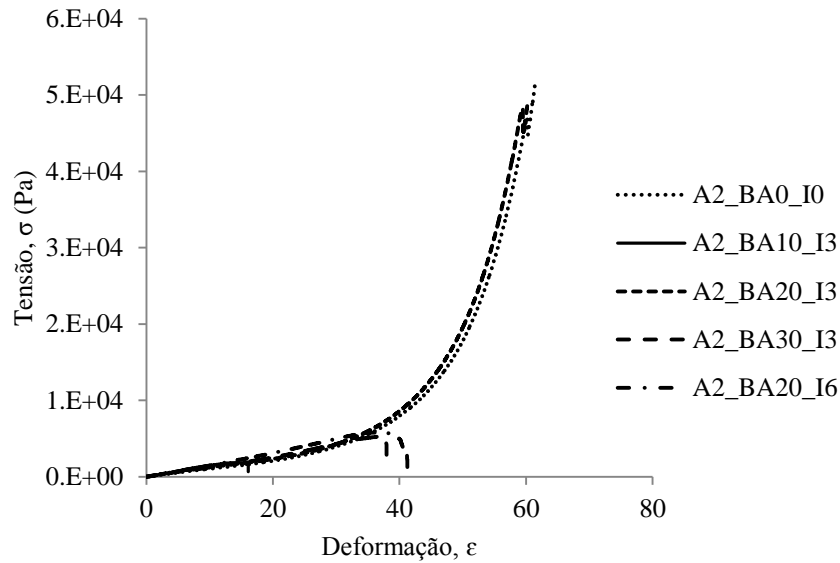


Figura 4.5 – Diagrama de tensão-deformação para as amostras da formulação 1.

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS



**Figura 4.6** – Diagrama de tensão-deformação para as amostras da formulação 2.

Na tabela 4.6 encontram-se as propriedades mecânicas (módulo de *Young*, tensão de ruptura e deformação até à fractura) das diferentes amostras submetidas ao teste de compressão.

**Tabela 4.6** – Propriedades mecânicas resultantes do ensaio de compressão realizado às várias amostras.

Amostra	Módulo de <i>Young</i> $\gamma$ (kPa)	Tensão de ruptura $\sigma_{max}$ (kPa)	Deformação até à fractura $\epsilon$ (%)
Formulação 1			
A1_BA0_I0	34.7	33.4	37.42
A1_BA10_I3	341.8	60.8	19.05
A1_BA20_I3	339.1	83.9	34.21
A1_BA30_I3	411.7	83.9	30.17
A1_BA20_I6	166.0	27.8	13.55
Formulação 2			
A2_BA0_I0	8.4	51.6	61.46
A2_BA10_I3	15.0	1.8	16.12
A2_BA20_I3	15.8	48.6	60.23
A2_BA30_I3	13.5	5.2	38.24
A2_BA20_I6	15.0	5.8	41.25

Existe uma relação inversa entre o módulo de elasticidade (ou módulo de *Young*) e a flexibilidade apresentada por um material, ou seja, quanto menor for o valor apresentado pelo módulo de *Young* maior é a sua flexibilidade. Como tal, comparando o módulo de *Young* das diferentes amostras, para as duas formulações, é possível verificar que, salvo algumas

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

excepções, o seu valor aumenta com a incorporação do polímero na estrutura do aerogel, o que se traduz numa diminuição da flexibilidade dos aerogéis. Era de esperar que quanto maior fosse a quantidade de monómero e/ou iniciador incorporado na estrutura do aerogel, menor fosse a sua flexibilidade, o que se verifica.

Comparando as duas formulações, é visível que a formulação 1 apresenta valores para o módulo de *Young* superiores (em uma ordem de grandeza) aos valores apresentados pela formulação 2, o que se deve à presença do TMOS na formulação 1. A existência deste precursor torna os materiais mais rígidos e mais frágeis. A utilização de uma menor quantidade de MTMS na formulação 1, relativamente à formulação 2, é outro dos factores que os torna mais rígidos, uma vez que este é responsável pela produção de aerogéis bastante flexíveis, como já referido.

Na formulação 1 os valores do módulo de *Young* das amostras com reforço polimérico aumentam, em uma ordem de grandeza, relativamente à amostra sem reforço, o que se traduz numa diminuição da flexibilidade dos materiais.

As amostras A1\_BA10\_I3 e A1\_BA20\_I3 apresentam valores semelhantes, não sendo evidente grandes diferenças entre eles. A amostra A1\_BA30\_I3 apresenta um ligeiro aumento, consequência da ocorrência de uma polimerização mais extensa. Contrariamente às amostras supra citadas a amostra A1\_BA20\_I6 apresenta um comportamento diferente, com a diminuição do valor do módulo de *Young*. Esse valor, apesar de inferior às amostras reforçadas, continua a ser superior à amostra sem reforço, ou seja, em todas elas se conseguiu aumentar esta propriedade com a introdução do composto polimérico.

Relativamente à formulação 2, o mesmo comportamento era de esperar, ou seja, que o valor do módulo de *Young* nas amostras com reforço fosse superior. Mais uma vez confirma-se que o menor valor é correspondente à amostra sem reforço, sendo evidente o seu aumento para as amostras com reforço. No caso desta formulação, esse aumento não é tão expressivo, como foi na formulação 1, dado que o número de grupos vinil disponíveis para a ocorrência da polimerização é menor. Além disso não se verificam grandes diferenças nos valores do módulo de *Young* entre as restantes amostras com reforço, nem com o aumento da quantidade de monómero nem de iniciador. Isso pode ser explicado pela saturação da amostra logo com a primeira razão molar monómero/VTMS utilizada. Visto que massas volúmicas mais elevadas sugerem a presença de mais polímero na estrutura, ou seja, aerogéis menos porosos e mais rígidos, os comportamentos observados não traduzem em pleno a tendência esperada.

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Duas razões podem ser apontadas para esse facto: i) maior heterogeneidade das amostras com reforço, o que de uma forma geral é revelado pelos valores do desvio padrão que se apresenta na tabela 4.5; ii) a sensibilidade do teste de compressão a um conjunto de factores por vezes difíceis de controlar (ex. existência de microfracturas no interior do material, irregularidade de superfícies/forma da amostra, etc.)

A tensão de ruptura foi outra das propriedades mecânicas que resultou deste teste. Esta indica o limite da resistência à compressão. O valor em causa é definido pela tensão máxima suportada pelo material até que se dê a sua fractura.

Relativamente à formulação 1, era de esperar que o reforço polimérico atribuído, em diferentes proporções, levassem a um aumento do valor de tensão de ruptura. Esse aumento foi verificado nas amostras A1\_BA10\_I3, A1\_BA20\_I3 e A1\_BA30\_I3, sendo que nas duas últimas se obteve um valor semelhante. O mesmo não aconteceu com a amostra A1\_BA20\_I6. Apesar de se esperar um aumento mais evidente do que nas restantes amostras, o valor acabou por ser menor, obtendo-se praticamente o mesmo valor que se obteve para a amostra sem reforço polimérico. Isto pode ter sido causado por uma quebra precoce da amostra devido a alguma zona de fragilidade interna.

No que diz respeito à formulação 2, a amostra sem reforço a par com a amostra A2\_BA20\_I3 são as que apresentam o valor de tensão de ruptura mais elevado. Contrariamente ao que era expectável, a incorporação do acrilato de butilo não contribui para o reforço mecânico significativo da estrutura da formulação 2, possivelmente porque a baixa quantidade de VTMS limitou em muito a ligação do polímero à sílica.

É de salientar, contudo, que o aumento da quantidade de monómero e/ou iniciador promovem a diminuição da quantidade de pó/partículas libertadas no manuseamento das amostras. Esta é uma das grandes desvantagens dos aerogéis derivados unicamente de MTMS, e que lhes limita a aplicação em termos de isolamento térmico espacial.

A deformação até à fractura é também indicadora da flexibilidade do material. Esta indica, em termos percentuais, a deformação sofrida pelo material até que se dê a sua fractura. Quanto maior for esse valor, maior é a capacidade do material sofrer deformação. É possível verificar, pela visualização dos valores obtidos, que a formulação 2 apresenta valores de deformação percentual mais elevados. Essa diferença deve-se sobretudo à elevada percentagem de MTMS e à ausência de TMOS na sua síntese, que torna o material mais flexível.



## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No que concerne à formulação 1, a amostra sem reforço polimérico é a que apresenta o valor mais elevado para a deformação até à fractura ( $\approx 38\%$ ). As amostras A1\_BA20\_I3 e A1\_BA30\_I3, embora com valores inferiores, apresentam valores da mesma ordem. As duas restantes amostras apresentam valores notoriamente inferiores, 19% e 14%, respectivamente para as amostras A1\_BA10\_I3 e A1\_BA20\_I6. Para a formulação 2, as amostras A2\_BA0\_I0 e A2\_BA20\_I3 apresentam os valores mais elevados ( $\approx 60\%$ ). As restantes amostras apresentam valores inferiores a estes. Mais uma vez, as variações nesta propriedade poderão ter a ver com factores não controláveis das amostras/condições do teste.

De um modo geral, pode-se concluir que a melhoria da resistência mecânica dos aerogéis é mais notória na formulação 1, mas esta melhoria só acontece com o sacrifício de parte da flexibilidade das amostras.

### 4.5 Caracterização térmica dos aerogéis híbridos à base de sílica

#### 4.5.1 Análise Térmica

O recurso à análise térmica permitiu o estudo das mudanças na massa das amostras com a variação da temperatura. O seu uso, no âmbito desta dissertação, teve como objectivo investigar a estabilidade térmica (temperaturas de degradação) dos materiais híbridos, a quantidade de componente inorgânico na estrutura (que permanece até ao final da medição, graças à sua elevada resistência térmica), e o nível de adsorção, por parte das amostras, de compostos orgânicos voláteis.

Nas figuras 4.7 e 4.8, encontram-se os resultados que foram obtidos no decorrer da análise térmica, para as formulações 1 e 2, respectivamente, os quais mostram a perda de massa da amostra sem reforço e das amostras com reforço polimérico.

Da análise termogravimétrica, é possível verificar que existe uma grande perda de massa entre os  $350^{\circ}\text{C}$  e os  $450^{\circ}\text{C}$ . Essa perda de massa está associada sobretudo à degradação do polímero (poliacrilato de butilo). E pela comparação das duas figuras é visível que a curvatura verificada para a formulação 1 é superior à da formulação 2, podendo à partida dizer-se que a quantidade de polímero incorporada na estrutura, é superior na formulação 1

Dado que as perdas de massa observadas são todas seguidas e em parte sobrepostas, fez-se a diferença entre a percentagem de massa residual das amostras, de forma a se obter uma estimativa da percentagem de polímero na estrutura.

