

João Pedro Caria Vareda

INCORPORAÇÃO DE POLÍMEROS INTELIGENTES EM AEROGÉIS À BASE DE SÍLICA

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

Julho 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia da Capa: Imagem de SEM do aerogel constituído por 40% MTMS/40% VTMS/20% TMOS com incorporação de PDMAEMA em *one-pot* e uma razão DMAEMA/VTMS de 2:1 (ampliação 1500x).

João Pedro Caria Vareda

INCORPORAÇÃO DE POLÍMEROS INTELIGENTES EM AEROGÉIS À BASE DE SÍLICA

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

Supervisores:

Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães
Doutora Ana Clotilde Amaral Loureiro da Fonseca

Instituições:

CIEPQPF - Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

CEMUC - Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

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 Fatores de Competitividade (POFC) no âmbito do QREN, enquadrado no projeto PTDC/EQU-EPR/099998/2008 — GelSpace—Silica Based Aerogels for Insulation of Spatial Devices, desenvolvido pelo consórcio Universidade de Coimbra/Active Space Technologies.



Coimbra
2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Agradecimentos

Esta dissertação marca o término de uma, das que espero que sejam muitas, etapa da minha vida. Este é o meu agradecimento a todos aqueles que me acompanharam.

Agradeço à Professora Doutora Luísa Durães pelo incansável apoio e por todos os ensinamentos transmitidos.

À Doutora Ana Fonseca pela disponibilidade, ajuda prestada e pelos conhecimentos partilhados.

À Engenheira Telma Matias, não só pelo acompanhamento e apoio permanentes mas também pela amizade criada.

Aos meus amigos, em especial, à Andreia Amador, Diana Bregieiro, Cristiana Sousa, João Seiça, Adriana Carecho, Pedro Santos, Sara Costa, Marisa Vieira, Maria Motta, Ana Roque, Diana Valverde e Inês Fernandes por me acompanharem no dia-a-dia e darem-me motivação e apoio nos momentos mais difíceis.

Finalmente, agradeço à minha mãe e aos meus avós pelo incondicional apoio, força e compreensão que sempre me proporcionaram.

Resumo

A presente dissertação teve como objetivo a síntese de aerogéis à base de sílica flexíveis e com propriedades mecânicas melhoradas para aplicação na área aeroespacial. As propriedades chave para esta aplicação são reduzidas massa volúmica e condutividade térmica e não fragmentação. Assim sendo, os aerogéis são reforçados mecanicamente com uma fase polimérica que visa melhorar estas propriedades. A fase inorgânica é constituída por metiltrimetoxissilano (MTMS), viniltrimetoxissilano (VTMS) e tetrametilortossilicato (TMOS) enquanto que na fase orgânica é testada a incorporação de poli(etilenoglicol) diacrilato (PEG-DA) e de poli(2-(dimetilamino)etil metacrilato) (PDMAEMA). O PDMAEMA foi selecionado por responder à temperatura e pH, pretendendo-se avaliar até que ponto a incorporação deste polímero na rede dos aerogéis permite obter híbridos multifuncionais.

A preparação dos materiais híbridos é realizada por duas vias distintas, metodologia de imersão ou por *one-pot*, servindo o presente trabalho como forma de comparação entre estas. Para além disso, foi também otimizada a formulação de precursores de sílica e são testadas quantidades diferentes de monómero/macrómero adicionado.

Os monólitos foram alvo de caracterização física, química, mecânica e térmica com a finalidade de avaliar se estes cumprem os requisitos necessários para a aplicação proposta, comparar as metodologias utilizadas e relacionar as propriedades finais com a quantidade de polímero incorporado.

Conclui-se que a metodologia de imersão gera materiais heterogéneos e cujas propriedades chave nem sempre são melhoradas, contrariamente à metodologia *one-pot*. Em *one-pot* a incorporação de PDMAEMA gerou monólitos mais leves ($\rho \sim 128 \text{ kg.m}^{-3}$), mais isolantes ($k \sim 0.052 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e mais flexíveis ($E = 69 \text{ kPa}$) que os obtidos com PEG-DA ($\rho = 133 \text{ kg.m}^{-3}$; $k = 0.061 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $E = 98 \text{ kPa}$). A análise de DMTA revelou que a incorporação de PEG-DA torna a estrutura do aerogel mais flexível e melhora a capacidade de dissipação de energia do monólito, comparativamente ao gel sem reforço.

A análise de FTIR revelou que a reação com os grupos vinilo não foi completa e, esta técnica conjuntamente com a análise térmica, revelaram incorporação de polímero em todos os aerogéis híbridos, com crescente quantidade de polímero incorporado com o aumento da quantidade deste adicionada ao sistema. Os monómeros adicionados interferem com a gelificação, sendo responsáveis por partículas secundárias de menores dimensões e com uma distribuição de tamanhos mais fina.

Conclui-se assim que a metodologia *one-pot* é a mais expedita e que gera monólitos com melhores resultados para a aplicação pretendida. Apesar de ambos os polímeros conseguirem melhorar significativamente algumas das propriedades pretendidas, foi a incorporação de PDMAEMA que gerou mais melhorias nas propriedades chave. O aerogel híbrido constituído por 40% VTMS, 40% MTMS, 20% TMOS e com razão de DMAEMA: VTMS de 2:1 em *one-pot* é o que mais se aproxima dos requisitos necessários para a aplicação na área aeroespacial, de todas as amostras estudadas neste trabalho.

Abstract

This work aims the development of flexible polymer reinforced silica based aerogels that can be used for spatial applications. Low density, thermal conductivity and non-fragmentation are considered key properties in this application. In order to achieve this characteristics, mechanical reinforcement of the aerogel was performed by grafting a polymer onto the silica network. The silica skeleton is obtained with a mixture of vinyltrimethoxysilane (VTMS), trimethoxymethylsilane (MTMS) and tetramethyl orthosilicate (TMOS) while the polymer phase is either polyethylene glycol diacrylate (PEG-DA) or poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA). PDMAEMA was selected because of its temperature and pH responsive nature.

In order to compare methodologies, two different approaches for the synthesis of the hybrid materials were used, namely gel soaking and one-pot synthesis. Prior to hybridization, the mixture of silica based precursors was optimized. The influence of the amount of polymer added to the system on the aerogel properties was also studied.

The aerogels were subjected to physical, chemical, mechanical and thermal characterization whose main purpose is to evaluate how close these materials come to meeting the requirements needed for their application. It is also intended to compare the different synthesis approaches and to associate the final properties with the amount of polymer used.

Gel soaking creates heterogeneous materials and doesn't necessarily improve the monolith's properties. In the case of one-pot samples, the addition of PDMAEMA generated lighter ($\rho \sim 128 \text{ kg.m}^{-3}$), more flexible ($E = 69 \text{ kPa}$) aerogels that feature better insulating properties ($k \sim 0.052 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) than the ones obtained by the addition of PEG-DA ($\rho = 133 \text{ kg.m}^{-3}$; $k = 0.061 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $E = 98 \text{ kPa}$). DMTA analysis shows that improved damping characteristics and flexibility are obtained with the reinforcement of the silica gel by PEG-DA.

The FTIR analysis showed that not all vinyl groups react with the polymer. Both FTIR and TGA revealed that all reinforced monoliths contain polymer in its structure. For this monoliths, the more polymer added to the system, the more polymer exists in the aerogel. The monomers in one-pot synthesis alter the silica precursor's gelification leading to smaller particles with a more narrow size distribution.

The study showed that one-pot synthesis is quicker and capable of creating monolithic silica based aerogels that better suit their proposed application. In spite of both polymers being able to

improve the aerogels properties, it's the addition of DMAEMA to the system that most improves them (especially the key properties). In summary, the aerogel made of 40% VTMS, 40% MTMS, 20% TMOS and a DMEMA to VTMS molar ratio of 2:1, using a one-pot approach, is considered to be the one that comes closer to meeting the required needs for spatial applications.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas	xi
Acrónimos	xiii
Nomenclatura.....	xv
1. Introdução	1
1.1. Objetivo.....	1
1.2. Motivações para o Desenvolvimento do Trabalho.....	1
1.3. Organização da Dissertação	3
2. Síntese de Aerogéis Híbridos à Base de Sílica – Fundamentos	5
2.1. Aerogéis e Aerogéis de Sílica.....	5
2.2. Propriedades e Aplicações dos Aerogéis de Sílica.....	5
2.3. Materiais Híbridos.....	7
2.4. Polímeros Inteligentes	8
2.5. Preparação de Aerogéis de Sílica Híbridos.....	11
2.5.1. Tecnologia Sol-Gel – Formação da Estrutura de Sílica	11
2.5.2. Polimerização – Casos de Estudo do DMAEMA E do PEG-DA	16
2.6. Estado da Arte.....	23
3. Parte Experimental.....	27
3.1. Materiais.....	27
3.2. Síntese do Esqueleto de Sílica (Procedimento A)	27
3.3. Incorporação de Polímero por Difusão (Procedimento B)	28
3.4. Síntese One-pot (Procedimento C)	29
3.5. Secagem Supercrítica do Gel (Procedimento D).....	30
3.6. Secagem do Gel à Pressão Ambiente (Procedimento E)	30
3.7. Sumário dos Géis Sintetizados.....	30
3.8. Caracterização dos Géis Híbridos	32
3.8.1. Indicadores de Desempenho dos Aerogéis.....	32
3.8.2. Estudo da Estrutura Química dos Aerogéis	34
3.8.3. Caracterização Termomecânica dos Aerogéis	37

3.8.4. Observação da Microestrutura dos Aerogéis	39
4. Resultados Obtidos e Discussão	41
4.1. Observações Laboratoriais.....	41
4.2. Indicadores de Desempenho dos Aerogéis.....	43
4.3. Estudo da Estrutura Química dos Aerogéis.....	45
4.3.1. FTIR.....	45
4.3.2. Ângulo de Contacto.....	50
4.3.3. RMN	51
4.4. Caracterização Termomecânica dos Aerogéis.....	52
4.4.1. Análise Térmica	52
4.4.2. Teste de Compressão.....	58
4.4.3. DMTA	61
4.5. Observação da Microestrutura dos Aerogéis	65
4.5.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	65
5. Conclusões e Perspetivas Futuras	71
Bibliografia.....	75
ANEXO A.....	81
ANEXO B.....	83
ANEXO C.....	85

Índice de Figuras

Figura 2.1- Representação esquemática da estrutura de polímeros ligados covalentemente.	8
Figura 2.2- Representação das diferentes formas físicas de polímeros enxertados à superfície (surface grafted responsive polymers). De acordo com o estímulo aplicado estes podem apresentar uma forma mais distendida (à esquerda) ou mais enovelada (à direita). (Adaptado de Bajpai et al., 2011).	9
Figura 2.3 – Representação esquemática da rede do gel. Caso típico da estrutura usada no presente trabalho.	13
Figura 2.4 – Nanoestrutura da sílica mesoporosa. (Adaptado de Zhang et al., 2004)	13
Figura 2.5- Velocidade relativa dos fenómenos de espessamento dos pescoços e Ostwald Ripening ao longo do período de envelhecimento.	14
Figura 3.1- Géis após envelhecimento de 48 h.	28
Figura 3.2- Montagem utilizada no tratamento térmico dos géis: placa de aquecimento, banho de óleo térmico, géis imersos em THF e condensador.	29
Figura 3.3- Representação esquemática do ângulo de contacto.	35
Figura 4.1 – Espectros de FTIR dos vários aerogéis à base de sílica não reforçados. (v-vibração de alongamento, vs-vibração de alongamento simétrica, vas-vibração de alongamento assimétrica, δ - vibração de deformação, δ_s -vibração de deformação simétrica (torção), δ_{as} -vibração de deformação assimétrica (torção), v_β - vibração de deformação no plano, γ -vibração de deformação fora do plano).	46
Figura 4.2 – Espectros de FTIR dos aerogéis derivados da formulação 2, sem reforço e com reforço com PEG-DA. (v-vibração de alongamento, vs-vibração de alongamento simétrica, vas-vibração de alongamento assimétrica, δ - vibração de deformação, δ_s -vibração de deformação simétrica (torção), δ_{as} -vibração de deformação assimétrica (torção), v_β - vibração de deformação no plano, γ -vibração de deformação fora do plano).	47
Figura 4.3 – Espectros de FTIR dos aerogéis derivados da formulação 2, sem reforço e com reforço com DMAEMA. (v-vibração de alongamento, vs-vibração de alongamento simétrica, vas-vibração de alongamento assimétrica, δ - vibração de deformação, δ_s -vibração de deformação simétrica (torção), δ_{as} -vibração de deformação assimétrica (torção), v_β - vibração de deformação no plano, γ -vibração de deformação fora do plano).	48
Figura 4.4 – Espectro de 1H RMN da amostra JV_A2_PD_I_R10.	52
Figura 4.5 – Curvas de TGA para os aerogéis à base de sílica derivados da formulação 2, sem reforço e reforçados com PEG-DA.	53