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

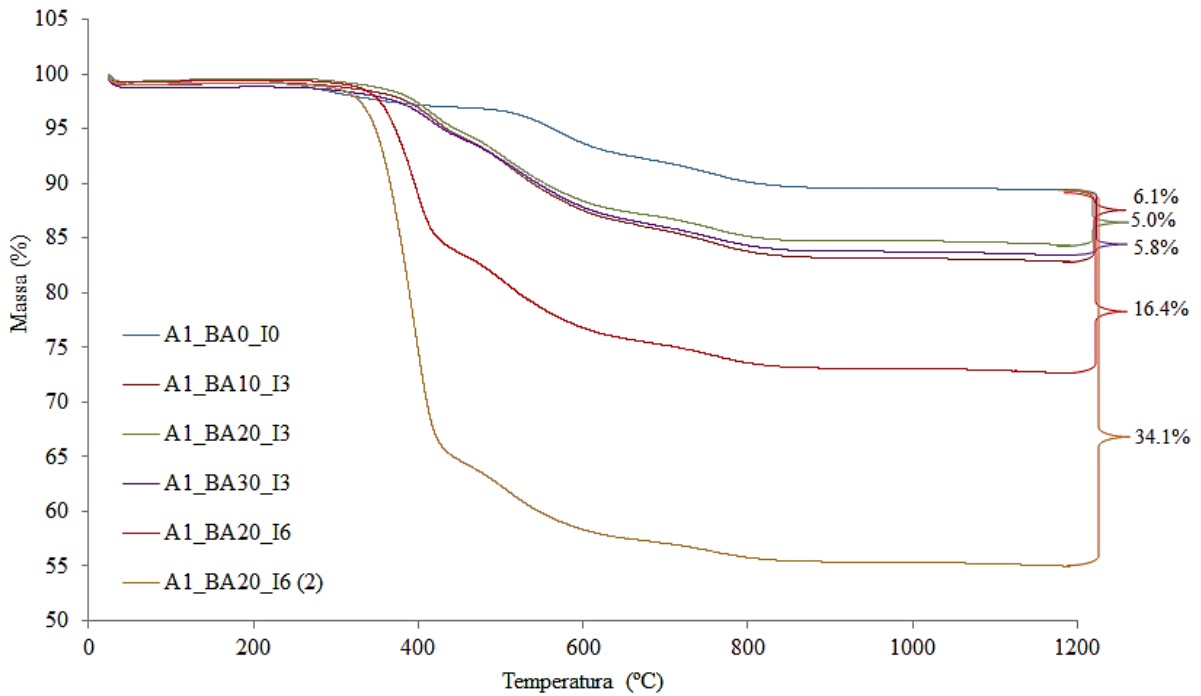


Figura 4.7 – Resultados da análise térmica obtidos para a formulação 1.

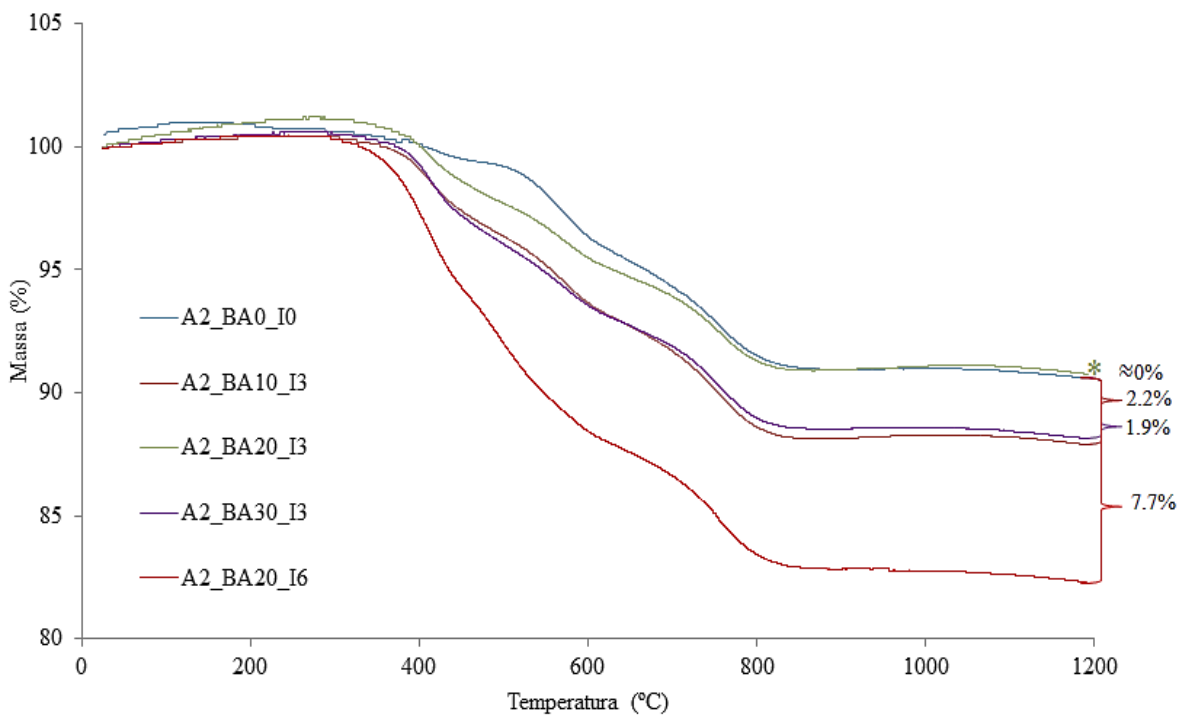


Figura 4.8 – Resultados da análise térmica obtidos para a formulação 2.

No que respeita à formulação 1, encontram-se indicadas na figura 4.7 as perdas de massa das amostras com reforço polimérico relativamente à amostra sem reforço (avaliadas na parte final das curvas), a qual apresentou uma perda total de 10.6%. A amostra A1\_BA10\_I3, apresentou uma perda de massa adicional de 6.1%, que se deve sobretudo à quantidade de



#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

polímero que se encontrava incorporada na rede de sílica. Com o aumento da quantidade de polímero para as razões 20 e 30 (amostras A1\_BA20\_I3 e A1\_BA30\_I3, respectivamente), não foi observável um aumento desse valor, como era espectável. Os valores e curvas obtidas para estas três amostras com polímero foram muito semelhantes, o que leva a concluir que por maior que seja a quantidade de monómero que se incorpore, para as quantidades de iniciador e de grupos vinil usados, para além da razão molar monómero/VTMS de 10, não se conseguirá aumentar a quantidade de polímero ligado à estrutura.

Por outro lado, com a duplicação da quantidade de iniciador (de 3% para 6% da quantidade de monómero), foi notório o acréscimo na perda de massa da amostra A1\_BA20\_I6 em relação à amostra sem reforço. De facto, para a amostra A1\_BA20\_I6, que possui uma razão molar de 20 e o dobro da quantidade de iniciador, verificou-se uma diferença de perda de massa de 16.4%.

Aquando desta etapa do trabalho e após análise dos resultados, surgiu a dúvida de que, para razões molares superiores a 10, o monómero estivesse a polimerizar unicamente na superfície do material, não conseguindo penetrar para o interior da rede de sílica. Como tal, repetiram-se as medições, para a superfície das amostras, por forma a poder-se concluir de forma mais correcta o que estava a acontecer. Somente a amostra A1\_BA20\_I6, registou alterações no valor, com um aumento abrupto da perda de massa. Todas as outras se mantiveram praticamente inalteradas. Dada essa diferença, a curva relativa a esta amostra encontra-se também incluída no gráfico com a designação A1\_BA20\_I6 (2).

Desta forma, conclui-se que a polimerização ocorre por toda a rede de sílica, no entanto a duplicação da quantidade de iniciador introduz elevada heterogeneidade no material, como aliás é comprovada pelas imagens de SEM.

A perda de massa que ocorre entre os 350°C e os 450°C é a perda maioritária, no entanto, pela observação da figura verifica-se que se vai perdendo material até perto dos 1000°C. Essas perdas adicionais dizem respeito à oxidação e/ou degradação térmica dos grupos metilo e vinil, bem como de material orgânico residual (pequenos fragmentos) que se encontra preso na rede e que vai conseguindo resistir à decomposição.

Na tabela 4.7 é encontram-se detalhadas as temperaturas de início e de fim dos degraus de perda de massa das respectivas amostras, bem como a temperatura de *onset* (degradação) obtida para cada degrau e sua justificação.

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

**Tabela 4.7** – Temperaturas e perda de massa associadas aos fenômenos de degradação térmica das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Perda de massa [T<sub>ini</sub>-T<sub>fim</sub>] (°C)</b>	<b>T<sub>onset</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>end</sub> (°C)</b>	<b>Justificação</b>
A1_BA0_I0	3.0% [26-443]	224	363	Vaporização de voláteis, remoção de OH estrutural e degradação do polímero
	4.6% [443-669]	518	614	1ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
	3.0% [669-1191]	719	819	2ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
A1_BA10_I3	5.3% [25-455]	362	434	Vaporização de voláteis, remoção de OH estrutural e degradação do polímero
	7.8% [455-658]	481	583	1ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
	3.5% [658-1192]	669	818	2ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
A1_BA20_I3	5.1% [25-451]	358	434	Vaporização de voláteis, remoção de OH estrutural e degradação do polímero
	7.8% [451-685]	477	584	1ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
	2.7% [685-1192]	720	816	2ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
A1_BA30_I3	5.7% [25-455]	356	481	Vaporização de voláteis, remoção de OH estrutural e degradação do polímero
	8.0% [455-699]	481	595	1ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
	2.6% [699-1192]	728	824	2ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
A1_BA20_I6	16.0% [25-454]	358	417	Vaporização de voláteis, remoção de OH estrutural e degradação do polímero
	8.0% [454-677]	480	575	1ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
	2.9% [677-1192]	720	819	2ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
A1_BA20_I6 (2)	35.4% [24-460]	350	418	Vaporização de voláteis, remoção de OH estrutural e degradação do polímero
	6.7% [460-654]	484	571	1ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
	2.6% [654-1192]	742	817	2ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
A2_BA0_I0	1.1% [27-473]	360	440	Vaporização de voláteis, remoção de OH estrutural e degradação do polímero
	3.7% [473-631]	523	598	1ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
	5.1% [631-1191]	710	812	2ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
A2_BA10_I3	3.516% [25-495]	367	438	Vaporização de voláteis, remoção de OH estrutural e degradação do polímero
	3.5% [495-633]	538	605	1ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
	5.1% [633-1192]	710	811	2ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

**Tabela 4.7** – Temperaturas e perda de massa associadas aos fenómenos de degradação térmica das amostras (continuação).

A2_BA20_I3	2.4% [26-504]	351	442	Vaporização de voláteis, remoção de OH estrutural e degradação do polímero
	3.2% [504-667]	539	605	1ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
	3.7% [667-1192]	718	805	2ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
A2_BA30_I3	4.0% [25-503]	371	439	Vaporização de voláteis, remoção de OH estrutural e degradação do polímero
	3.7% [503-678]	542	598	1ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
	4.1% [678-1192]	720	806	2ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
A2_BA20_I6	6.0% [25-458]	351	435	Vaporização de voláteis, remoção de OH estrutural e degradação do polímero
	6.3% [458-642]	476	561	1ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)
	5.4% [642-1192]	713	805	2ª Fase de decomposição térmica dos grupos metilo e vinil (remanescentes)

No que se refere à formulação 2, encontram-se também indicadas na figura 4.8 as perdas de massa de todas as amostras que possuem reforço relativamente à perda de massa verificada pela amostra sem reforço, a qual apresentou uma perda de 9.9%. A amostra A2\_BA10\_I3 apresentou uma perda de massa adicional de 2.2%, a amostra A2\_BA30\_I3 perdeu 1.9% a mais e, por sua vez, a amostra A2\_BA20\_I3 não apresentou diferença significativa, todas relativamente à amostra A2\_BA0\_I0. Posto isto, pode dizer-se, em termos gerais, que a quantidade de polímero incorporado nesta formulação é notoriamente inferior à da formulação 1. A curva apresentada pela amostra A2\_BA20\_I3 até parece sugerir que não existia qualquer polímero incorporado na sua estrutura, pois a percentagem de massa final é semelhante à da amostra sem polímero. Contudo, na gama de 350-450°C é notório um maior decréscimo da curva para a amostra A2\_BA20\_I3, o que revela a presença de polímero. Assim, o facto das duas curvas terminarem sobrepostas pode ter a ver com outras diferenças de extensão da degradação dos grupos metilo. De facto, havendo O<sub>2</sub> residual no ambiente da análise, os grupos metilo tendem em parte a oxidar em vez de degradar, o que pode levar a uma maior perda de massa. Pode ter sido isso que se passou na amostra A2\_BA0\_I0.

Mais uma vez, o acréscimo da razão molar monómero/VTMS de 10 para 20 e para 30 não conduziu ao esperado aumento na perda de massa, o que leva a crer que não ocorre um aumento nas ligações entre o monómero e a rede de sílica e posterior reticulação com o aumento da quantidade de monómero.

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Por sua vez, a amostra em que se duplicou a quantidade de iniciador, A2\_BA20\_I6, apresentou uma perda de massa superior às restantes, 7.7%, relativamente, à amostra sem polímero. Sendo assim, a duplicação de iniciador parece de facto promover uma maior polimerização.

Os resultados apresentados por esta técnica não são completamente concordantes com outras técnicas já descritas, como é o caso da massa volúmica ou mesmo do FTIR. A variação de resultados confirma, juntamente com as imagens de SEM, que após a incorporação do polímero as amostras apresentam heterogeneidade.

Para a formulação 2 também é observável o mesmo fenómeno que foi descrito na formulação anterior, ou seja, a perda de massa do material para além dos 450°C e até por volta dos 1000°C. Na tabela 4.7 apresenta-se a justificação para todas as perdas de massa observadas.

Tendo em conta os valores da perda de massa que se obtiveram, foi realizada uma outra abordagem de cálculo, na tentativa de tentar perceber melhor se a quantidade de monómero incorporado estaria a saturar a estrutura, ou seja, se a quantidade de monómero que se incorpora na rede de sílica era muito superior ao número de grupos vinil existentes na estrutura. De realçar, que este exercício resulta apenas de estimativas, apresentando um rigor limitado.

Para tal, efectuou-se uma estimativa para as moles de vinil e de monómero, tendo por base a massa e as perdas de massa obtidas na análise térmica. Esses cálculos podem ser consultados com maior detalhe no Anexo E. Na tabela 4.8 encontram-se esses resultados, bem como a razão entre o número de moles de monómero e de vinil.

**Tabela 4.8** – Moles de vinil e de monómero nas amostras de análise térmica.

Amostra	Vinil $\times 10^{-5}$ (mol)	Monómero $\times 10^{-5}$ (mol)	Razão monómero/vinil
Formulação 1			
A1_BA10_I3	4.4	0.5	0.1
A1_BA20_I3	3.5	0.3	0.1
A1_BA30_I3	4.7	0.5	0.1
A1_BA20_I6	4.2	1.5	0.4
Formulação 2			
A2_BA10_I3	1.6	0.1	0.1
A2_BA20_I3	1.2	0.1	0.1
A2_BA30_I3	1.4	0.1	0.1
A2_BA20_I6	1.6	0.5	0.3

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Pela observação da tabela 4.8 é possível concluir que a quantidade de vinis presentes é sempre muito superior à quantidade de monómero retido na estrutura. Assim, pode concluir-se que nunca ocorreu a saturação da estrutura, aliás como demonstrado também pelos resultados de FTIR. A baixa reactividade pode estar em parte relacionada com o número de radicais produzidos ou com a extremamente baixa velocidade de difusão dos monómeros na rede de sílica. Possivelmente estes só terão acesso a grupos vinil presentes em poros de maior dimensão.

No entanto, quando o valor de monómero se aproxima mais da quantidade de vinis é que se dá a maior polimerização, como é visível pelas amostras A1\_BA20\_I6, e A2\_BA20\_I6. Ou seja, para maior quantidade de iniciador, uma maior é a quantidade de monómero ligado à estrutura e maior é a extensão da reacção de polimerização.

### 4.5.2 Condutividade térmica

A condutividade térmica é descrita pela capacidade atribuída a um material para conduzir um determinado fluxo de calor. É uma propriedade que se encontra directamente relacionada com a porosidade dos materiais em causa. Estando o presente trabalho relacionado com aerogéis, os quais possuem elevada percentagem de espaços vazios, característicos da sua microestrutura, torna-se evidente o interesse da medição da condutividade térmica das amostras. Sabendo que quanto maior for a porosidade de um material menor é a sua condutividade térmica, chega-se rapidamente à conclusão que essa é uma das propriedades dos aerogéis que lhe conferem a aplicabilidade em isolamento térmico. Essa característica, aliada à baixa massa volúmica *bulk*, torna-os candidatos ideais para aplicações espaciais, tal como estudado no projecto *GelSpace*.

Na tabela 4.9, encontram-se indicados os valores de condutividade térmica para as diferentes amostras sintetizadas no âmbito desta dissertação. É importante salientar que para os vários tipos de amostras se analisaram pelo menos três réplicas, podendo avaliar-se o erro definido pelo intervalo de confiança a 95% para a média.

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

**Tabela 4.9** – Resultados obtidos para a condutividade térmica das diferentes amostras das duas formulações sintetizadas.

Amostra	Condutividade térmica ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
Formulação 1	
A1_BA0_I0	$0.053 \pm 0.001$
A1_BA10_I3	$0.055 \pm 0.002$
A1_BA20_I3	$0.055 \pm 0.003$
A1_BA30_I3	$0.061 \pm 0.001$
A1_BA20_I6	$0.061 \pm 0.006$
Formulação 2	
A2_BA0_I0	$0.039 \pm 0.001$
A_BA10_I3	$0.040 \pm 0.004$
A2_BA20_I3	$0.040 \pm 0.007$
A2_BA30_I3	$0.042 \pm 0.003$
A2_BA20_I6	$0.056 \pm 0.002$

Analisando as duas formulações em simultâneo, e uma vez que apresentam comportamento semelhante, é notório que as amostras que não possuem reforço polimérico apresentam a condutividade térmica mais baixa de todas as amostras. Tal deve-se ao facto de a estrutura ser apenas constituída por sílica modificada, e como tal apresenta uma maior porosidade, como foi comprovado. Os aerogéis de sílica possuem uma fracção entre 1 e 10% de sílica sólida, um valor bastante baixo que justifica os valores de condutividade apresentados, já que a componente de condutividade térmica no sólido é dificultada pelas interrupções de conectividade da rede, para além do baixo valor de condutividade térmica que a sílica possui por si só.

Sabendo que à temperatura ambiente, temperatura à qual se mediu a condutividade térmica das amostras, o ar apresenta valores de condutividade térmica na ordem dos  $0.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (Stephan e Laesecke, 1985), consegue-se concluir que sem o reforço polimérico se irá conseguir um valor mais próximo do que após essa adição, sobretudo devido à maior porosidade.

A formulação 2, contudo, apresenta um valor mais próximo da condutividade do ar, principalmente devido à presença em maior percentagem do precursor MTMS e à ausência do TMOS. As unidades estruturais de menor dimensão e o grau de porosidade superior desta formulação, torna estes valores mais baixos, comparativamente à formulação 1.

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Relativamente aos aerogéis híbridos, é de esperar que a introdução de mais um composto, o acrilato de butilo, altere a sua condutividade. A adição deste composto, para se obter o reforço mecânico que se pretende, levará ao acréscimo dos pescoços e conseqüente diminuição dos espaços vazios, e aumentando a conectividade da rede sólida. Como tal, a condutividade térmica do material aumenta.

É, no entanto, de salientar que o aumento na condutividade térmica é ligeiro, mas continua a respeitar o aumento que se verificou na massa volúmica *bulk*. O aumento verificado foi gradual, ou seja, quanto maior a quantidade de monómero e/ou iniciador introduzido na rede maior foi o acréscimo na condutividade, comparativamente à amostra sem reforço polimérico.

A razão deste aumento advém da polimerização que ocorreu no aerogel de sílica. Esse aumento de polimerização foi mais notório na amostra A2\_BA20\_I6, visto ser o valor que mais se afasta da correspondente amostra sem reforço polimérico. Pela análise dos valores parece que a quantidade de iniciador é um factor importante, o que já foi constatado noutras partes da discussão.

De realçar que a massa volúmica *bulk* e a condutividade térmica foram as únicas análises em que foi possível avaliar réplicas o que torna os seus resultados mais fidedignos. Nas restantes análises quer por limitações de quantidade de amostra, custo da análise ou tempo disponível, não foi possível realizar um estudo mais exacto, daí ser natural a observação de alguma variabilidade nos resultados.