Figura 4.6- Curvas de TGA para os aerogéis à base de sílica derivados da formulação 2, sem reforço e reforçados com PDMAEMA.....	54
Figura 4.7- Diagrama de tensão-deformação obtido no teste de compressão.	59
Figura 4.8 – Provetes de teste após o ensaio de compressão.	61
Figura 4.9 – Representação da tangente de delta dos polímeros utilizados com a temperatura a 1 Hz.....	62
Figura 4.10 – Representação do logaritmo do módulo elástico e da tangente de delta com a temperatura a 1 Hz para os monólitos sintetizados.....	63
Figura 4.11 – Imagens de microscopia eletrônica de varrimento, dos monólitos das formulações 1 e 2 com ampliações de 1500 e 5000x.....	65
Figura 4.12 – Imagens de microscopia eletrônica de varrimento, dos monólitos reforçados com PEG-DA com ampliações de 1500 e 5000x.	66
Figura 4.13 – Imagens de microscopia eletrônica de varrimento, dos monólitos reforçados com PDMAEMA com ampliações de 1500 e 5000x.....	67
Figura 4.14 – Composição química elemental de dois locais diferentes da superfície externa de um monólito da amostra JV_A2_PP_I_R1.6.....	68

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Valores típicos de propriedades de aerogéis de sílica. (Adaptado de Aegerter, 2011; Dorcheh and Abbasi, 2008; Gurav et al., 2010; Maleki et al., 2014a).....	6
Tabela 2.2 - Aplicações propostas para os aerogéis à base de sílica e respectivas propriedades de interesse (Adaptado de Aegerter, 2011; Dorcheh e Abbasi, 2008; Gurav et al., 2010; Maleki et al., 2014a; Randall et al., 2011).....	6
Tabela 2.3- Nome, sigla, fórmula química e estrutura das moléculas orgânicas utilizadas neste trabalho para hibridização dos géis à base de sílica.	17
Tabela 2.4- Propriedades de interesse dos polímeros utilizados para hibridização dos géis à base de sílica.	18
Tabela 2.5 – Referências da literatura que utilizam o precursor VTMS para a obtenção de géis à base de sílica.....	23
Tabela 3.1 – Significado de cada parcela da nomenclatura dos géis.....	31
Tabela 4.1 – Descrição do aspeto e características observáveis dos aerogéis/xerogéis sintetizados.	41
Tabela 4.2 – Propriedades obtidas para géis sintetizados.	45
Tabela 4.3- Resultados obtidos na caracterização dos aerogéis com e sem reforço com PEG-DA e do xerogel por TGA.....	56
Tabela 4.4- Resultados obtidos na caracterização dos aerogéis com e sem reforço com PDMAEMA por TGA.	57
Tabela 4.5- Resultados obtidos do ensaio de compressão dos materiais sintetizados.....	59

Acrónimos

AIBN	2,2' – azobisisobutironitrilo
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
AA	Acrilamida
ADDA	<i>Allyldimethyldodecylammonium</i>
BA	Acrilato de butilo
BTMSH	Bis(trimetoxisilil)hexano
BTSPD	Bis[3-(trietoxisilil)propil]disulfida
CEC	Cromatografia electro capilar (<i>Capillary Electrochromatography</i>)
DMTA	Análise dinâmica termomecânica (<i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i>)
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EtOH	Etanol
EVA	Atividades extra veículo
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HTSCD	Secagem supercrítica a alta temperatura (<i>High Temperature Supercritical Drying</i>)
IPNs	Redes interpenetrantes (<i>Interpenetrating Networks</i>)
IV	Radiação infravermelha
LCST	<i>Lower Critical Solution Temperature</i>
LTSCD	Secagem supercrítica a baixa temperatura (<i>Low Temperature Supercritical Drying</i>)
MeOH	Metanol
MTMS	Metiltrimetoxisilano
PAA	Poli(ácido acrílico)
PDMAEMA	Poli(2-(dimetilamino)etil metacrilato)
PEG	Poli(etilenoglicol)
PEG-DA	Poli(etilenoglicol) diacrilato
PLL	Poli(L-lisina)
PMA	Poli(ácido metacrílico)
PNIPAM	Poli(N-isopropilacrilamida)
PVCL	poli(N-vinil caprolactam)
PVD	Deposição física de vapor (<i>Physical Vapour Deposition</i>)
RMN	Ressonância magnética nuclear
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento (<i>Scanning Electron Microscope</i>)

SFD	Secagem com fluidos supercríticos (<i>Supercritical Fluids Drying</i>)
SFE	Extração supercrítica com CO ₂ (<i>Supercritical Fluids Extraction with CO₂</i>)
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TMA	Trimetilamina
TMOS	Tetrametilortosilicato
UCST	<i>Upper Critical Solution Temperature</i>
VTMS	Viniltrimetoxisilano
μL-MS/MS	<i>Microliquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry</i>

Nomenclatura

ρ_{bulk}	Massa volúmica <i>bulk</i>	kg.m^{-3}
k	Condutividade térmica	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
ε	Porosidade	%
θ_c	Ângulo de contacto	°
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C
pK_a	Constante de acidez	
E'	Módulo de armazenamento	MPa
E''	Módulo viscoso	MPa
$\tan \delta$	Damping	
T	Temperatura	°C
m	Massa relativa	%
E	Módulo de Young	kPa
σ_{max}	Tensão de rutura	kPa
δ	Desvio químico	ppm

1. Introdução

1.1. Objetivo

O objetivo do trabalho efetuado prende-se com o desenvolvimento de aerogéis híbridos à base de sílica resultantes da incorporação de polímeros inteligentes no esqueleto de sílica. A hibridização dos monólitos sintetizados permite a melhoria das suas propriedades mecânicas, evitando a sua fragmentação. A formulação que permite obter o esqueleto de sílica é constituída pelos precursores metiltrimetoxissilano (MTMS) viniltrimetoxissilano (VTMS) e tetrametilortossilicato (TMOS). A adição da fase orgânica, DMAEMA (2-(dimetilamino)etil metacrilato)) que responde à temperatura e pH ou PEG-DA (poli(etilenoglicol) diacrilato) que é elástico, é feita por dois processos distintos sendo também variada a quantidade adicionada desta. Assim é possível fazer uma comparação e determinar, via caracterização, quais as condições experimentais que geram as melhores propriedades nos monólitos.

A finalidade desta dissertação é portanto a síntese de monólitos flexíveis, com elevadas propriedades isolantes e resistência mecânica melhorada para que possam ser aplicados a nível aeroespacial. É ainda avaliado até que ponto a incorporação de materiais que respondem a estímulos na rede dos aerogéis permite obter híbridos multifuncionais.

A avaliação das propriedades dos materiais sintetizados foi feita com recurso a técnicas de caracterização nomeadamente, massa volúmica *bulk*, condutividade térmica, picnometria de hélio, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ângulo de contacto, análise térmica, teste de compressão, análise dinâmica termomecânica (DMTA), microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

1.2. Motivações para o Desenvolvimento do Trabalho

A constante procura por melhores soluções para os problemas com os quais a nossa sociedade se debate motivam o desenvolvimento de novas tecnologias e materiais, que atuam como a resposta ao problema proposto. Muitas soluções passam pela utilização de novos materiais, nomeadamente materiais que cumpram cada vez mais requisitos para uma dada aplicação.

1. Introdução

A conjugação de propriedades e o ultrapassar de limitações são críticos na obtenção de materiais que sirvam de novas soluções. Assim, os materiais híbridos representam um conjunto de novas possibilidades, podendo apresentar um conjunto novo de propriedades de interesse. É também possível assim melhorar uma dada propriedade considerada limitante.

Os aerogéis à base de sílica são materiais com propriedades bastante interessantes, pois são ultra leves e são super-isolantes. Contudo, por apresentarem algumas limitações, como a fraca resistência mecânica que conduz a uma tendência para a fragmentação, não é ainda viável a sua utilização em massa em várias aplicações.

A incorporação de polímeros, ligados quimicamente à estrutura de sílica do aerogel, permite ultrapassar algumas das suas limitações, sendo possível aumentar a flexibilidade destes materiais e diminuir a sua fragilidade de manuseio. Assim, os aerogéis à base de sílica, pela sua versatilidade em termos de grupos funcionais, são um excelente exemplo em que os materiais híbridos permitem criar um novo conjunto de propriedades que permitem ultrapassar algumas das suas limitações.

A motivação deste trabalho é, então, a de melhorar mecanicamente os aerogéis à base de sílica, através de incorporação de polímeros, sem que estes prejudiquem outras propriedades de interesse. Pretende-se ainda comparar metodologias de síntese para o efeito, encontrando uma metodologia expedita e que permita obter bons resultados. Por último, pretende-se estudar a viabilidade da utilização de um polímero que responde a estímulos de pH e temperatura para obter um material multifuncional, também ele capaz de responder a estímulos, nomeadamente através de alterações de forma ou de dimensão.

Os propósitos enunciados no parágrafo anterior, enquadram-se no âmbito da prossecução dos objetivos e estudos realizados no projeto *GelSpace – Silica Based Aerogels for Insulation of Spatial Devices* (PTDC/EQU-EPR/099998/2008; 2011-2014). Neste projeto pretende-se a síntese de aerogéis à base de sílica, partindo de vários trialcoxissilanos ($R^2\text{-Si(OR)}_3$, R^2 =metilo, etilo, vinil, R =metilo, etilo), para posterior avaliação da sua aptidão para aplicações de isolamento de dispositivos espaciais. Os precursores de sílica considerados no projeto foram o metiltrimetoxissilano (MTMS), o etiltrimetoxissilano (ETMS), o metiltrietoxissilano (MTES), o etiltrietoxissilano (ETES) e o viniltrimetoxissilano (VTMS), tendo este último sido usado na perspectiva de sintetizar aerogéis híbridos com reforço de polímero para melhoraria da resistência mecânica (integridade) dos aerogéis.

1.3. Organização da Dissertação

A dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos que refletem o trabalho desenvolvido durante o semestre.

O capítulo 2 aborda os aerogéis de sílica, as suas propriedades e aplicações. São também apresentadas por ordem sequencial, as etapas para a síntese de aerogéis híbridos à base de sílica, incluindo os tipos de materiais híbridos, as formas de reforço dos aerogéis, os polímeros inteligentes, a tecnologia sol-gel e fazendo um estudo de caso das reações envolvidas. É igualmente apresentado o estado da arte, refletindo os desenvolvimentos mais relevantes nos materiais em estudo.

O capítulo 3 apresenta todos os procedimentos experimentais envolvidos em cada uma das etapas que levam à síntese dos materiais. São igualmente apresentados um resumo das amostras sintetizadas neste trabalho e as técnicas de caracterização utilizadas nos mesmos.

Seguidamente, no capítulo 4, são sistematizados os resultados obtidos e é realizada a discussão dos mesmos.

Por último no capítulo 5 são apresentadas as conclusões do presente trabalho e é feita uma proposta de trabalho futuro com base numa reflexão sobre os resultados obtidos.

2. Síntese de Aerogéis Híbridos à Base de Sílica – Fundamentos

2.1. Aerogéis e Aerogéis de Sílica

Os géis são materiais sólidos constituídos por uma matriz tridimensional reticulada sólida e um líquido. A matriz sólida ocupa todo o volume de solução que lhe deu origem e o líquido, maioritariamente o solvente, fica aprisionado na rede porosa desta. (Gurav *et al.*, 2010; Princeton, 2012)

O termo aerogel foi introduzido em 1932 por Kistler, quando este desenvolveu uma metodologia que permitiu secar géis sem colapsar a sua estrutura. Apesar de não existir uma convenção nesta definição, aerogel é a designação dada a um gel que é seco (o líquido é substituído por um gás) em condições supercríticas, resultando em materiais nanoestruturados com elevada porosidade e baixa massa volúmica *bulk*. (Aegerter, 2011; Gurav *et al.*, 2010)

Os aerogéis de sílica são os mais estudados pois o silício permite um melhor controlo das etapas da síntese sol-gel, que serão abordadas no capítulo 2.5.1 e os aerogéis deste material apresentam-se como monólitos com propriedades bastante interessantes. De facto, o silício tem carga parcial positiva inferior à dos metais de transição, o que conduz a uma velocidade menor e mais controlável das reações de hidrólise e condensação.

2.2. Propriedades e Aplicações dos Aerogéis de Sílica

Os aerogéis de sílica são materiais extremamente porosos, de baixa massa volúmica *bulk*, bons isolantes térmicos e sonoros, apesar de apresentarem pouca resistência mecânica. Dependendo dos precursores utilizados podemos obter aerogéis hidrofóbicos, opticamente transparentes, de baixa constante dielétrica ou com outras propriedades de interesse. Na Tabela 2.1 estão sumariadas algumas propriedades destes materiais e respetivos valores típicos.