## 5 CONCLUSÃO

Para a síntese dos aerogéis híbridos à base de sílica deste trabalho, recorreu-se aos precursores viniltrimetoxisilano (VTMS), metiltrimetoxisilano (MTMS) e tetrametilortosilicato (TMOS) para formação de um gel e incorporou-se acrilato de butilo (composto orgânico) na estrutura deste. A polimerização do monómero no interior da rede de sílica organicamente modificada pelo grupo vinil foi desencadeada pelo iniciador radicalar AIBN. O reforço com poli(acrilato de butilo) teve como objetivo o estudo da melhoria das propriedades mecânicas dos aerogéis à base de sílica, uma vez que a fragilidade apresentada por estes materiais é uma limitação à sua aplicação. Usaram-se como ponto de partida duas formulações à base de sílica já optimizadas no projecto *GelSpace*:

- Formulação 1 (um passo reaccional): 50% de MTMS, 30% de VTMS e 20% de TMOS;
- Formulação 2 (dois passos reaccionais): 84.3 % de MTMS e 15.7% de VTMS.

Foram utilizadas diferentes razões de monómero/precursor, nomeadamente, 10, 20 e 30, e diferentes quantidades de iniciador, 3 e 6% da massa de monómero, de forma a avaliar o efeito destes parâmetros nas propriedades dos aerogéis híbridos. É de salientar que para cada formulação se sintetizou uma amostra sem reforço polimérico, que serviu de base para comparação com as restantes.

Os espectros de FTIR mostraram a presença de um pico na zona dos  $1736\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à ligação C=O, a qual é característica do acrilato de butilo. A existência deste pico nos aerogéis com reforço polimérico de ambas as formulações comprova a presença deste grupo na rede sólida do aerogel. Os espectros permitiram também concluir que existe um aumento da intensidade desse pico, tanto com o aumento da razão molar monómero/VTMS, como com o aumento da quantidade de iniciador. Esta tendência é concordante com a diminuição, no mesmo sentido, do pico respeitante à ligação C=C do grupo vinil.

Os elevados valores do ângulo de contacto obtidos comprovam a hidrofobicidade elevada dos aerogéis, o que se deve sobretudo ao uso do precursor MTMS. Os valores para as duas formulações são bastantes similares apresentando valores por volta dos  $144^\circ$  para todas as amostras, à excepção das amostras com maior quantidade de iniciador. A maior percentagem do polímero nestas amostras, componente com menor tendência hidrofóbica, provoca uma



## 5.CONCLUSÃO

diminuição do ângulo para os 134°. Contudo, pode dizer-se que, no geral, a incorporação do polímero não possui um efeito determinante na natureza hidrofóbica do material.

Recorreu-se ainda à análise elemental para a caracterização química das amostras. Efectuou-se a análise aos elementos C, H e O, visto estarem presentes na constituição do acrilato de butilo. A formulação 1 registou o aumento mais significativo do elemento C na amostra A1\_BA20\_I6, de 19.1% da amostra sem reforço para 30.3%. Os restantes componentes analisados mostraram valores superiores à amostra sem reforço, mas com aumentos mais modestos. Relativamente à formulação 2, o aumento da quantidade do elemento C é mais expressivo na amostra A2\_BA20\_I3, de 23.5% para 25.4%. As percentagens de H e O apresentam valores superiores nas amostras com reforço, embora sem uma ordem estabelecida; os aumentos mais expressivos acontecem para as amostras A1\_BA20\_I3 e novamente para a A2\_BA20\_I6. O facto de as quantidades de cada elemento não acompanharem o aumento progressivo da quantidade de polímero que é incorporado na estrutura indica que existem variações nas percentagens molares dos componentes da rede de sílica que mascaram o aumento que ocorre pela incorporação do polímero. Além disso, a extensão da polimerização/incorporação de polímero parece assumir também alguma variabilidade.

A formulação 2 comparativamente à formulação 1 apresenta valores de massa volúmica *bulk* mais baixos e porosidades mais elevadas, o que se deve ao facto da estrutura à base de sílica ter derivado de uma mistura diferente de precursores de sílica. A formulação 1 apresenta massas volúmicas *bulk* na ordem dos 145 kg m<sup>-3</sup> e porosidades de 90%, já a formulação 2 apresenta valores de massa volúmica *bulk* e porosidade que rondam os 70 kg m<sup>-3</sup> e os 95%, respectivamente. É de salientar que apesar das ordens de gradeza se manterem, os valores da massa volúmica aumentam com o aumento da quantidade de polímero introduzido na estrutura. Em consonância, a porosidade diminui nesse sentido. A diminuição que se regista é contudo pouco significativa, devido à acção do polímero no reforço da estrutura, que conduz a uma diminuição do colapso dos poros.

A análise das imagens de SEM das amostras mostra que todas apresentam uma morfologia semelhante. A formulação 1 apresenta-se mais densa, com unidades estruturais esféricas na ordem dos 2-4 µm; já na formulação 2, devido ao tamanho nanométrico das unidades estruturais, não é possível ver ao detalhe a forma destas nem o seu tamanho. Para ambas as formulações, à medida que se aumenta a quantidade de polímero incorporado na estrutura mais compacta esta fica. Na formulação 1, para além do aumento de tamanho dos pescoços, é

visível a presença de partículas com tamanho superior. Essa heterogeneidade é mais evidente nas amostras A1\_BA30\_I3 e A1\_BA20\_I6. Na formulação 2, devido ao já referido reduzido tamanho das unidades, não é perceptível o crescimento dos pescoços, no entanto, é notório o aumento de tamanho dos aglomerados.

Na análise térmica verificou-se uma perda significativa de massa entre os 350°C e os 450°C, associada à degradação do polímero na amostra. Essa perda foi mais sentida nas amostras com duplicação da quantidade de iniciador, A1\_BA20\_I6 com perda de 16.4% e A2\_BA20\_I6 com perda de 7.7%.

No que concerne à condutividade térmica, esta apresenta valores na ordem dos  $0.055 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , para a formulação 1, e  $0.040 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para a formulação 2. É de salientar que os valores são tanto mais elevados quanto maior é a quantidade de polímero introduzido na estrutura, no entanto, no geral essa variação não é muito significativa (max. 10 %). Quando se duplica a quantidade de iniciador, os valores apresentam um aumento mais significativo, atingindo-se  $0.061 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para a formulação 1 e  $0.056 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para a formulação 2.

Relativamente à caracterização mecânica, mais especificamente ao teste de compressão, é possível concluir que, de um modo geral, a melhoria da resistência mecânica dos aerogéis híbridos é conseguida. No entanto, só acontece com o sacrifício de parte da flexibilidade das amostras, visto que o valor do módulo de *Young* para a amostra sem reforço é muito inferior às restantes, o que revela uma maior elasticidade.

Apesar da inconsistência revelada nos valores do teste de compressão, devido tanto à heterogeneidade das amostras como da sensibilidade do teste em si, obtiveram-se valores de deformação até à fractura para algumas amostras de 30% para a formulação 1 e 60% para a formulação 2. Uma maior resistência à compressão (tensão máxima) foi conseguida para a formulação 1, cerca de 3 vezes superior à amostra sem reforço, para as amostras A1\_BA20\_I3 e A1\_BA30\_I3. Na formulação 2, a incorporação do polímero não melhorou a resistência à compressão e ainda diminui a flexibilidade das amostras. Pela comparação entre as duas formulações tendo em conta os vários parâmetros analisados, a melhoria da resistência mecânica é mais evidente na formulação 1.



## 6 PRESPECTIVAS FUTURAS

As inúmeras possibilidades relacionadas com os aerogéis híbridos despertam um elevado interesse por parte da comunidade científica. Ainda é longo o caminho que visa combater as desvantagens que predominam, de forma a alargar o leque de aplicações e baixar o preço das já existentes. No entanto, os esforços continuam no sentido de se colmatarem todos os inconvenientes.

A flexibilidade e resistência mecânica dos aerogéis são das propriedades mais almejadas, pois o comportamento mecânico destes materiais ainda é considerado o seu ponto fraco. Este pode ser melhorado pelo recurso a diferentes precursores, como por exemplo o BTMSH, que promove ligações covalentes na rede de sílica através do grupo hexilo. A melhoria das propriedades mecânicas também poderá passar pela incorporação, embora em pequenas percentagens, de fibras na rede de sílica (Meador, 2011).

Contudo, a via mais promissora para alcançar tal objectivo passa pela formulação de aerogéis com estrutura orgânica-inorgânica. No caso deste trabalho, a incorporação do composto orgânico (monómero) na solução inicial de precursores (estratégia *one-pote*), poderia aumentar o número de ligações entre o polímero e o grupo vinil, permitindo um maior reforço na estrutura. Todavia, este tipo de síntese na presença do precursor MTMS apresenta um acréscimo no tempo de reacção, dada a sua baixa reactividade.

No entanto, a síntese de materiais híbridos apresenta alguns problemas. A dificuldade de obter materiais dispersos homogeneamente e que possuam as propriedades mecânicas desejadas, representa agora o maior desafio desta área. O objectivo poderá ser conseguido pela intensificação das interacções de grupos orgânicos-inorgânicos através da formação de ligações de hidrogénio ou covalentes, pela mistura de vários polímeros ou pela escolha do precursor de sílica (Mammeri *et al.*, 2005).

Os aerogéis híbridos à base de sílica é uma área em constante evolução e as perspectivas apresentadas, são apenas uma parte das muitas hipóteses que visam o reforço mecânico dos aerogéis.



## BIBLIOGRAFIA

- Allen, T., *Particle Size Measurement - Surface area and pore size determination*, Vol. 2, 5ª edição, Kluwer Academic Publishers, 1999.
- Al-Oweini, R., El-Rassy, H., (2008), "Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}^n\text{Si}(\text{OR}')_3$  precursors", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 909, pp. 140-145.
- Aravind, P., Niemeyer, P., Ratke, L., (2013), "Novel flexible aerogels derived from methyltrimethoxysilane / 3-(2,3-epoxypropoxy)propyltrimethoxysilane co-precursor", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 181, pp. 114-115.
- Becker, H., Berger, W., Domschke, G., Fanghanel, E., Faust, J., Fischer, M., Gewalt, F., Gluch, R., Mayer, R., Muller, K., Pavel, D., Schmidt, H., Schollberg, K., Seiler, K., Zeppenfeld, G., *Organikum – Química Orgânica Experimental*, 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 1997.
- Bracco, G., Holst, B., *Surface Science Techniques*, Springer-Verlag, Vol. 51, pp. 3-34, 2013.
- Brinker, C., Keefer, K., Schaefer, D., Assink, R., Kay, B., Ashley, C., (1984), "Sol-gel transition in simple silicates", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 63, pp. 45-49.
- Brinker, C., Scherer, G., *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1ª edição, Academic Press, pp. 357-405, 1990.
- Cai, J., Lucas, S., Wang, L., Cao, Y., (2012), "Insulation Properties of the Monolithic and Flexible Aerogels Prepared at Ambient Pressure", *Advanced Materials Research*, Vol. 391392, pp. 116-120.
- Callister, W., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 5ª edição, John Wiley & Sons, pp. 147-196, 2001.
- Carraher, C., *Polymer Chemistry*, Vol. 16, 6ª edição, Marcel Dekker, pp. 290-330, 2003.
- Cheremisinoff, N., *Polymer characterization- laboratory techniques and analysis*, 1ª edição, Noyes Publications, pp. 1-16, 1996a.
- Cheremisinoff, N., *Polymer characterization- laboratory techniques and analysis*, 1ª edição, Noyes Publications, pp. 17-24, 1996b.

- Chern, C., *Principles and Applications of Emulsion Polymerization*, Vol.5, 2ª edição, John Wiley & Sons, pp. 223-245, 2008.
- Dorcheh, A, Abbasi, M., (2008), “Silica aerogel; synthesis, properties and characterization”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 199, pp. 10-26.
- Durães, L., Ochoa, M., Portugal, A., Duarte, N., Dias, J. P., Rocha, N., Hernandez, J., (2010), “Tailored Silica Based Xerogels and Aerogels for Insulation in Space Environments”, *Advances in Science and Technology*, Trans Tech Publications, Vol. 63, p.41-46.
- Durães, L., Oliveira, O., Benedini, L., Costa, B., Beja, A., Portugal, A., (2011), “Sol-gel synthesis of iron(III) oxyhydroxide nanostructured monoliths using  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{NH}_4\text{OH}$  ternary system”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 72, pp. 1-32.
- Estella, J., Echeverria, J., Laguna, M., Garrido, J., (2007), “Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels”, *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 102, pp. 274-282.
- Gurav, J., Jung, I., Park, H., Kang, E., Nadargi, D., (2010), “Silica Aerogel: Synthesis and Applications”, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2010, pp. 1-11.
- Han, D., Hah, H., Park, H., Koo, S., (2004), “Composite Silica Particles Using a Mixture of Organosilane Monomers” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 32, pp. 47-51.
- Harris, F., (1981), “Introduction to Polymer Chemistry”, *Journal of Chemical Education*, Vol. 58, pp. 837-843.
- Hrubesh, L., (1998), “Aerogel applications”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 225, pp. 335–342.
- Itagaki, A., Nakanishi, K., Hirao, K. (2003), "Phase separation in sol-gel system containing mixture of 3-and 4-functional alkoxysilanes", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 26, pp. 153–156.
- Jones, S., (2006), “Aerogel: space exploration applications”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 40, pp. 351–357.
- Khimich, N., (2004), “Synthesis of silica gels and organic-inorganic hybrids on their base”, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 30, pp. 430-442.

- Kickelbick, G., *Hybrid Materials, Synthesis, Characterization, and Applications*, Vol. 10, 1ª edição, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1-48, 2007.
- Klein, L., *Sol-Gel Technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes*, Noyes Publications, pp. 226-246, 1988.
- Lathe, S., Imai, H., Ganesan, V., Rao, A., (2010), “Ultrahydrophobic silica films by sol–gel process”, *Journal of Porous Materials*, pp. 565-571.
- Leventis, N., (2007), “Three dimensional core-shell superstructures: mechanically strong aerogels”, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 40, pp. 874–884.
- Maleki, H., Durães, L., Portugal, A., (2014), “An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 385, pp. 55–74.
- Mammeri, F., Bourhis, E., Rozesa, L., Sanchez, C., (2005), “Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 15, pp 3787–3811.
- Meador, M., “Improving Elastic Properties of Polymer-Reinforced Aerogels” in: Aegerter, M., Leventis, N., Koebel, M (Eds), *Aerogels Handbook*, 6ª edição, Springer, pp. 21-45, 2011.
- Mori, H., Saito, Y., Takahashi, E., Nakabayashi, K., Onumac. A., Morishima, M., (2013), “Synthesis of sulfonated organic–inorganic hybrids through the radical copolymerization of vinyl sulfonate esters and vinyl trialkoxysilanes”, *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 73, pp. 658–667.
- Nguyen, B., Meador, M., Tousley, M., Shonkwiler, B., McCorkle, L., Scheiman, D., Palczer, A., (2009), “Tailoring Elastic Properties of Silica Aerogels Cross-Linked with Polystyrene”, *ACS Applied Material & Interfaces*, Vol. 1, pp. 621-630.
- Novak, B., Auerbach, D., Verrier, C., (1994), “Low-density, mutually interpenetrating organic–inorganic composite materials via supercritically drying techniques”, *Chemistry of Materials*, Vol. 6, pp. 282-286.
- Pierre, A., “Hystory of Aerogels” in: Aegerter, M., Leventis, N., Koebel, M (Eds), *Aerogels Handbook*, 6ª edição, Springer, pp. 21-45, 2011.



- Pierre, A., Rigacci, A., “SiO<sub>2</sub> Aerogels” in: Aegerter, M., Leventis, N., Koebel, M (Eds), *Aerogels Handbook*, 6<sup>a</sup> edição, Springer, pp. 21-45, 2011.
- Rao, A. e Bhagat, S., (2004), “Synthesis and physical properties of TEOS based silica aerogels prepared by two step (acid–base) sol–gel process”, *Solid State Sciences*, Vol. 6, pp. 945-952.
- Rao, A., Bhagat, S., Hirashima, H., Pajonkc, G., (2006), “Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 300, pp. 279-285.
- Reimer, L., *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, 2<sup>a</sup> edição, Springer-Verlag, 2010.
- Simpson, R., Lee, R., Tillotson, T., Hrubesh, L., Swansiger, R., Fox, A., (2003), “Sol-Gel manufacturing Energetic Materrials”, *United States Patent*, US 6666935 B1, pp. 1-12.
- Stephan, K., Laesecke, A., (1985), “The Thermal Conductivity of Fluid Air” *The Journal of Physical Chemistry*, 14, pp. 227-234.
- Strom, R., Masmoudi, Y., Rigacci, A., Petermann, G., Gullberg, L., Chevalier, B., Einarsrud, M., (2007), “Strengthening and aging of wet silica gels for up-scaling of aerogel preparation”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 41, pp. 291-298.
- Suleiman, B., (2006), “Thermal Conductivity of Saturated Samples Using the Hot-Disk Technique”, in: *Proc. of the 4<sup>th</sup> WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Enviroment*, Elounda, Greece, pp. 140-145.
- Varino, C, *Síntese de aerogéis híbridos à base de sílica usando o precursor viniltrimetoxisilano*, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.
- Wade, L., *Organic Chemistry*, 5<sup>a</sup> edition, Pearson Education, pp. 513-562. 2013a.
- Wade, L., *Organic Chemistry*, 5<sup>a</sup> edition, Pearson Education, pp. 563-624, 2013b.
- Wu, G., Yu, Y., Chenga, X., Zhang, Y., (2011), “Preparation and surface modification mechanism of silica aerogels via ambient pressure drying”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 129, pp. 308– 314.

---

---

## **Anexos**

---

---



# ANEXO A – Indexação de picos/bandas de FTIR nos espectros obtidos

## A.1 Formulação 1

**Tabela A.1** - Vibrações características dos espectros de FTIR para a formulação 1 (um passo reaccional).

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )					Tipo de vibração	Unidade estrutural
A1_BA0_I0	A1_BA10_I3	A1_BA20_I3	A1_BA30_I3	A1_BA20_I6		
3439	3449	3439	3439	3439	OH e SiO–H	H–O–H...H <sub>2</sub> O e ≡SiO–H...H <sub>2</sub> O
3065	3065	3064	3065	3066	νC–H	=C–H
3027	3023	3024	3024	3024	νC–H	=C–H
2971	2968	2966	2962	2962	ν <sub>s</sub> C–H	CH <sub>3</sub>
2920	2929	2929	2933	2932	ν <sub>as</sub> C–H	–CH <sub>2</sub>
2873	2873	2875	2874	2874	ν <sub>as</sub> C–H	–CH <sub>3</sub>
2850	2855	2851	2850	2850	ν <sub>s</sub> C–H	–CH <sub>2</sub>
-	1737	1737	1736	1736	νC=O	C=O
-	1638	-	-	1632	δH-O-H	H-O-H
1605	1605	1605	1606	1605	ν <sub>β</sub> C=C	Si–CH=CH <sub>2</sub>
1465	1463	1465	1462	1466	δ <sub>as</sub> C–H	–CH <sub>3</sub>
1412	1412	1413	1414	1411	δC–H no plano	Si–CH=CH <sub>2</sub>
-	-	-	-	1385	δCH <sub>3</sub>	–CH <sub>3</sub>
1276	1275	1277	1276	1275	δ <sub>s</sub> C–H	Si–R
1130	1131	1110	1163	1161	ν <sub>as</sub> Si–O–Si	≡Si–O–Si≡
1035	1033	1027	1029	1036	ν <sub>as</sub> Si–O–Si	≡Si–O–Si≡
968	-	-	-	-	ν <sub>β</sub> Si–O	≡Si–O
922	922	923	927	927	ν <sub>β</sub> Si–O	Free Si–O <sup>•</sup>
834	834	831	835	835	νSi–C	Si–R
773	774	773	773	773	ν <sub>s</sub> Si–O	≡Si–O–Si Si≡
542	540	540	541	541	γH	Si–CH=CH <sub>2</sub>
438	438	435	429	433	δO–Si–O	–O–Si–O–

ν-vibração de alongamento, ν<sub>s</sub>-vibração de alongamento simétrica, ν<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), ν<sub>β</sub>-vibração de deformação no plano, γ-vibração de deformação fora do plano.

## A.2 Formulação 2

Tabela A.2 - Vibrações características dos espectros de FTIR para a formulação 2 (dois passos reaccionais)

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )					Tipo de vibração	Unidade estrutural
A2_BA0_I0	A2_BA10_I3	A2_BA20_I3	A2_BA30_I3	A2_BA20_I6		
3331	3438	3440	3436	3439	OH and SiO-H	H-O-H...H <sub>2</sub> O e ≡SiO-H...H <sub>2</sub> O
3062	3063	3062	3062	3062	νC-H	=C-H
2972	2971	2970	2961	2970	ν <sub>s</sub> C-H	CH <sub>3</sub>
2920	2927	2920	2934	2919	ν <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>2</sub>
-	-	-	2873	2875	ν <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
2849	2851	2850	-	2850	ν <sub>s</sub> C-H	-CH <sub>2</sub>
-	1737	1737	1736	1738	νC=O	C=O
-	1633	-	-	-	δH-O-H	H-O-H
1603	1603	1603	1605	1604	ν <sub>β</sub> C=C	Si-CH=CH <sub>2</sub>
1456	1463	1467	1456	1468	δ <sub>as</sub> C-H	-CH <sub>3</sub>
1410	1410	1409	1407	1410	δC-H in plane	Si-CH=CH <sub>2</sub>
-	1384	-	1379	-	δCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
1273	1274	1273	1273	1274	δ <sub>s</sub> C-H	Si-R
1123	1130	1113	1161	1126	ν <sub>as</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
1031	1029	1024	1030	1028	ν <sub>as</sub> Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
923	916	922	902	923	ν <sub>β</sub> Si-O	≡Si-O
850	850	849	839	849	νSi-C	Si-R
773	771	777	772	772	ν <sub>s</sub> Si-O	≡Si-O-Si Si≡
548	550	553	552	556	γH	Si-CH=CH <sub>2</sub>
422	425	429	430	421	δ O-Si-O	-O-Si-O-

ν-vibração de alongamento, ν<sub>s</sub>-vibração de alongamento simétrica, ν<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), ν<sub>β</sub>-vibração de deformação no plano, γ-vibração de deformação fora do plano.