2. Síntese de Aerogéis Híbridos à Base de Sílica – Fundamentos

Tabela 2.1 - Valores típicos de propriedades de aerogéis de sílica. (Adaptado de Aegerter, 2011; Dorcheh and Abbasi, 2008; Gurav *et al.*, 2010; Maleki *et al.*, 2014a)

Massa volúmica <i>bulk</i>	0.03 – 0.35 g cm ⁻³
Porosidade	90 – 99%
Área superfície específica	600 – 1000 m ² g ⁻¹
Percentagem de sólidos	0.13 – 15%
Diâmetro médio de poros	20 nm
Condutividade térmica	0.005 - 0.1 W m ⁻¹ K ⁻¹
Índice de refração	1.0 – 1.08
Constante dielétrica	1.1

Estas características suscitaram interesse para a aplicação destes materiais nas mais variadas áreas. Assim, foi promovida a sua utilização, entre outros, em condensadores, circuitos integrados, suportes catalíticos, isolantes quer na construção quer no espaço, sensores químicos, revestimentos hidrofóbicos, confinamento de resíduos nucleares, armazenamento de energia e *coatings* em painéis fotovoltaicos. No entanto, apenas em algumas situações a aplicação de aerogéis parece viável num futuro próximo.

Na área aeroespacial as aplicações concretas propostas são ao nível de revestimento de janelas, habitáculos, isolamento em fatos espaciais para atividades extra veículo (EVA), isolamento em desaceleradores insufláveis para aterragem e em tanques de armazenamento criogénico.

A Tabela 2.2 resume as várias aplicações propostas relacionando-as com as propriedades dos aerogéis que motivam essa aplicação.

Tabela 2.2 - Aplicações propostas para os aerogéis à base de sílica e respetivas propriedades de interesse (Adaptado de Aegerter, 2011; Dorcheh e Abbasi, 2008; Gurav *et al.*, 2010; Maleki *et al.*, 2014a; Randall *et al.*, 2011).

Características	Aplicações
Bom isolante térmico; Capaz de resistir a altas temperaturas; Leve	Construção (super-isolantes); Isolamento de eletrodomésticos; Tecnologia aeroespacial;
Sólido extremamente leve; Elevada área de superfície específica	Suporte para catalisadores, inseticidas e propérgois; Sensor químico; Meio filtrante; meio absorvente e/ou adsorvente
Transparentes na gama do visível; Baixo índice de refração	Detetores de Cherenkov; Sistemas óticos; Painéis para janelas; Isolamentos translúcidos em edifícios; Fibras óticas
Velocidade do som baixa	Isolamento sonoro
Elástico; Leve	Captadores de partículas cósmicas (com hipervelocidade)
Constante dielétrica muito baixa; Elevada força dielétrica; Elevada área de superfície	Dielétrico em circuitos integrados; Eléttodos de vácuo; Condensadores

Apesar dos aerogéis de sílica serem materiais estruturalmente fortes quando considerado o seu peso, apresentam propriedades mecânicas fracas, sendo extremamente quebradiços (Aegerter, 2011). Assim, surgiram algumas maneiras de ultrapassar esta limitação, como por exemplo, reforço estrutural pela utilização de percussores de sílica flexíveis (bis silanos), incorporação de fibras na

rede do gel, otimização do processo de envelhecimento e, reforço polimérico (Maleki *et al.*, 2014a, 2014b; Randall *et al.*, 2011).

A incorporação de polímeros na estrutura do gel leva principalmente a um reforço dos pescoços, engrossando os pontos de ligação entre as partículas de sílica. As ligações covalentes da cadeia carbonada dão mais resistência e flexibilidade à estrutura até aí então formada apenas pelas rígidas pontes siloxano (Maleki *et al.*, 2014a).

Esta via é a selecionada no presente trabalho, efetuando-se o reforço dos géis com uma fase orgânica e obtendo-se assim materiais híbridos.

2.3. Materiais Híbridos

Os materiais híbridos são constituídos por uma mistura de duas fases à escala molecular. Tipicamente, uma fase é orgânica e outra é inorgânica.

Estes materiais são classificados de acordo com a natureza das interações entre as fases e de acordo com a estrutura de cada fase. Assim temos (Kickelbick, 2007):

- Híbridos de classe I, quando as interações interfásicas são fracas, por exemplo no caso em que a ligação é feita por forças de van der Waals. Podem apresentar-se como *blends* ou redes interpenetrantes (IPNs) consoante a unidade estrutural de uma das fases pode ser aproximada a “blocos” discretos ou quando ambas as fases são cadeias entrelaçadas umas nas outras.

- Híbridos de classe II, quando as interações interfásicas são fortes, por exemplo no caso em que estão ligadas covalentemente. Podem apresentar-se como blocos covalentemente ligados ou polímeros ligados covalentemente, consoante a unidade estrutural de uma das fases pode ser aproximada a “blocos” discretos ou quando ambas as fases são cadeias entrelaçadas umas nas outras.

Os materiais sintetizados no presente trabalho, sempre que possuem reforço polimérico, são polímeros ligados covalentemente, ou seja, híbridos de tipo II, de acordo com a classificação anterior (Figura 2.1).

Quando a unidade estrutural discreta de, pelo menos, uma das fases constituintes destes materiais está na gama de 1 a 100 nm, estes materiais chamam-se nanocompósitos, sendo a designação mais aplicada a híbridos de tipo I. A designação de materiais híbridos surge para todos os outros materiais, em particular quando a fase inorgânica é gerada por reações de sol-gel

2. Síntese de Aerogéis Híbridos à Base de Sílica – Fundamentos

(Kickelbick, 2007). É então esta última a designação utilizada para os materiais sintetizados neste trabalho.

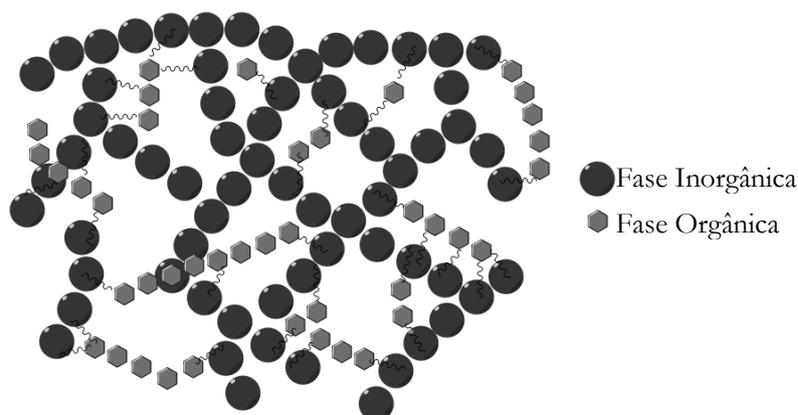


Figura 2.1- Representação esquemática da estrutura de polímeros ligados covalentemente.

O processamento destes materiais não requer tratamentos a temperaturas elevadas e podem-se fabricar tanto pequenos filmes como materiais em *bulk*. As suas propriedades podem ser otimizadas de acordo com a aplicação pretendida para o material híbrido, alterando a composição deste à escala molecular (Kickelbick, 2007).

A vantagem da síntese deste tipo de materiais é a combinação de propriedades características de cada uma das fases, obtendo-se propriedades novas num único material, podendo também sintetizar-se materiais multifuncionais (Maleki *et al.*, 2014a). As propriedades obtidas no híbrido final são função da composição molecular do material e resultam tanto das propriedades de cada unidade estrutural isolada, como da interação entre as fases a esta escala. Concretamente, neste trabalho, a hibridização dos aerogéis de sílica com uma fase orgânica permite conferir propriedades mecânicas que não limitem a sua utilização em várias áreas, particularmente na área aeroespacial, onde a libertação de pó por fragmentação é um aspeto crítico.

2.4. Polímeros Inteligentes

As estruturas poliméricas que respondem fortemente a pequenas variações do meio envolvente, através de alterações reversíveis quer químicas quer físicas, são chamadas de polímeros inteligentes. Muitos destes podem ser considerados de biomiméticos (Aguilar e Róman, 2014; Bajpai *et al.*, 2011).

Os polímeros inteligentes respondem a estímulos como os de temperatura, pH, luz, campos elétricos e magnéticos, força iónica, *etc.* Podem também responder a um ou mais estímulos. A

resposta a estes estímulos pode refletir-se em dissolução/precipitação (típico de cadeias lineares e solúveis), degradação, libertação de fármacos, estado expandido/estado colapsado (típico de redes reticuladas), superfície hidrofóbica/hidrofílica, alterações de forma, entre outros (Bajpai *et al.*, 2011).

Existem vários critérios para a classificação de polímeros. Assim de acordo com a sua forma física tem-se: cadeias lineares em solução, géis reticulados e polímeros enxertados à superfície (*surface grafted*) (Figura 2.2). De acordo com a arquitetura molecular, os polímeros ramificados podem apresentar-se em estrela, em pente, dendrímeros, micelas poliméricas, lipossomas, copolímeros de bloco, entre outros. São também classificados de acordo com o estímulo a que respondem tal como referido anteriormente (Bajpai *et al.*, 2011).

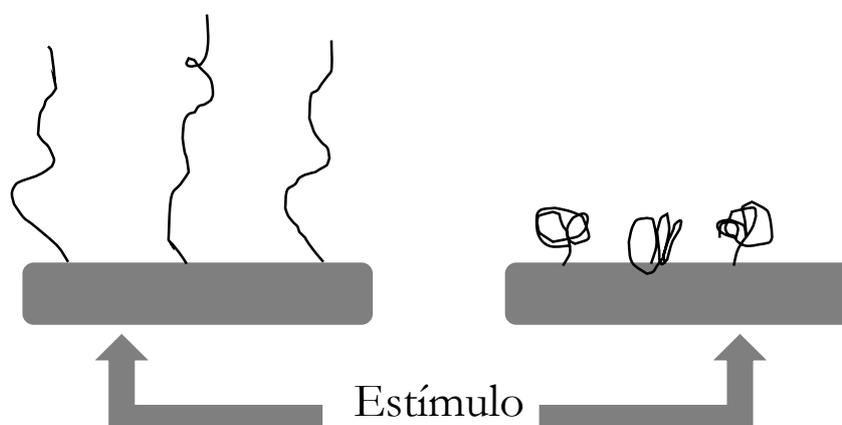


Figura 2.2- Representação das diferentes formas físicas de polímeros enxertados à superfície (*surface grafted responsive polymers*). De acordo com o estímulo aplicado estes podem apresentar uma forma mais distendida (à esquerda) ou mais enovelada (à direita). (Adaptado de Bajpai *et al.*, 2011).

Os polímeros que respondem à temperatura (por exemplo, poli(acrilamidas) como o poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) e poli(vinil amidas) como poli(N-vinil caprolactam) (PVCL)) são muito estudados por este ser um estímulo fácil de aplicar e controlar tanto *in vitro* como *in vivo*. Podem ser classificados em três grandes grupos: materiais com memória de forma, materiais líquidos cristalinos e soluções de polímero que respondem à temperatura (Aguilar e Róman, 2014). Estes últimos, os mais amplamente estudados, sofrem uma transição de fases líquido-líquido, passando de uma fase estável para um sistema instável de duas fases com a alteração da temperatura. Esta situação é válida para soluções aquosas mas também noutros solventes polares como álcoois. Geralmente, a transição dá-se do sistema de uma fase para o sistema de duas fases imiscíveis, uma rica em polímero e a outra pobre, com o aumento da temperatura. A temperatura à qual este fenómeno acontece chama-se *lower critical solution temperature*, LCST. Este fenómeno ocorre devido à alteração do estado hidrofílico/hidrofóbico do polímero. A baixas temperaturas

2. Síntese de Aerogéis Híbridos à Base de Sílica – Fundamentos

predominam as pontes de hidrogénio enquanto que acima do LCST as interações hidrofóbicas dos grupos hidrofóbicos da molécula prevalecem, alterando a sua estrutura para glóbulos densos que minimizam a energia livre do sistema. Existem também moléculas que possuem a transição inversa, tornando-se insolúveis e formando o sistema de duas fases abaixo de uma dada temperatura chamada de *upper critical solution temperature*, UCST. Os fenómenos de transição de fases são reversíveis (Aguilar e Róman, 2014; Bajpai *et al.*, 2011; Schattling *et al.*, 2014).

Os polímeros que respondem ao pH contém grupos funcionais que são ionizáveis, recebendo ou doando prótons como resposta a uma alteração de pH da solução em que se encontram. Estas moléculas contém ácidos ou bases fracas na sua constituição. O valor de pH para o qual o polímero sofre uma drástica alteração do seu estado de ionização é chamado de pKa (Aguilar e Róman, 2014; Bajpai *et al.*, 2011; Schattling *et al.*, 2014).