# ANEXO B – Gráficos resultantes das técnicas Cromatografia de Exclusão de Tamanhos e de Ressonância Magnética Nuclear

## B.1 Cromatografia de Exclusão de Tamanhos

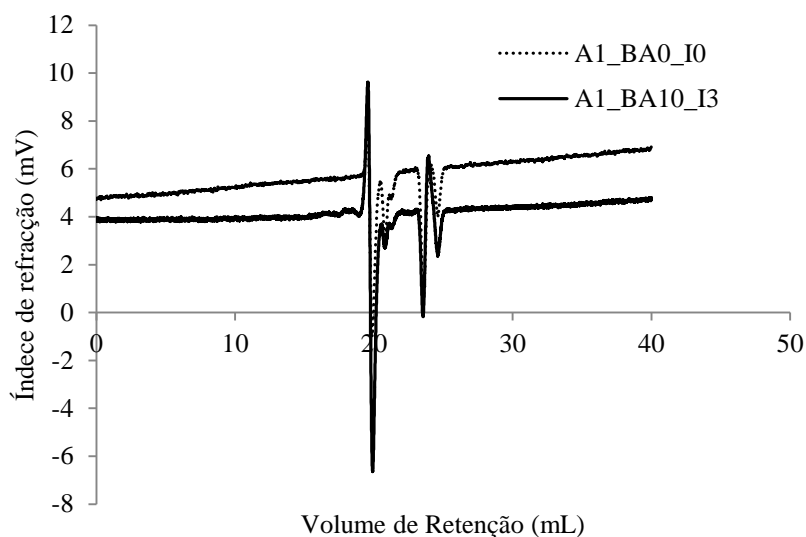


Figura B.1 - Gráfico de SEC para a amostra A1\_BA0\_I0 e A1\_BA10\_I3.

## B.2 Ressonância Magnética Nuclear

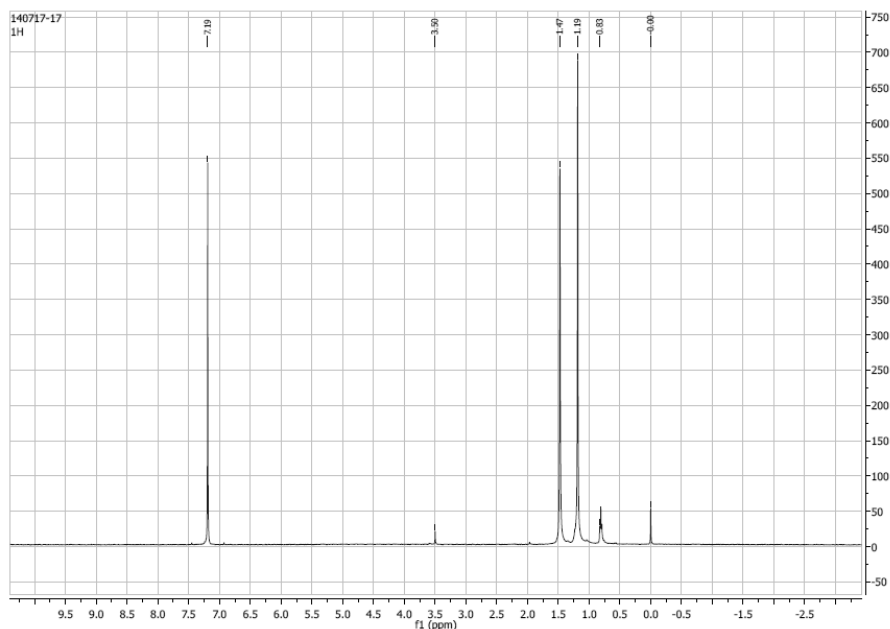
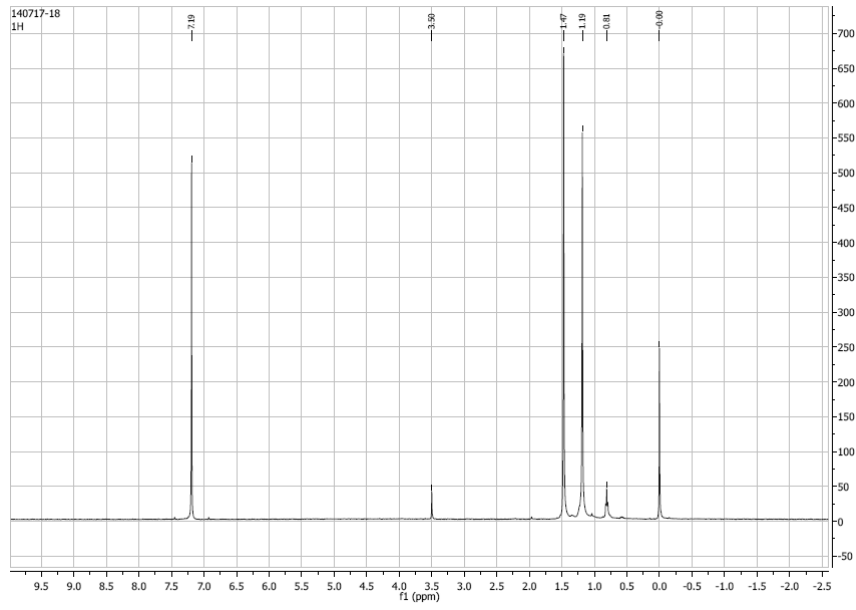


Figura B.2.- Gráfico resultante da cromatografia de exclusão de tamanho para a amostra A1\_BA0\_I0.



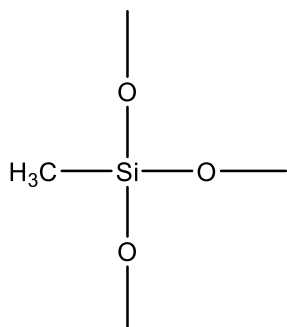
**Figura B.3** - Gráfico resultante da cromatografia de exclusão de tamanho para a amostra A1\_BA10\_I3.

# ANEXO C – Cálculos referentes às percentagens mássicas teóricas dos elementos Si, C, H, e O nas unidades estruturais à base de sílica

## C.1 Formulação 1

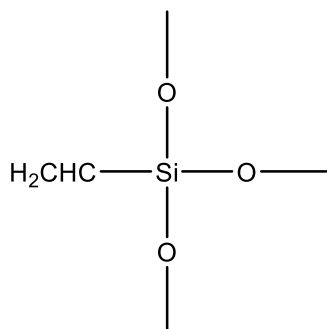
### C.1.1 Hipótese de condensação completa

1 unidade de MTMS



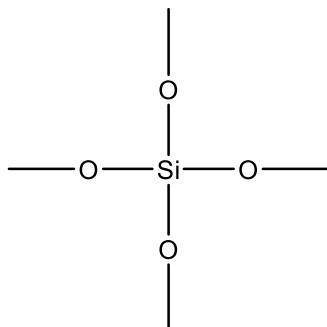
Composto	Si	C	H	O (partilhado)
Razão de base molar	1	1	3	1.5

1 unidade de VTMS



Composto	Si	C	H	O (partilhado)
Razão de base molar	1	2	3	1.5

1 unidade de TMOS



Composto	Si	C	H	O (partilhado)
Razão de base molar	1	0	0	2



Pela percentagem molar dos precursores na formulação 1, *i.e.* 50%MTMS, 30%VTMS, 20% TMOS, tem-se:

$$\text{Si: } (0.50 \times 1) + (0.30 \times 1) \times (0.20 \times 1) = 1$$

$$\text{C: } (0.50 \times 1) + (0.30 \times 2) \times (0.20 \times 0) = 1.1$$

$$\text{H: } (0.50 \times 3) + (0.30 \times 3) \times (0.20 \times 0) = 2.4$$

$$\text{O: } (0.50 \times 1.5) + (0.30 \times 1.5) \times (0.20 \times 2) = 1.6$$

Massa de uma mole de unidade estrutural média:

$$wt: (1 \times 28.09) + (1.1 \times 12.01) + (2.4 \times 1.00) + (1.6 \times 15.99) = 69.29 \text{ g/mol}$$

Cálculo das percentagens mássicas dos elementos no material sem reforço polimérico:

$$\%Si = \frac{1 \times 28.09}{69.29} \times 100 = 40.5\%$$

$$\%C = \frac{1.1 \times 12.01}{69.29} \times 100 = 19.1\%$$

$$\%H = \frac{2.4 \times 1.00}{69.29} \times 100 = 3.5\%$$

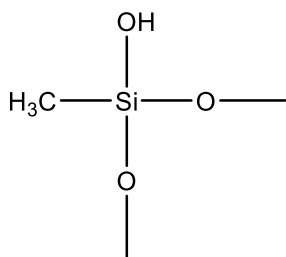
$$\%O = \frac{1.6 \times 15.99}{69.29} \times 100 = 36.9\%$$

Razão de base mássica (em percentagem) obtida:

$$40.5\text{Si} : 19.1 \text{ C} : 3.5 \text{ H} : 36.9 \text{ O}$$

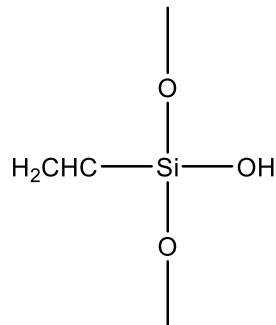
**C.1.2 Hipótese de condensação incompleta** (não condensação de um grupo OH por monómero)

1 unidade de MTMS



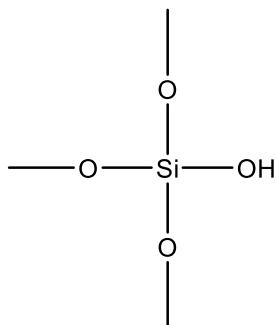
Composto	Si	C	H	O (partilhado e não partilhado)
Razão de base molar	1	1	4	2

1 unidade de VTMS



Composto	Si	C	H	O (partilhado e não partilhado)
Razão de base molar	1	2	4	2

1 unidade de TMOS



Composto	Si	C	H	O (partilhado e não partilhado)
Razão de base molar	1	0	1	2.5

Pela percentagem molar dos precursores na formulação 1, *i.e.* 50%MTMS, 30%VTMS, 20% TMOS, tem-se:

$$\text{Si: } (0.50 \times 1) + (0.30 \times 1) \times (0.20 \times 1) = 1$$

$$\text{C: } (0.50 \times 1) + (0.30 \times 2) \times (0.20 \times 0) = 1.1$$

$$\text{H: } (0.50 \times 4) + (0.30 \times 4) \times (0.20 \times 1) = 3.4$$

$$\text{O: } (0.50 \times 2) + (0.30 \times 2) \times (0.20 \times 2.5) = 2.1$$

Massa de uma mole de unidade estrutural média:

$$\text{wt: } (1 \times 28.09) + (1.1 \times 12.01) + (3.4 \times 1.00) + (2.1 \times 15.99) = 78.28 \text{ g/mol}$$

Cálculo das percentagens mássicas dos elementos no material sem reforço polimérico:

$$\%Si = \frac{1 \times 28.09}{78.28} \times 100 = 35.9\%$$

$$\%C = \frac{1.1 \times 12.01}{78.28} \times 100 = 16.9\%$$

$$\%H = \frac{3.4 \times 1.00}{78.28} \times 100 = 4.3\%$$

$$\%O = \frac{2.1 \times 15.99}{78.28} \times 100 = 42.9\%$$

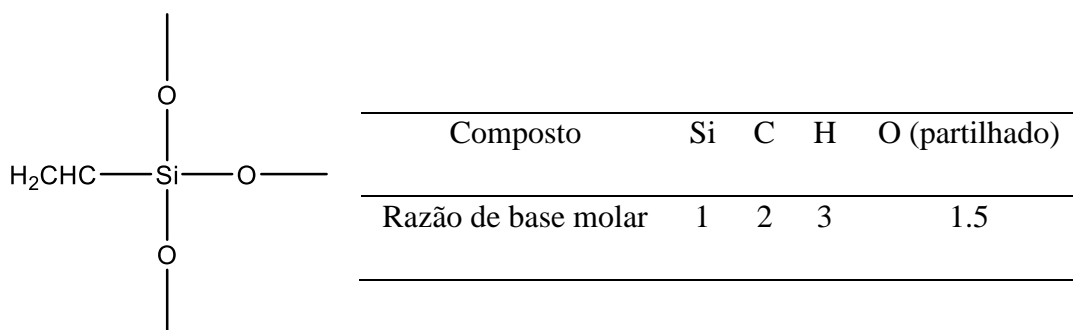
Razão de base mássica (em percentagem) obtida:

35.9 Si : 16.9 C : 4.3 H : 42.9 O

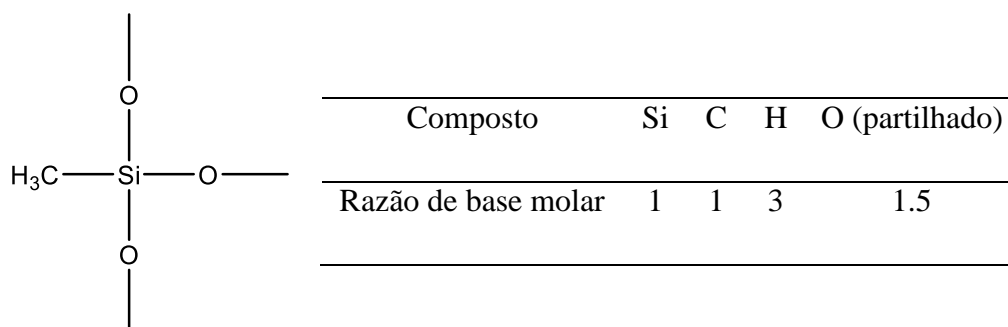
## C.2 Formulação 2

### C.2.1 Hipótese de condensação completa

1 unidade de VTMS



1 unidade de MTMS



Pela percentagem molar dos precursores na formulação 2, *i.e.* 15.7%VTMS e 84.3%VTMS, tem-se:

$$\text{Si: } (0.157 \times 1) + (0.843 \times 1) = 1$$

$$\text{C: } (0.157 \times 2) + (0.843 \times 1) = 1.16$$

$$\text{H: } (0.157 \times 3) + (0.843 \times 3) = 3$$

$$\text{O: } (0.157 \times 1.5) + (0.843 \times 1.5) = 1.5$$

Massa de uma mole de unidade estrutural média:

$$wt: (1 \times 28.09) + (1.16 \times 12.01) + (3 \times 1.00) + (1.5 \times 15.99) = 69.01 \text{ g/mol}$$

Cálculo das percentagens mássicas dos elementos no material sem reforço polimérico:

$$\% \text{Si} = \frac{1 \times 28.09}{69.01} \times 100 = 40.7\%$$

$$\% \text{C} = \frac{1.16 \times 12.01}{69.01} \times 100 = 20.2\%$$

$$\% \text{H} = \frac{3 \times 1.00}{69.01} \times 100 = 4.3\%$$

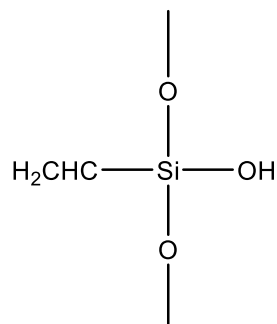
$$\% \text{O} = \frac{1.5 \times 15.99}{69.01} \times 100 = 34.8\%$$

Razão de base mássica (em percentagem) obtida:

$$40.6\text{Si} : 20.2 \text{ C} : 4.3 \text{ H} : 34.8 \text{ O}$$

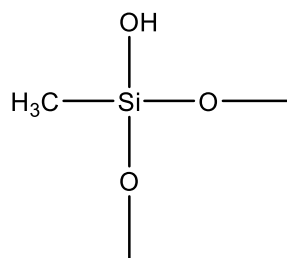
**C.2.2 Hipótese de condensação incompleta** (não condensação de um grupo OH por monómero)

1 unidade de VTMS



Composto	Si	C	H	O (partilhado e não partilhado)
Razão de base molar	1	2	4	2

1 unidade de MTMS



Composto	Si	C	H	O (partilhado e não partilhado)
Razão de base molar	1	1	4	2

Pela percentagem molar dos precursores na formulação 2, *i.e.* 15.7% VTMS e 84.3% VTMS, tem-se:

$$\text{Si: } (0.157 \times 1) + (0.843 \times 1) = 1$$

$$\text{C: } (0.157 \times 2) + (0.843 \times 1) = 1.16$$

$$\text{H: } (0.157 \times 4) + (0.843 \times 4) = 4$$

$$\text{O: } (0.157 \times 2) + (0.843 \times 2) = 2$$

Massa de uma mole de unidade estrutural média:

$$\text{wt: } (1 \times 28.09) + (1.16 \times 12.01) + (4 \times 1.00) + (2 \times 15.99) = 78.00 \text{ g/mol}$$

Cálculo das percentagens mássicas dos elementos no material sem reforço polimérico:

$$\%Si = \frac{1 \times 28.09}{78.00} \times 100 = 36.0\%$$

$$\%C = \frac{1.16 \times 12.01}{78.00} \times 100 = 17.9\%$$

$$\%H = \frac{4 \times 1.00}{78.00} \times 100 = 5.1\%$$

$$\%O = \frac{2 \times 15.99}{78.00} \times 100 = 41.0\%$$

Razão de base mássica (em percentagem) obtida:

36.0 Si : 17.9 C : 5.1 H : 41 O



## ANEXO D – Tratamento dos dados do teste de compressão




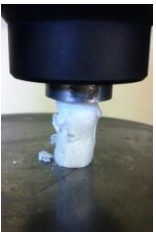

A partir dos dados numéricos obtidos no teste de compressão foi possível construir os diagramas de tensão-deformação, para assim se proceder ao cálculo do módulo de *Young*.

Para a determinação do módulo de *Young* adaptou-se a gama a considerar de forma a otimizar o coeficiente de correlação ao ajuste linear. A determinação da gama foi escolhida de forma a minimizar o efeito dos ajustes que ocorreram na zona de contacto, na fase inicial do ensaio, e evitar o início de curvatura das curvas obtidas.

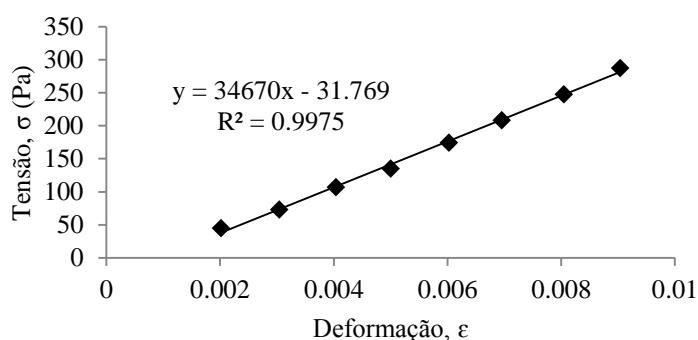
### D.1 Formulação 1

#### D.1.1 Imagens do teste de compressão para as várias amostras

**Tabela D.1** – Imagens do teste de compressão das várias amostras, da formulação 1, quando submetidas à força máxima.

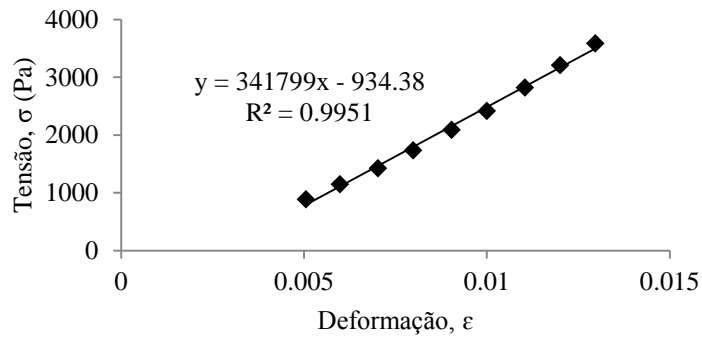
Amostras	A1_BA0_I0	A1_BA10_I3	A1_BA20_I3	A1_BA30_I3	A1_BA20_I6
Fotografia					