No valor de pKa ocorre uma mudança de fases. As cadeias poliméricas dissociam-se (protonam ou desprotonam) dando origem a iões solubilizáveis. Nesta forma, o polímero expande devido às repulsões entre cargas na molécula. No entanto, se a ionização não ocorre (os grupos ionizáveis estão neutros) as cadeias mantêm-se num estado compacto existindo várias fases, devido à predominância das forças hidrofóbicas. Se o polímero contém cadeias fortemente hidrofóbicas, quando não ionizado pode mesmo precipitar. Estas transições de fase são reversíveis (Aguilar e Róman, 2014; Bajpai *et al.*, 2011).

Os polímeros poliácidos (contendo grupos ácidos como o poli(ácido acrílico) (PAA), poli(ácido metacrílico) (PMA) e polisulfonamidas) desprotonam a pH elevado, estando nessas condições no seu estado expandido, contrariamente aos polímeros polibásicos (contendo grupos básicos como poli(N,N-dialquil aminoetil metacrilatos), poli(L-lisina) (PLL), e o quitosano) que protonam a baixo pH estando nestas condições no estado expandido (Bajpai *et al.*, 2011).

Existem duas estratégias para o *design* deste tipo de polímeros, ou seja, obter a transição de fases numa gama de pH adequada. São estas a seleção de grupos ionizáveis cujo valor de pKa se encontre na gama de pH desejada e a incorporação de grupos hidrofóbicos na estrutura do polímero, controlando a sua natureza, quantidade e distribuição. Esta última estratégia permite uma transição de fases mais visível (Bajpai *et al.*, 2011).

Existem polímeros com capacidade de responder a mais que um estímulo. No presente trabalho, o poli(2-(dimetilamino)etil metacrilato) (PDMAEMA) utilizado apresenta estas características, sendo capaz de responder tanto à temperatura como ao pH. No caso destes materiais, o grupo ácido ou base, que responde ao pH está ligado a uma cadeia que apresenta LCST (Schattling *et al.*, 2014).

Hidrogéis feitos de copolímeros de DMAEMA têm sido utilizados em sistemas de liberação de fármacos no organismo humano. A capacidade de resposta a pH permite que o fármaco seja só libertado em meios de pH mais baixo (quando o polímero inteligente ioniza e o hidrogel incha). A otimização do valor de pKa é um fator importante nesta aplicação, pois se pensarmos na situação de um comprimido administrado oralmente será o pKa que determinará qual será o primeiro órgão do sistema digestivo no qual o fármaco será libertado. Existem também hidrogéis baseados em PDMAEMA que são utilizados como biossensores ou microbombas sensíveis à temperatura. O PDMAEMA tem ainda sido aplicado em membranas e em *gene delivery systems* não virais (Aguilar e Róman, 2014; Fournier *et al.*, 2007).

2.5. Preparação de Aerogéis de Sílica Híbridos

2.5.1. Tecnologia Sol-Gel – Formação da Estrutura de Sílica

O processamento sol-gel é uma metodologia simples, económica e confiável para a preparação de materiais nanoestruturados, em particular óxidos de metais e metalóides através da transição de uma solução líquida para um gel. Forma-se uma matriz inorgânica constituída por partículas uniformes e de dimensões reduzidas interligadas, através de um conjunto de reações de polimerização em solução a baixas temperaturas (Aegerter, 2011; Gurav *et al.*, 2010).

As propriedades mecânicas dos géis obtidos com esta técnica dependem em muito do grau de cross-linking da matriz tridimensional formada. Quanto maior o cross-linking mais rígida é a estrutura final (Gurav *et al.*, 2010).

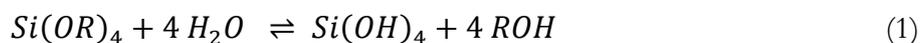
A matéria-prima deste processo são os precursores que contêm o metal ou metaloide. Como precursores podem ser usados sais, alcóxidos, óxidos, hidróxidos, complexos, acilatos e aminas desde que solúveis nos solventes pretendidos. Os mais comuns, em particular como precursores de sílica são os alcóxidos (Gurav *et al.*, 2010).

A síntese sol-gel pode ser dividida nas seguintes etapas: formação do sol, gelificação, envelhecimento, lavagem do gel, secagem e densificação. O envelhecimento e a densificação são etapas opcionais do processo (Gurav *et al.*, 2010).

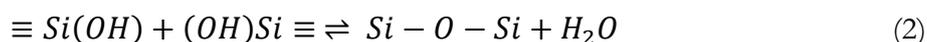
Reações de Hidrólise, Condensação e Policondensação

Um sol é uma suspensão em que a fase dispersa tem uma dimensão inferior a 1000 nm. A etapa de formação do sol compreende a hidrólise e a condensação dos precursores. São utilizados alcóxidos tri ou tetrafuncionais, ou seja, capazes de gerar três ou quatro ligações siloxano, respetivamente (Maleki *et al.*, 2014a).

Na hidrólise, o precursor reage com água, libertando um álcool e uma espécie hidrolisada (uma reação de hidrólise para um ortosilicato está representada na equação 1). Assim, a quantidade de água adicionada à mistura é importante pois influencia até que ponto esta reação é completa. São então necessários uns certos equivalentes de água, sendo este um dos parâmetros do processo (Gurav *et al.*, 2010).



É através da condensação que, no processo sol-gel, o sol é formado. Os precursores hidrolisados reagem entre si, com libertação de água e criação de pontes siloxano (Si-O-Si) (equação 2). Também pode ocorrer condensação entre um alcóxido hidrolisado e um não hidrolisado sendo esta reação chamada de condensação alcoólica (alcóolise). Nesta etapa, ocorre nucleação que promove o crescimento de partículas que compõem a fase dispersa do sol - partículas primárias.



Comparando alcóxidos tetrafuncionais, o átomo de silício contém uma carga parcial positiva menor que os metais de transição, o que resulta numa cinética global de gelificação muito lenta. De facto, as etapas de hidrólise e condensação são lentas ao ponto de que, na prática, cada uma pode ser controlada independentemente. Assim, catalisam-se estas reações com ácidos ou bases (Aegerter, 2011; Maleki *et al.*, 2014a).

Com catálise ácida é promovida a reação de hidrólise, tornando-se esta mais rápida do que a de condensação. Nestas condições, ou seja, baixos valores de pH, as partículas de sílica tendem a formar cadeias mais ordenadas (lineares), com baixo *cross-linking*, e o gel formado é reversível, sendo facilmente redisperso em solução (Aegerter, 2011; Dorcheh e Abbasi, 2008; Gurav *et al.*, 2010).

A catálise básica acelera as reações de condensação mais do que as de hidrólise, promovendo partículas de sílica mais densas (decrécimo da microporosidade), cadeias ramificadas e elevado grau de *cross-linking*. É mais fácil, nesta condições, formar uma matriz de partículas uniformes no

seio do sol com elevado volume de poros. A catálise em dois passos ácido-base gera resultados semelhantes (Aegerter, 2011; Dorcheh e Abbasi, 2008; Gurav *et al.*, 2010).

Assim, a catálise básica é a mais adequada para o tipo de materiais que se pretendem obter neste trabalho, ou seja, monólitos com flexibilidade, pois favorece a formação da matriz tridimensional que compõe o gel e elevado grau de *cross-linking*.

Na gelificação, as reações de condensação estendem-se a todo o sol, num processo semelhante ao de uma polimerização, sendo por isso chamado de policondensação. Consideram-se completas as reações de hidrólise e condensação. É nesta fase que se forma a estrutura 3D do gel, exemplificada na Figura 2.3, a qual se estende a todo o volume do sol, através da agregação das partículas primárias em partículas secundárias e destas em cadeias reticuladas, numa estrutura do tipo *pearl-necklace* (Figura 2.4). O momento da gelificação é identificado por um aumento abrupto da viscosidade do sol. A gelificação da mistura é induzida alterando o seu pH, que se obtém pela adição de um catalisador (Maleki *et al.*, 2014a).

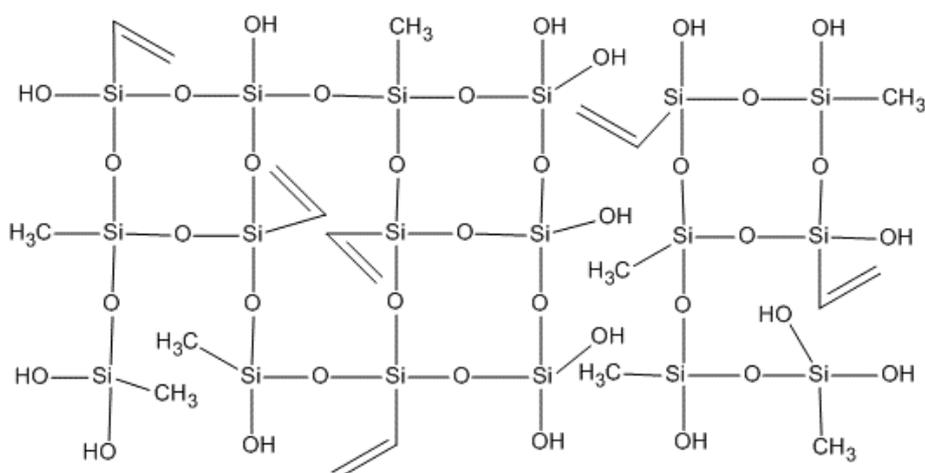


Figura 2.3 – Representação esquemática da rede do gel. Caso típico da estrutura usada no presente trabalho.

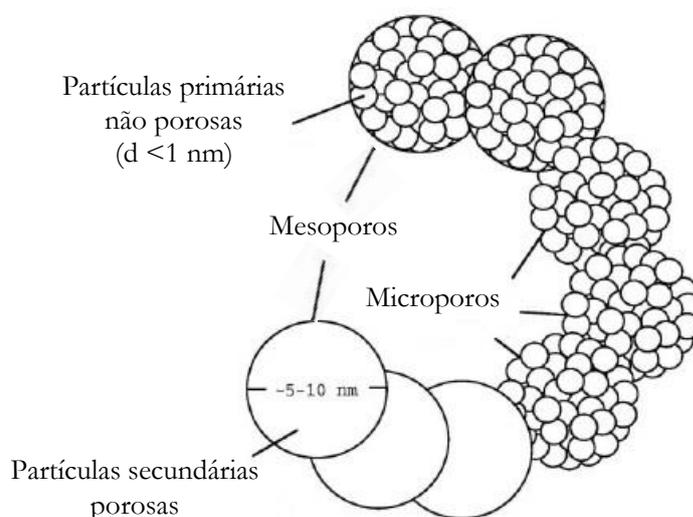


Figura 2.4 – Nanoestrutura da sílica mesoporosa. (Adaptado de Zhang *et al.*, 2004)

Envelhecimento

A etapa de envelhecimento conduz ao fortalecimento do gel formado através do espessamento dos pescoços e de Ostwald ripening, tirando partido da composição da fase líquida. Nesta etapa pode ocorrer mais condensação e dissolução/reprecipitação, tirando os mecanismos anteriores partido destes fenómenos. O mecanismo de Ostwald ripening consiste na dissolução das partículas mais pequenas, que diminuem em número, e na precipitação destas em partículas maiores, ajudando-as a crescer. O espessamento dos pescoços, pontos de ligação entre as partículas secundárias, ocorre por difusão de material ao longo do líquido e precipitação do mesmo nesta zona (Aegerter, 2011; Dorcheh e Abbasi, 2008; Maleki *et al.*, 2014a). Este fenómeno acontece devido aos diferentes valores de solubilidade ao longo da superfície das partículas (a solubilidade depende da curvatura pela equação de Kelvin (Brinker and Sherer, 1990)) e, assim, a solubilidade é menor na zona convexa dos pescoços devido à curvatura negativa. A diferença de concentrações na fase líquida gera fenómenos difusionais que provocam acumulação de material junto aos pescoços o qual é depositado por a concentração de equilíbrio ser menor aqui (Dorcheh e Abbasi, 2008). A velocidade relativa dos dois fenómenos anteriores pode ser observada na Figura 2.5. A sinérise, que também ocorre no processo de envelhecimento, consiste na expulsão de parte do líquido da rede devido à sua ligeira contração, a qual que é induzida pelo seu fortalecimento/coesão.

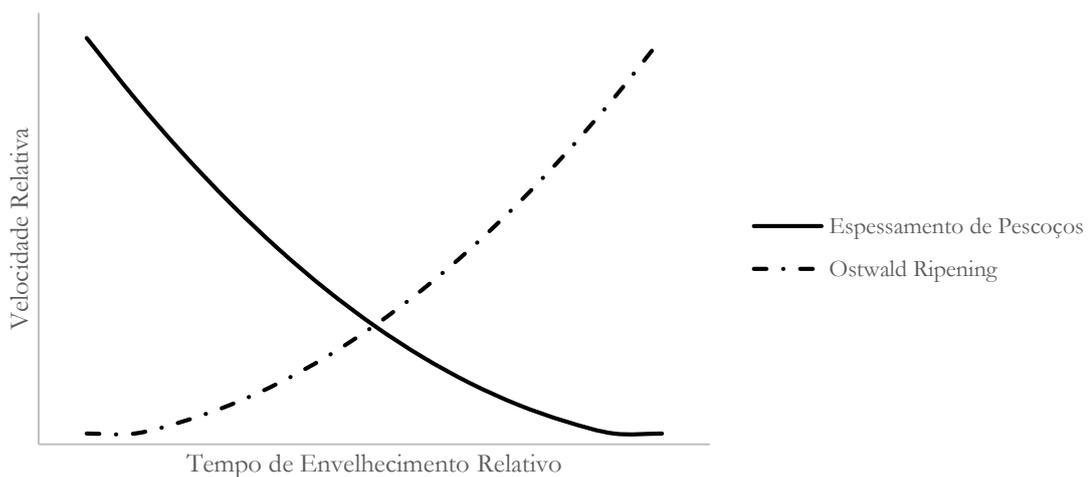


Figura 2.5- Velocidade relativa dos fenómenos de espessamento dos pescoços e Ostwald Ripening ao longo do período de envelhecimento.

Em termos práticos, o envelhecimento pode ocorrer na solução mãe ou numa solução própria para o efeito, podendo ser adicionado mais precursor para fortalecer ainda mais a estrutura sólida. A temperatura, o tempo e o pH da solução são parâmetros que são manipulados nesta etapa para otimizar os resultados pretendidos.

Lavagem e Secagem do Gel

A etapa de lavagem do gel serve principalmente para remover produtos secundários e reagentes não convertidos. Pode ser também usada para trocar solventes.

A secagem dos géis sintetizados pode ser feita por três grandes processos: secagem a pressão ambiente, secagem ou extração supercrítica e secagem criogénica. A secagem consiste na remoção da fase líquida do gel, sendo que cada um dos processos anteriores usa diferentes maneiras de a remover. Ao gel seco por cada uma destas técnicas atribui-se um nome diferente, obtendo-se assim xerogéis, aerogéis e criogéis, tentando evidenciar as alterações estruturais que ocorrem durante o processo de secagem (Maleki *et al.*, 2014a).

A secagem a pressão ambiente consiste na evaporação da fase líquida por aumento da temperatura. Neste processo, a fase líquida existente nos poros do gel, da ordem de nanómetros, sofre grandes gradientes de pressão. À medida que o líquido se evapora dos poros, as forças de capilaridade devido à interface gás-líquido-sólido criam grandes tensões na estrutura sólida do gel que acabam por causar o colapso dos poros e da estrutura. As tensões de capilaridade aproximam grupos ainda reativos (OH) existentes na superfície das partículas de sílica, levando a que estes reajam. Criam-se assim mais pontes siloxano que causam o encolhimento irreversível da estrutura, causando a sua densificação. Estas forças são mais significativas quanto maior a adesão entre o líquido e a estrutura sólida. Assim, neste processo, os géis têm grande tendência para partir e encolher, tornando-se mais densos. Obtêm-se assim os xerogéis (Gurav *et al.*, 2010; Maleki *et al.*, 2014a).

Para ultrapassar a limitação desta técnica são estudadas estratégias que permitem obter *aerogel like materials* através da secagem a pressão ambiente. Estas consistem na minimização das forças de capilaridade diminuindo as interações líquido-sólido. Assim tem-se: modificação da superfície de sílica tornando-a hidrofóbica, utilização de solventes de baixa energia de superfície, e a utilização de aditivos que influenciam o processo de secagem (Maleki *et al.*, 2014a).

Para evitar o colapso dos géis causado pela técnica de secagem anterior, Kristler descreveu em 1932 (Aegerter, 2011) a síntese do primeiro aerogel usando secagem supercrítica. A utilização da técnica de secagem supercrítica a alta temperatura (*supercritical fluids drying* (SFD) ou *High-temperature supercritical drying* (HTSCD)) surgiu na década de 1970 seguida pela secagem supercrítica a baixa temperatura (*supercritical fluids extraction with CO₂* (SFE) ou *Low-temperature supercritical drying* (LTSCD)) na década de 1980 (Gurav *et al.*, 2010). Estas técnicas baseiam-se na secagem através da utilização de fluidos supercríticos, permitindo contornar o ponto crítico, evitando assim as tensões causadas no cruzamento da linha de equilíbrio líquido-vapor. Obtêm-se assim os aerogéis.

2. Síntese de Aerogéis Híbridos à Base de Sílica – Fundamentos

Na secagem supercrítica a alta temperatura, o gel juntamente com um solvente apropriado são colocados numa autoclave. A pressão e a temperatura são elevadas até ser ultrapassado o ponto crítico do solvente. Nestas condições, o solvente transforma-se num fluido supercrítico: cada molécula pode mover-se livremente e deixam de existir tensões de superfície. O solvente é ventilado para fora da autoclave, a temperatura constante, até se atingir a pressão atmosférica (Gurav *et al.*, 2010). Utilizando solventes orgânicos, as elevadas temperaturas, podem levar a rearranjos na estrutura do gel e pode ocorrer esterificação da superfície do aerogel, tornando-o temporariamente hidrofóbico (no caso de ser derivado de ortosilicatos e por isso hidrofílico) (Dorcheh e Abbasi, 2008).

Na secagem supercrítica a baixas temperaturas é bombeado dióxido de carbono para uma autoclave que contém o gel, mantendo este sistema a elevada pressão. O CO₂, ao entrar no estado supercrítico, dissolve o solvente orgânico contido no gel, extraíndo-o da autoclave. Assim, pode-se fazer a secagem utilizando um fluxo contínuo de CO₂ supercrítico que arrasta consigo todo o solvente. Esta abordagem permite secar os géis com um impacte mínimo na sua estrutura.

Se for utilizado metanol ou etanol como solvente, a secagem a altas temperaturas necessitaria de ocorrer a temperaturas superiores a 240°C (temperatura crítica destes álcoois) enquanto que para a secagem a baixas temperaturas 40°C já é suficiente uma vez que a temperatura crítica do dióxido de carbono é de apenas 31°C. Esta diferença é importante quando existem materiais que não toleram elevadas temperaturas, como componentes orgânicos - por exemplo os polímeros de reforço utilizados neste trabalho. Para além disso, tal como referido por Dorcheh *et al.* (2008) a alta temperatura pode levar a reestruturações no esqueleto de sílica.

Na secagem criogénica contorna-se o ponto triplo, congelando o solvente para o depois sublimar sob vácuo. Esta técnica é a menos utilizada e é geralmente aplicada apenas quando o solvente é água por ter uma temperatura de fusão mais acessível. Ao contrário da secagem supercrítica, não garante a formação de monólitos. Obtêm-se assim os criogéis (Maleki *et al.*, 2014a).

2.5.2. Polimerização – Casos de Estudo do DMAEMA E do PEG-DA

A adição de uma fase orgânica aos monólitos de sílica, hibridizando estes materiais, é feita através de um processo de polimerização. Neste, as duas fases podem ser ligadas covalentemente, sempre que a rede de sílica possuir grupos orgânicos disponíveis para essa ligação (ex: ligações insaturadas, grupos amina, *etc.*).

2. Síntese de Aerogéis Híbridos à Base de Sílica – Fundamentos

A adição da fase orgânica (monómero ou macrómero, dependendo da situação) é feita aquando da preparação do sol (metodologia *one-pot*) ou após ocorrido o envelhecimento do monólito (metodologia de imersão). Assim, na metodologia *one-pot* o monómero ou macrómero é adicionado aos precursores ficando aprisionado na estrutura sólida quando o gel é formado. Desta forma, o monómero pode interferir no processo de gelificação atuando por exemplo, como regulador do tamanho de poros. É razoável assumir que durante o tratamento térmico a que o gel é sujeito, e que permite a polimerização dos monómeros, estes não migraram para fora da matriz sólida (exterior do monólito) em quantidade significativa.

A metodologia de imersão é feita recorrendo a uma solução na qual o gel é submerso. Esta é constituída por um novo solvente e pela fase orgânica que se pretende incorporar no gel. É através de difusão que os monómeros entram na rede do gel. Anteriores trabalhos concluíram que apesar de gerar resultados satisfatórios a difusão não é eficiente, não conseguindo incorporar uma quantidade desejável da fase orgânica no gel (devido à elevada complexidade do sistema de poros do esqueleto de sílica) e consumindo muito reagente (Miranda, 2014).

No presente trabalho as duas alternativas são exploradas para fins comparativos.

Com o intuito de produzir monólitos com melhores propriedades mecânicas e com capacidade de responderem a estímulos, foram selecionados como monómero e macrómero, o 2-dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) e o poli(etilenoglicol) diacrilato (PEG-DA). Aquando da polimerização com o DMAEMA, ao gel liga-se o PDMAEMA, que como já foi dito é um polímero que responde à temperatura e ao pH. No caso do PEG-DA, teoricamente obter-se-á um gel com elevada flexibilidade, uma vez que apresentará na sua constituição uma grande quantidade de grupos éter. As tabelas 2.3 e 2.4 apresentam a estrutura e propriedades de interesse para o monómero e macrómero.

Tabela 2.3- Nome, sigla, fórmula química e estrutura das moléculas orgânicas utilizadas neste trabalho para hibridização dos géis à base de sílica.

Nome	Abreviatura	Fórmula Química	Estrutura
2-(Dimetilamino)etil metacrilato (N,N-(Dimetilamino)etil metacrilato)	DMAEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
poli(etilenoglicol) diacrilato	PEG-DA	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	

2. Síntese de Aerogéis Híbridos à Base de Sílica – Fundamentos

Tabela 2.4- Propriedades de interesse dos polímeros utilizados para hibridização dos géis à base de sílica.

	PDMAEMA	PEG-DA
T_g	49°C	-11°C (indicativo)
LCST	50°C (Yuk <i>et al.</i> , 1997)	--
pKa	7.3 – 7.5 (Fournier <i>et al.</i> , 2007)	--

A incorporação da fase orgânica é feita através do processo de polimerização radicalar livre. Esta consiste num processo rápido de polimerização, e compreende três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação.

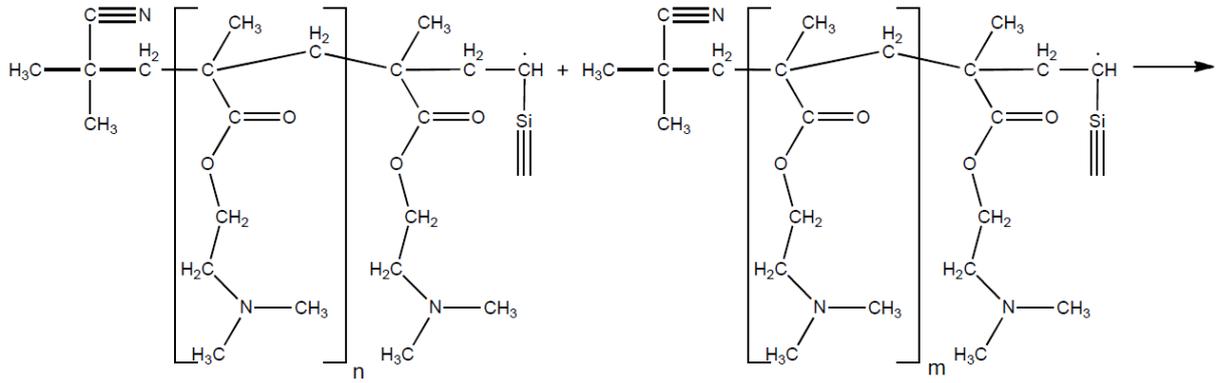
Na etapa de iniciação, formam-se radicais livres por homólise das ligações covalentes no iniciador (no caso, um composto azo). A iniciação termina com a adição de uma molécula de monómero ao radical livre anteriormente formado. Na etapa de propagação, as moléculas do monómero são sucessivamente adicionadas à cadeia em crescimento, que não é mais que um macroradical. É ainda nesta etapa que se dá a ligação da cadeia polimérica em crescimento aos grupos vinílicos da sílica. A etapa de terminação consiste na reação entre duas cadeias poliméricas em crescimento, e que pode dar-se de duas maneiras distintas (por combinação ou por dismutação).