#### D.1.2 Cálculo do módulo de *Young*

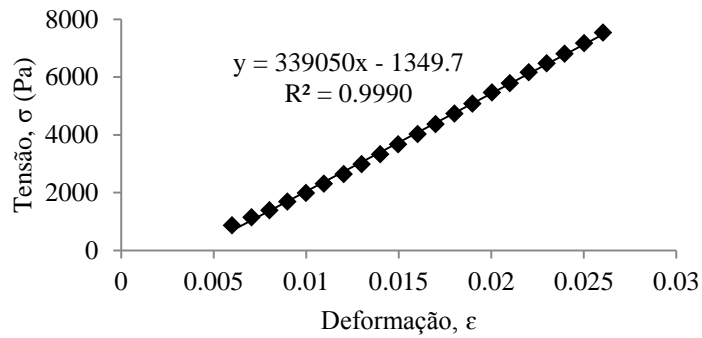


**Figura D.1** – Representação gráfica do cálculo do módulo de *Young* para a amostra A1\_BA0\_I0.

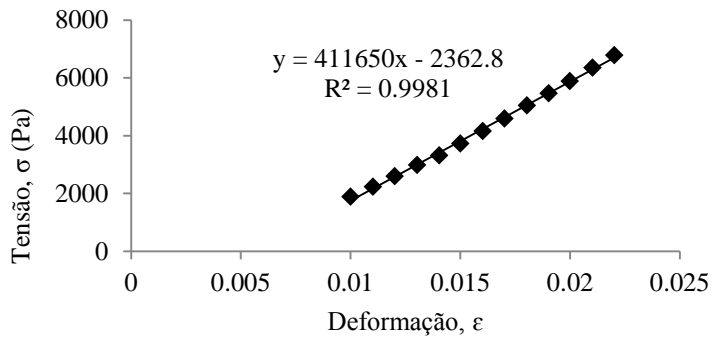




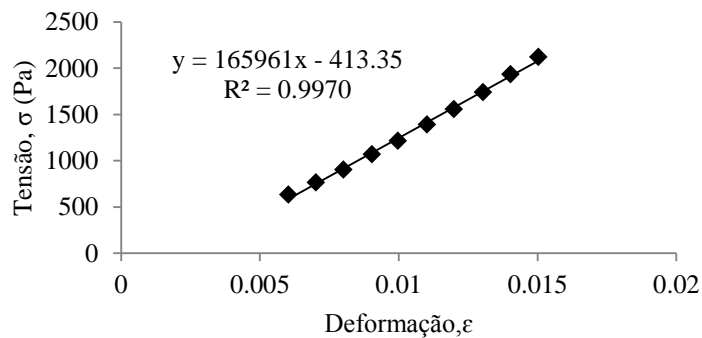
**Figura D.2** – Representação gráfica do cálculo do módulo de *Young* para a amostra A1\_BA10\_I3.



**Figura D.3** – Representação gráfica do cálculo do módulo de *Young* para a amostra A1\_BA20\_I3.



**Figura D.4** – Representação gráfica do cálculo do módulo de *Young* para a amostra A1\_BA30\_I3.


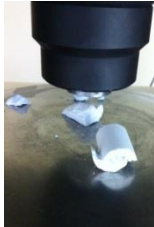
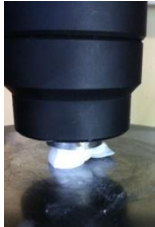

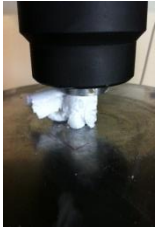


**Figura D.5** – Representação gráfica do cálculo do módulo de *Young* para a amostra A1\_BA20\_I6.

## D.2 Formulação 2

### D.2.1 Imagens do teste de compressão para as várias amostras

Tabela D.2 – Imagens do teste de compressão das várias amostras, da formulação 2, quando submetidas à força máxima.

Amostras	A2_BA0_I0	A2_BA10_I3	A2_BA20_I3	A2_BA30_I3	A2_BA20_I6
Fotografia					

### D.2.2 Cálculo do módulo de *Young*

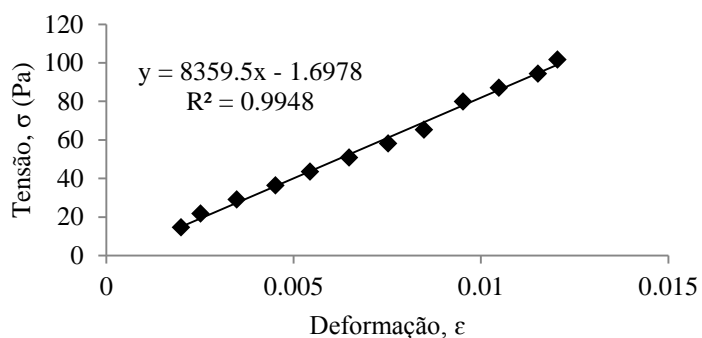


Figura D.6 – Representação gráfica do cálculo do módulo de *Young* para a amostra A2\_BA0\_I0.

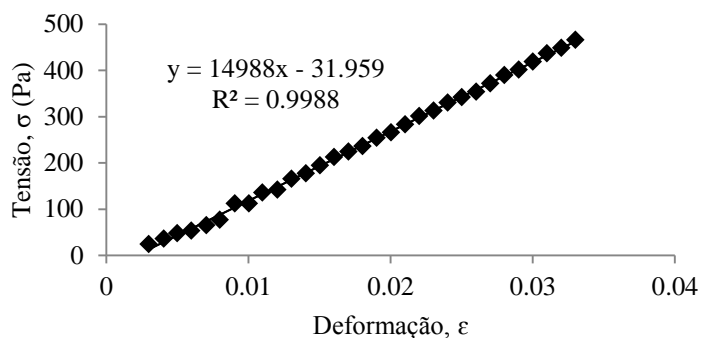
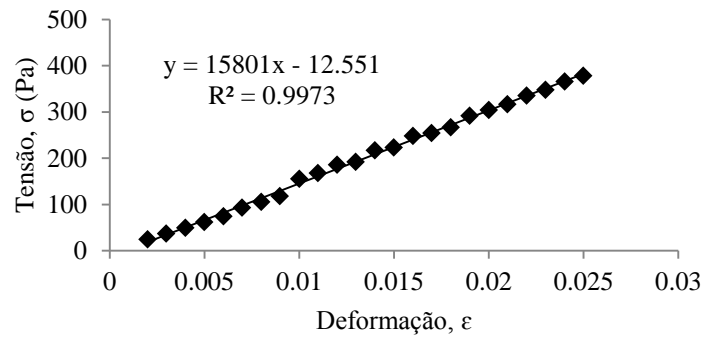
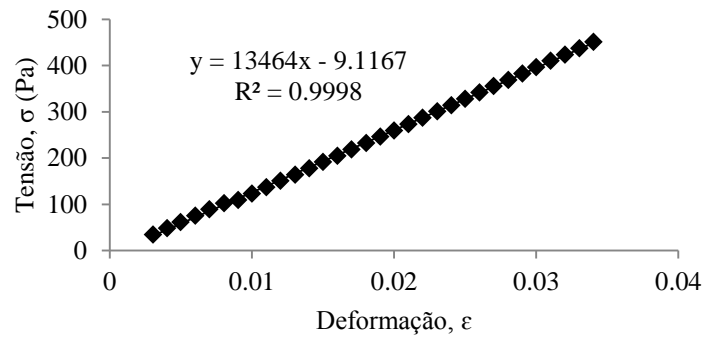


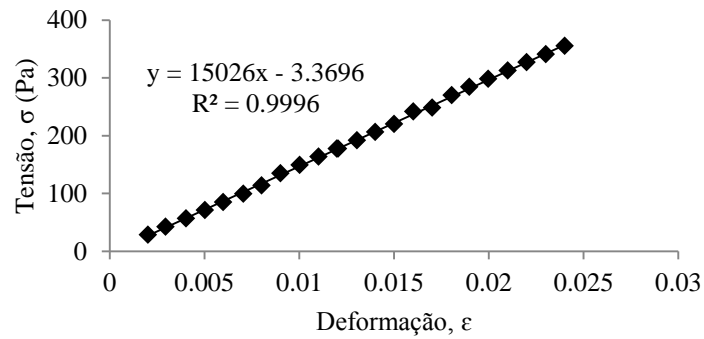
Figura D.7 – Representação gráfica do cálculo do módulo de *Young* para a amostra A2\_BA10\_I3.



**Figura D.8** – Representação gráfica do cálculo do módulo de *Young* para a amostra A2\_BA20\_I3.



**Figura D.9** – Representação gráfica do cálculo do módulo de *Young* para a amostra A2\_BA30\_I3.



**Figura D.10** – Representação gráfica do cálculo do módulo de *Young* para a amostra A2\_BA20\_I6.

# ANEXO E – Tratamento de resultados da análise térmica

## E.1 Cálculos referentes à aferição das moles de vinil e monómero.

Tabela E.1 – Massas de amostra usadas na análise térmica e quantidades de polímeros estimadas po essa analise.

Amostra	Fracção de polímero na amostra	Massa amostra (mg)
<b>Formulação 1</b>		
A1_BA10_I3	0.0606	10.758
A1_BA20_I3	0.0496	8.554 mg
A1_BA30_I3	0.0575	11.615 mg
A1_BA20_I6	0.1639	11.491 mg
<b>Formulação 2</b>		
A2_BA10_I3	0.022	7.050 mg
A2_BA20_I3	0.015	5.284 mg
A2_BA30_I3	0.0193	6.368 mg
A2_BA20_I6	0.0774	7.817 mg

### E.1.1 Moles de vinil

O cálculo dos moles de vinil foi executado da seguinte forma:

$$\text{massa amostra} \times (1 - \text{Fracção de polímero na amostra}) = \text{massa da rede inorgânica}$$

Sabendo que a massa de uma mole de unidade estrutural média, para a hipótese de condensação completa, calculada anteriormente, é de 69.29 g/mol para a formulação 1 e de 69.01 g/mol para a formulação 2, tem-se:

$$\text{Moles da rede de silica} = \frac{\text{massa da rede inorgânica}}{\text{Massa de uma mole de unidade estrutural média}}$$

Sabendo que para a formulação 1 se utiliza 30% de VTMS e para a formulação 2 se utiliza 15.7% de VTMS, vem:

$$\text{Moles de vinil} = \text{moles da rede de silica} \times \text{fracção molar de VTMS}$$

### E.1.2 Moles de monómeros

Para este cálculo recorreu-se à seguinte fórmula:

$$\text{massa da amostra} \times \text{Fracção de polímero na amostra} = \text{massa de polímero}$$

Sabendo que a massa molar de uma unidade de repetição, ou seja, do monómero é de 128.17 g/mol, calculam-se as moles de monómero da seguinte forma:

$$\frac{\text{Massa de polímero}}{M (\text{monómero})} = \text{moles de monómero}$$