A incorporação da fase orgânica na estrutura de sílica é feita ou de acordo com a abordagem “grafting from”, em que as cadeias poliméricas crescem a partir da superfície da sílica, formando-se nesta os radicais que iniciam a polimerização, ou de acordo com a abordagem “grafting to”, em que as cadeias poliméricas crescem nos poros da estrutura, ligando-se posteriormente à sílica (Mulik *et al.*, 2008). Experimentalmente, é muito difícil de controlar estes mecanismos sendo que é provável que coexistam ambos em proporções desconhecidas.

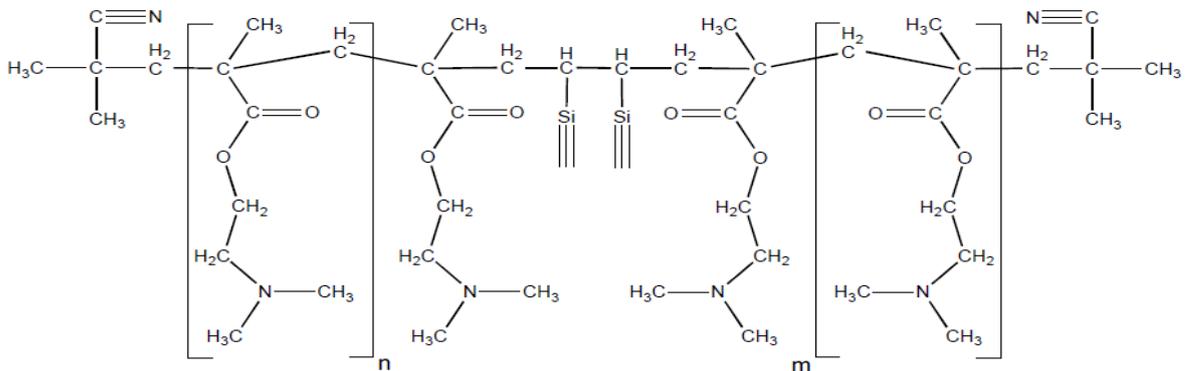
Seguidamente são apresentados os esquemas reacionais para os dois polímeros considerados neste trabalho, de acordo com a abordagem “grafting to”. O PEG-DA possui dois grupos vinil o que significa que cada cadeia de polímero formará dois radicais. No entanto, é apenas representada a polimerização de uma das ligações duplas.

2. Síntese de Aerogéis Híbridos à Base de Sílica – Fundamentos

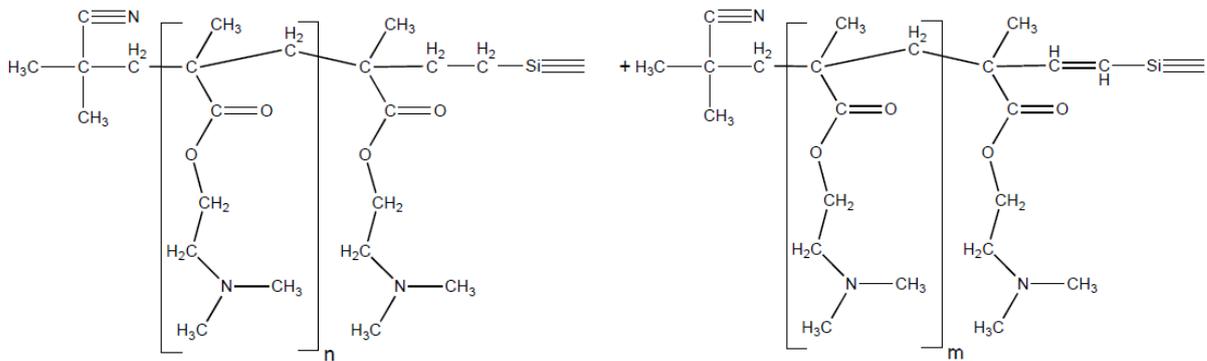
• Terminação



○ por acoplamento

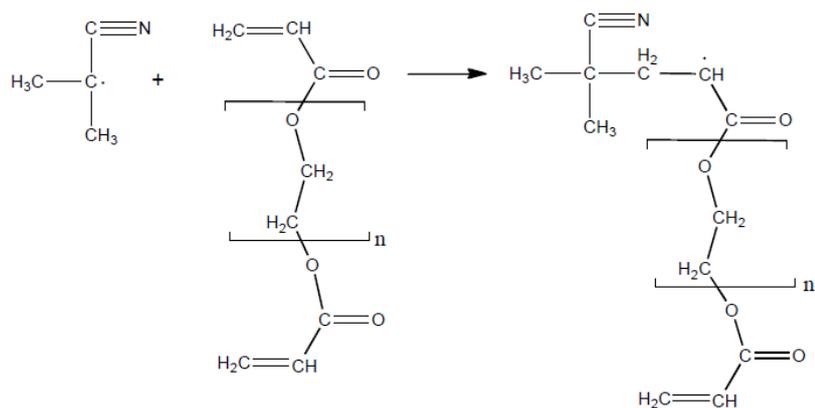
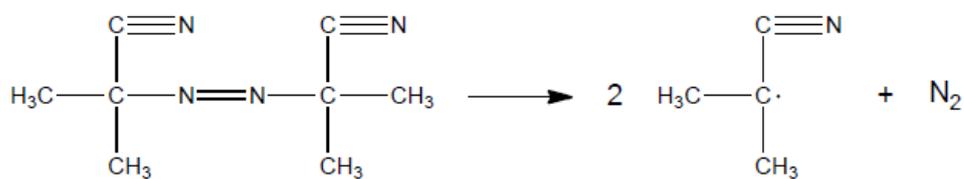


○ por dismutação

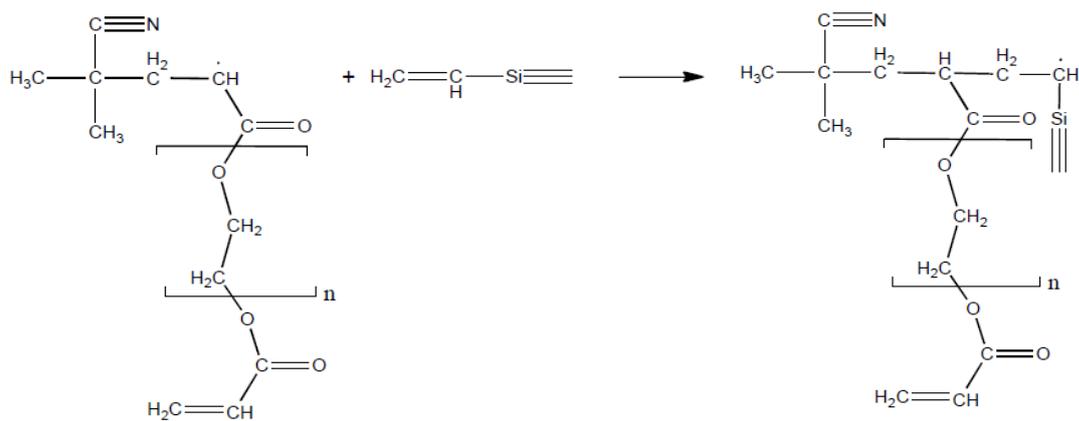


Esquema Reacional do PEG-DA

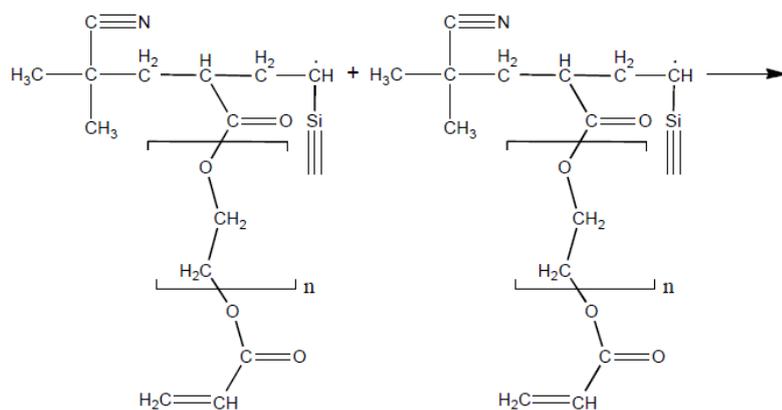
• Iniciação



• Propagação

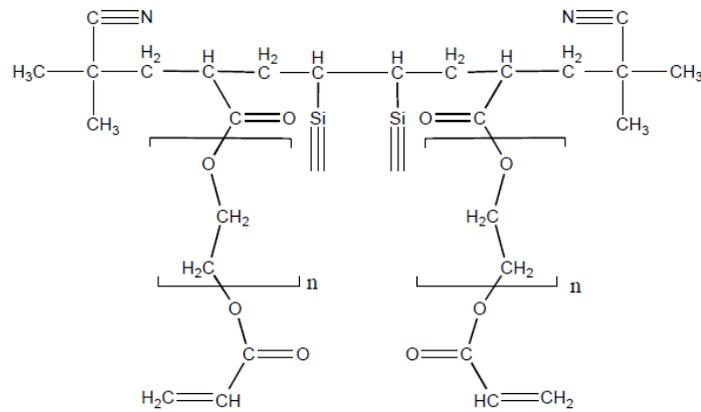


• Terminação

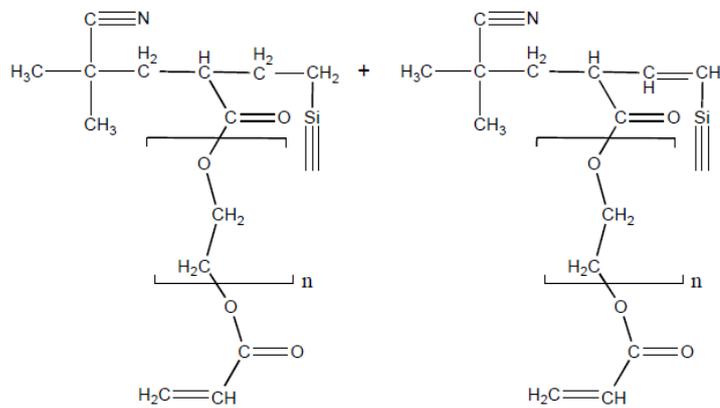


2. Síntese de Aerogéis Híbridos à Base de Sílica – Fundamentos

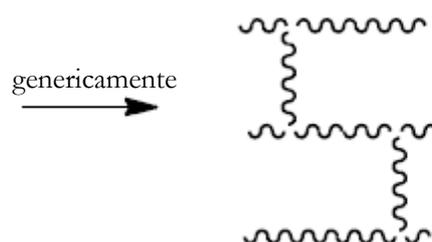
- por acoplamento



- por dismutação



Devido à existência da segunda ligação dupla este polímero dá origem a uma estrutura reticulada.



2.6. Estado da Arte

Para a realização deste trabalho, foram consideradas as publicações cujos procedimentos fossem concordantes com o que se pretende executar. Assim, foram selecionados artigos em que um dos precursores de sílica fosse o VTMS e fossem obtidos monólitos. Igualmente selecionadas estão publicações que, respeitando os critérios anteriores, fazem uso da estratégia de reforço polimérico dos materiais sintetizados. Estas, encontram-se sistematizadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Referências da literatura que utilizam o precursor VTMS para a obtenção de géis à base de sílica.

Autores	Sistema Químico	Procedimento	Principais Resultados E Conclusões
Nguyen et al., 2009	Precursores: TMOS, VTMS, BTMSH Solvente: MeOH, EtOH, Clorobenzeno Catalisador Ácido: Ácido Nítrico Catalisador Básico: Hidróxido de Amónia Monómero: Estireno Iniciador: AIBN	<ul style="list-style-type: none"> • Adição dos precursores a metanol abaixo de 0°C. • Adição de solução aquosa de catalisador básico aos precursores. • Mistura agitada e colocada em formas cilíndricas para gelificar. • Envelhecimento durante 24 h. • Géis desenhados e imersos em metanol para lavagem (24 h por ciclo; dois ciclos). • Substituição gradual do metanol por clorobenzeno. • Imersão dos géis em solução 50% de clorobenzeno e estireno com AIBN, durante 3 dias. • Tratamento térmico dos géis durante 24 h em clorobenzeno fresco. • Lavagem com clorobenzeno e secagem com scCO₂. 	<ul style="list-style-type: none"> • BTMSH melhora a recuperação elástica dos monólitos e aumenta a hidrofobicidade. • Diminuição da % TMOS gera um esqueleto de sílica mais aberto e flexível. • Morfologia dos géis é afetada sobretudo pelo solvente da gelificação e pela razão água/Si. • Com metanol, o aumento da % BTMSH na formulação provoca separação de fases e diminuição da área de superfície. • Em alguns casos a utilização de etanol em vez de metanol melhorou os resultados. • Encontrada uma formulação que gera monólitos com propriedades adequadas à aplicação aeroespacial ($E \sim 2$ MPa; $\varepsilon \sim 80\%$; $\rho_{\text{bulk}} \sim 244$ kg.m⁻³).
Cai et al., 2012	Precursores: MTMS, VTMS Solvente: MeOH Catalisador Ácido: Ácido Oxálico Catalisador Básico: Hidróxido de Amónia Aditivo: TMA	<ul style="list-style-type: none"> • Preparação de solução com precursores de sílica. • Adição do catalisador ácido (0.01 M) e agitação à Tamb durante 24 h. • Adição do catalisador básico (10 M), gota-a-gota, e de TMA, sob agitação. • Sol colocado num molde e gelificação a 40°C. • Envelhecimento em metanol durante 24-48 h a 60°C. • Secagem à pressão ambiente a 50-60°C durante 24 h, depois a 100°C durante 2-3 h e a 150°C durante 1 h. 	<ul style="list-style-type: none"> • Scale up da metodologia não permitiu continuar a obter <i>aerogel like materials</i> sem fissuras. • Adição de TMA permite evitar que o gel fissure durante a secagem. • TMA actua como agente regulador do tamanho de poros. • TMA provoca a redução do módulo de Young. • Materiais com boas propriedades isolantes ($k \sim 0.55$ W.m⁻¹.K⁻¹) (térmicas e acústicas) e de baixa densidade ($\rho_{\text{bulk}} \sim 80$ kg.m⁻³).

2. Síntese de Aerogéis Híbridos à Base de Sílica – Fundamentos

Tabela 2.5 – Referências da literatura que utilizam o precursor VTMS para a obtenção de géis à base de sílica (continuação).

Autores	Sistema Químico	Procedimento	Principais Resultados E Conclusões
Guo <i>et al.</i>, 2009	<p>Precursores: VTMS, TMOS, BTSPD</p> <p>Solvente: EtOH</p> <p>Catalisador Ácido: Ácido Nítrico</p> <p>Catalisador Básico: Hidróxido de Amónia</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Precursores em etanol. • Adição de catalisador ácido (2 M) e agitação por 30 min. • Adição de base (28%) e agitação 10 min até a solução ficar amarela. • Sol colocado em moldes cilíndricos. • Envelhecimento durante 24 h. • Géis desenformados e imersos em etanol fresco para lavagem (24 h por ciclo; 4 ciclos). • Secagem com scCO₂. 	<ul style="list-style-type: none"> • Densidade aumenta (porosidade diminui) com o aumento da concentração dos precursores. O BTSPD possui a maior contribuição. • A área de superfície aumenta com a concentração de TMOS. • Aumento da concentração de BTSPD diminui a mesoporosidade do gel. • Aumento da concentração de TMOS contribui para distribuição fina do tamanho de partículas e aumento do módulo de Young. • Aumento da concentração de precursores aumenta hidrofobicidade. O maior contributo é do VTMS. • Modelos de previsão de propriedades permitem obter formulação ótima (monólito com elevado módulo, área BET, hidrofobicidade e boa recuperação elástica) ($E \sim 2.4$ MPa; $\varepsilon \sim 85$ %; $\rho_{\text{bulk}} \sim 200$ kg.m⁻³).
Wu <i>et al.</i>, 2009	<p>Precursores: VTMS, TMOS</p> <p>Aditivo: PEG</p> <p>Catalisador Ácido: Ácido Acético</p> <p>Monómero: ADDA (Allyldimethyldodecylammonium), AA (Acrylamide)</p> <p>Iniciador: AIBN</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Preparação de solução de ácido acético, TMOS, VTMS e PEG, agitando durante 1 h abaixo de 0°C. • Adição do monómero, juntamente com AIBN. • Transferência da solução para um capilar. • Envelhecimento e gelificação a 40°C, durante 12 h. • Tratamento térmico a 60°C por 12 h. • Lavagem com água e metanol para remover PEG. 	<ul style="list-style-type: none"> • Formulação ótima para a aplicação em cromatografia. • Testes de CEC acusam boa estabilidade e reprodutibilidade dos monólitos com ADDA • Boa permeabilidade e estabilidade mecânica da coluna (teste μL-MS/MS) • Monólitos de sílica com propriedades desejadas através dos grupos funcionais introduzidos na estrutura.
Itagaki <i>et al.</i>, 2003	<p>Precursores: TMOS, VTMS</p> <p>Solvente: MeOH</p> <p>Catalisador Ácido: Ácido Nítrico</p> <p>Aditivo: Formamida</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Solvente e precursores são adicionados a uma solução de ácido nítrico (1 M) a 0°C, sob agitação. • Após 5 min coloca-se o sol em moldes cilíndricos. • Gelificação e o envelhecimento ocorrem a 40°C, por 24 h. • Secagem a 60°C. 	<ul style="list-style-type: none"> • Géis monolíticos e amorfos. • Morfologia é afetada pelo alcóxido maioritário. • Nas proporções de TMOS:VTMS de 0.8:0.2 e 0.5:0.5, há separação de fases semelhante à de um sistema de TMOS puro.

Tabela 2.5 – Referências da literatura que utilizam o precursor VTMS para a obtenção de géis à base de sílica (continuação).

Autores	Sistema Químico	Procedimento	Principais Resultados E Conclusões
Miranda, 2014	Precursores: TMOS, VTMS, MTMS Solvente: MeOH Catalisador Ácido: Ácido Oxálico Catalisador Básico: Hidróxido de Amónia Monómero: BA (Acrilato de Butilo)	<ul style="list-style-type: none"> • Sol preparado em banho de gelo e etanol. • Precursores são adicionados ao metanol, sob agitação. • É adicionada a solução da base (1 M) 0°C, sob agitação. • Sol colocado em moldes cilíndricos. • Gelificação e envelhecimento a 27°C durante 48 h. • Reforço com BA por imersão em solução de THF, AIBN e BA durante 72 h. • Tratamento térmico a 75°C durante 24 h. • Secagem supercrítica a baixa temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> • Testada a síntese apenas com catálise básica e com catálise ácida e básica. • Testada a variação da quantidade de BA (R = BA/VTMS) e AIBN adicionados. • Quanto mais se adiciona BA maior é a quantidade deste incorporada no gel. AIBN tem o mesmo efeito. Estabiliza a certo ponto. • Permanecem grupos vinilo que não reagem. • Reforço com polímero não prejudica a hidrofobicidade dos materiais. • Densidades com os três precursores de ~150 kg.m⁻³. • Formulação sem TMOS gera monólitos com metade da densidade da formulação com três precursores, e é mais flexível. • Adição de polímero faz aumentar o módulo de Young e tensão de ruptura. R=20 gera os melhores resultados. • Materiais com boas propriedades isolamento térmico.

Com os sistemas estudados por Guo *et al.* (2009) e Nguyen *et al.* (2009) pretendem-se sintetizar-se aerogéis porosos, resistentes, hidrofóbicos e com boa recuperação na compressão para aplicações na área aeroespacial. Guo estudou a catálise em dois passos dos precursores de sílica e a influência que a proporção de cada precursor na mistura tem nas propriedades finais do material através de metodologias estatísticas. As propriedades obtidas resultam da incorporação de bis-silanos e de grupos vinil no esqueleto de sílica. Nguyen estudou igualmente a variação da proporção dos precursores de sílica, bem como da concentração total de sílica e da razão água/sílica do sistema. Neste caso a melhoria das propriedades dos monólitos é conseguida por duas estratégias de reforço: precursores de sílica flexíveis (bis-silanos) e reforço polimérico (incorporação de poliestireno).

Sendo os aerogéis bons isolantes, tal como referido anteriormente, a investigação de Cai *et al.* (2012) vem no sentido de fazer um *scale up* da produção destes materiais. Assim, é estudado um

2. Síntese de Aerogéis Híbridos à Base de Sílica – Fundamentos

procedimento que utilizando pequenas quantidades de TMA como aditivo permite obter *aerogel like materials* livre de fissuras durante o processo de secagem a pressão ambiente. O *scale up* destes materiais é difícil de realizar se estes tiverem de ser secos através de secagem supercrítica. Assim, estratégias de secagem que permitam obter *aerogel like materials* de grandes dimensões são então relevantes para a produção em massa destes materiais. Os materiais sintetizados têm uma capacidade de isolamento igual ou superior à das soluções disponíveis comercialmente.

Wu *et al.* (2009) utilizam a síntese sol-gel como uma forma de produção de colunas de adsorção de alta especificidade para a aplicação pretendida. O processo permite criar monólitos de sílica que, quando reforçados com grupos orgânicos específicos, conferem as propriedades específicas para a aplicação em cromatografia.

Por outro lado, Itagaki *et al.* (2003) relacionam a composição do sol com a morfologia do gel obtido.

O estudo realizado por Miranda (2014) é o que mais se assemelha ao presente trabalho. O que é natural dado que foi desenvolvido no âmbito dos objetivos do mesmo projeto de investigação – o projeto GelSpace. Os monólitos criados utilizam os mesmos três precursores e estes são sintetizados com a mesma aplicação proposta. O objetivo é encontrar uma formulação ótima contendo VTMS que, através de reforço polimérico, possa permitir preparar aerogéis com propriedades mecânicas melhoradas. São assim testadas diferentes quantidades incorporadas de polímero e testado o seu efeito no monólito final.

O presente trabalho pretende a obtenção de aerogéis para a utilização em isolamento. Assim, a incorporação polimérica é a maneira de reforço mecânico selecionada. A mistura de precursores utilizada permite obter um misto de reatividade, flexibilidade e pontos de incorporação da fase orgânica. Assim, contrariamente ao que se pretende obter na literatura, é importante obter um módulo de Young baixo, mas uma resistência à compressão melhorada em relação aos aerogéis não reforçados. A incorporação do polímero flexível PEG-DA ajudará a esse propósito. O reforço com PDMAEMA, um polímero inteligente, constitui uma novidade esperando-se conferir novas propriedades aos monólitos, atribuindo-lhes assim características ditas inteligentes. Pretende-se também estudar até que ponto a metodologia usada para incorporar a fase orgânica no esqueleto de sílica influencia as propriedades do monólito final.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais

A síntese dos aerogéis foi conseguida recorrendo 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 hidróxido de amónia (NH_4OH , $\approx 25\%$), aos solventes metanol (CH_3OH , $\geq 99.8\%$) e tetrahydrofurano (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $\geq 99.9\%$), ao monómero 2-(Dimetilamino)etil metacrilato, (DMAEMA, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\approx 98\%$), ao macrómero poli(etilenoglicol) diacrilato, (PEG-DA, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, Mn 575), ao iniciador 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, $\approx 98\%$). Todos estes fornecidos pela Sigma Aldrich. A água de elevada pureza (*h_{pw}*) foi obtida no *Direct Pure Water System* da Replile Bioscience.

Apenas o DMAEMA foi purificado anteriormente à utilização, recorrendo a uma coluna de sílica alumina.

3.2. Síntese do Esqueleto de Sílica (Procedimento A)

A síntese é realizada a temperaturas inferiores a 0°C , sendo para isso usado um banho de gelo e etanol. São preparadas duas soluções: uma solução de metanol com os precursores de sílica, VTMS, MTMS e TMOS, combinados em diferentes proporções de acordo com as formulações testadas, partindo de uma otimização prévia (Miranda, 2014), e a solução aquosa da base de concentração 1 M. As formulações testadas encontram-se detalhadas em 3.7.

Após adicionados todos os precursores, a solução é homogeneizada com agitação e é estabilizada a sua temperatura. É em seguida adicionada a base e é promovida a mistura das soluções apenas durante alguns segundos devido à rápida gelificação da mistura.

3. Parte Experimental

A solução final é colocada em seringas cilíndricas, onde ocorre a gelificação, conferindo a forma ao gel formado. Estas permanecem a 27°C na estufa durante as 48 h de envelhecimento. O aspeto dos géis após envelhecimento pode ser observado na Figura 3.1.



Figura 3.1- Géis após envelhecimento de 48 h.

Caso se deseje incorporar polímero no gel a metodologia é descrita na secção 3.3, caso contrário os géis são secos após o envelhecimento (secção 3.5).

3.3. Incorporação de Polímero por Difusão (Procedimento B)

Os géis formados anteriormente, após o envelhecimento, são desenformados e imersos numa solução contendo o monómero ou macrómero a incorporar, o iniciador AIBN e o novo solvente, THF. No caso do DMAEMA existe a necessidade de remover o oxigénio dissolvido da solução (borbulhando com azoto durante 30 minutos) antes de nela imergir os géis.

Durante o período em que os géis estão imersos na solução anterior, 72 horas, ocorre difusão do monómero/macrómero e do iniciador para os poros do gel, e o metanol aí existente é substituído pelo THF.

Após este período os géis são colocados num novo recipiente e imersos em THF puro, sendo sujeitos a um tratamento térmico durante 24 h que permite a polimerização dos monómeros e a ligação das cadeias formadas aos grupos vinil do esqueleto de sílica (Figura 3.2).

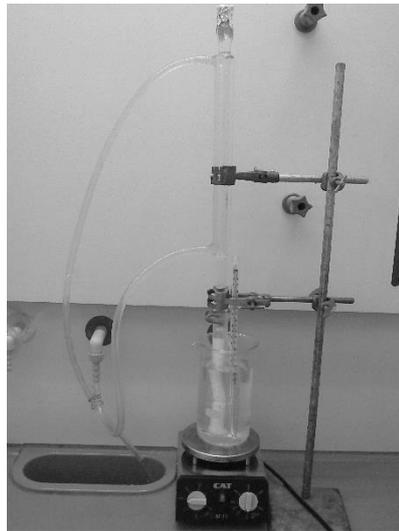


Figura 3.2- Montagem utilizada no tratamento térmico dos géis: placa de aquecimento, banho de óleo térmico, géis imersos em THF e condensador.

Após esta etapa os géis são secos.

3.4. Síntese One-pot (Procedimento C)

O procedimento e condições para a síntese *one-pot* é semelhante ao Procedimento A (secção 3.2), sendo que agora o monómero/macrómero é incorporado logo de início. Assim, são apenas destacadas as diferenças em relação ao procedimento anteriormente descrito.

São preparadas duas soluções: uma solução contém parte do metanol com os precursores de sílica, VTMS, MTMS e TMOS, na proporção selecionada; a outra solução é uma mistura aquosa da base (concentração 1 M) com o restante metanol, o monómero/macrómero e o iniciador. Os passos seguintes estão igualmente descritos no Procedimento A.

Após o envelhecimento, os géis são colocados num recipiente e imersos em THF puro, sendo depois sujeitos a um tratamento térmico durante 24 h (Figura 3.2) tal como ocorre no Procedimento B.

Esta metodologia permite obter diretamente um gel reforçado com polímero, sendo a etapa seguinte a de secagem (secção 3.5).

3. Parte Experimental

3.5. Secagem Supercrítica do Gel (Procedimento D)

A secagem dos géis é feita utilizando a tecnologia de extração supercrítica a baixa temperatura.

Os géis são colocados numa autoclave, dentro de uma estufa, que permite manter uma temperatura controlada. A secagem inicia-se com uma lavagem com metanol, com um caudal de 2 mL/min a uma pressão entre 120 e 140 bar durante 60 minutos. Após este período é bombeado CO₂ líquido, que entra na autoclave no estado supercrítico, permitindo a secagem do gel por extração do metanol. A extração com CO₂ é conduzida entre 120 e 150 bar com caudais entre 2 e 5 g/min. Todo o processo é conduzido a 50°C.

3.6. Secagem do Gel à Pressão Ambiente (Procedimento E)

Este procedimento foi utilizado como um teste, tendo então a finalidade de provar que as formulações em estudo podem ser secas por outros processos que não o da secagem supercrítica de baixa temperatura. A secagem a pressão ambiente permite facilitar o *scale up* das amostras, sendo possível secar monólitos de maiores dimensões e com diversas formas com um processo que requer menor controlo e é de menor complexidade.

A necessidade de existirem diferentes ciclos a diferentes temperaturas prende-se com a dificuldade em remover o metanol dos poros do monólito. Quanto menor a quantidade de solvente nos poros mais difícil se torna a sua evaporação devido às forças de capilaridade, requerendo então maior energia.

Os géis, dentro de uma caixa de Petri (onde ocorre o envelhecimento), são colocados dentro de uma estufa, onde decorre o processo de secagem. A secagem ocorre em dois ciclos, o primeiro com duração de 3 dias a 60°C e o segundo durante 3 horas a 100°C.

3.7. Sumário dos Géis Sintetizados

A nomenclatura das amostras sintetizadas é feita de acordo com o esquema JV_YX_PX'_X''_RX''' cujo significado de cada parcela se encontra na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Significado de cada parcela da nomenclatura dos géis.

Significado		Possibilidades Exploradas
Y	Tipo de Gel	A Aerogel X Xerogel
X	Formulação de Si	1 50% MTMS 30% VTMS 20% TMOS 2 40% MTMS 40% VTMS 20% TMOS 3 50% MTMS 40% VTMS 10% TMOS 4 50% MTMS 35% VTMS 15% TMOS
PX'	Polímero Incorporado	P0 Sem adição de polímero PP Adição de PEG-DA PD Adição de DMAEMA
X''	Metodologia de Incorporação do Polímero	I Imersão O One pot
RX'''	Razão Monómero/VTMS	Apresentadas em baixo

Inicialmente foram testadas quatro formulações diferentes dos precursores de sílica (alterando apenas a proporção de cada um). Destas foi selecionada uma (formulação 2) para a qual se estudou a incorporação de diferentes fases orgânicas. Assim, testou-se a incorporação do monómero DMAEMA e do macrómero PEG-DA utilizando duas metodologias diferentes para o efeito: imersão do gel de sílica e por *one-pot*. Foram também testadas várias quantidades de polímero incorporado. Igualmente testado, foi o solvente a utilizar na fase de polimerização (tratamento térmico dos géis). Desta forma foi testado o etanol e o THF, não sendo o primeiro escolhido pois ocorreu polimerização dos monómeros no seio do solvente (exterior do monólito).

As razões de monómero ou macrómero testadas (definidas como quantidade de monómero ou macrómero relativamente à quantidade de VTMS do esqueleto de sílica) visam encontrar um valor ótimo para a quantidade de fase orgânica a incorporar, recorrendo à avaliação das propriedades obtidas no monólito final em função desta quantidade. Na situação do PEG-DA, em imersão a razão testada prende-se com o facto deste ser um macrómero com um peso molecular já considerável e ser bi funcional. Assim, a razão de 1.6 pretende ser um valor superior à proporção estequiométrica (0.5), não necessitando de ser muito elevado porque o macrómero já possui uma cadeia carbonada com um tamanho suficiente para se sentir o seu efeito no monólito, mas representando um excesso para colmatar as restrições difusionais na rede de sílica. Na situação de *one-pot*, as razões testadas são inferiores para que o macrómero não interfira com a gelificação. Assim foi testada a razão estequiométrica (0.5) e a razão 1. Na situação do DMAEMA, por ser monómero, pretende-se que consiga crescer uma cadeia polimérica no interior do esqueleto de sílica. A razão testada de 10, no modo de imersão, possibilita a existência de vários monómeros para que isso aconteça e já foi utilizada anteriormente gerando resultados positivos (Miranda, 2014). Em *one-pot* foram testadas várias razões (0.5, 1, 2, 5) por forma a encontrar a quantidade máxima de polímero incorporado sem que este interfira com a gelificação e continue a produzir monólitos com as propriedades desejadas.

3. Parte Experimental

Foram realizadas pelo menos três réplicas concordantes, em cada amostra, salvo algumas exceções que constituíram um teste ou que foi desde logo observável que a amostra não apresentava características desejáveis. Assim foram replicadas as amostras JV_A1_P0, JV_A2_P0, JV_A2_PP_O_R0.5, JV_A2_PD_I_R10, JV_A2_PD_O_R1, JV_A2_PD_O_R2 e JV_X2_P0.

3.8. Caracterização dos Géis Híbridos

Após a síntese dos materiais híbridos, a sua caracterização é fulcral para determinar as suas propriedades químicas, físicas, mecânicas e térmicas. Em seguida são apresentadas as técnicas usadas no âmbito deste trabalho.

3.8.1. Indicadores de Desempenho dos Aerogéis

Consideram-se como indicadores de desempenho as propriedades chave que mais impacte têm na aplicação que se pretende atribuir aos materiais sintetizados – isolamento em ambiente aeroespacial. Assim, são as propriedades que serão analisadas em primeiro lugar e que terão um papel crítico quanto à determinação da viabilidade de cada material sintetizado na aplicação pretendida.

Massa Volúmica *Bulk*

A massa volúmica *bulk*, definida como a razão entre a massa e o volume, é obtida contabilizando o volume total de um bloco de material, ou seja, não subtraindo o volume de poros.

A medição desta propriedade, realizada com uma balança de precisão e um micrómetro digital, foi efetuada cortando, em cada amostra, blocos de material na forma de paralelepípedos, e medindo a sua massa bem como a sua dimensão nos três eixos. Todas as amostras foram sujeitas a esta caracterização. Os valores da massa volúmica *bulk* resultam de quatro medições independentes realizadas a cada réplica. Para cada amostra fez-se depois a avaliação da média dos valores usando os resultados das réplicas.

Condutividade Térmica

A medição da condutividade térmica permite determinar se os materiais sintetizados são ou não bons condutores de calor, ou seja, se podem ser utilizados como materiais isolantes (sendo que para isso devem apresentar uma condutividade térmica baixa).

A condução térmica é o fenómeno pelo qual se transmite energia, na forma de calor, das regiões de maior temperatura (maior energia) para as de menor temperatura de uma substância. É o único mecanismo em materiais sólidos visto os átomos ocuparem posições fixas na estrutura do material (Callister e Rethwisch, 2012).

As medições efetuadas são de acordo com o método *transient plane source*, no qual é utilizado um sensor plano contendo uma dupla espiral contínua condutora elétrica. As medições são efetuadas durante o processo de aquecimento da sonda derivado da passagem de corrente elétrica nesta. O calor gerado pela sonda é dissipado para a amostra. O registo da temperatura do sensor em função do tempo permite calcular então a propriedade desejada (Hot Disk, 2013).

Experimentalmente, a medição é efetuada no *TPS2500 Hot Disk Thermal Constants Analyser*, e compreende a colocação do sensor entre dois cilindros de amostra. Todas as amostras foram sujeitas a esta caracterização. Os valores de condutividade térmica resultam de uma média de quatro medições realizadas a cada réplica.

Picnometria de He

A picnometria de hélio tem como objetivo a determinação rigorosa do volume de amostra. Por ser um gás pequeno e ideal, o hélio consegue preencher todos os poros existentes (excetuando os poros fechados). Assim, o volume real de amostra é aproximadamente aquele que não consegue ser preenchido pelo hélio (Webb, 1997). Esta técnica permite então obter uma estimativa da massa volúmica verdadeira e, por consequência, da porosidade do material (equação 3).

$$\varepsilon (\%) = \left(1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{skeleton}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Esta técnica baseia-se na utilização da metodologia de deslocamento de gás, na qual se usam duas câmaras no interior do equipamento, a câmara da amostra e câmara de referência, ambas com volume conhecido. Após colocada a amostra na câmara apropriada, é injetado hélio nesta até este ocupar todo o espaço livre e é registado o valor da pressão. Ao abrir a válvula que liga as duas

3. Parte Experimental

câmaras, o hélio ocupa então o volume das duas câmaras sendo utilizado este novo valor de pressão de equilíbrio para a obtenção do volume da amostra (Webb, 1997).

A medição foi conduzida no equipamento *Accupyc 1330*, da *Micrometrics*. A análise foi efetuada moendo uma porção de amostra que é posteriormente colocada na câmara de amostra do equipamento. Foi sujeita a esta caracterização uma réplica de todas as amostras que geraram monólitos caracterizáveis. Os valores da porosidade apresentados resultam de dez medições de massa volúmica do esqueleto realizadas a cada amostra.

3.8.2. Estudo da Estrutura Química dos Aerogéis

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada com o objetivo de determinar a composição química dos materiais sintetizados. Esta técnica permite identificar ligações químicas, cujas vibrações ocorrem na gama do infravermelho, através da interação destas com a radiação infravermelha. A frequência da vibração é dependente da massa dos átomos envolvidos e da valência da ligação, sendo portanto única para cada ligação (Wade, 2003).

A caracterização dos aerogéis, realizada no espectrofotómetro *Jasco FT/IR 4200*, foi obtida para a região do IV médio, na gama de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Cada análise é efetuada recorrendo a pastilhas preparadas com 78.5-80 mg de KBr e 0.20-0.50 mg de amostra, dependendo esta última massa da densidade do material. Quer o KBr quer a amostra são moídos em separado e depois conjuntamente, sendo a seguir prensados. A pastilha é colocada no equipamento, atravessada pelo feixe de radiação IV e, é gerado um espectro de transmitância em função do número de onda. Foi sujeita a esta caracterização uma réplica de todas as amostras que geraram monólitos caracterizáveis.

Ângulo de Contacto

A medição do ângulo de contacto permite inferir sobre a composição química da superfície dos aerogéis, através da determinação da sua afinidade para um dado solvente. Conhecidos os reagentes utilizados, a sua estrutura e as reações químicas ocorridas entre eles e sendo determinada a afinidade da superfície com um dado solvente de interesse, é possível inferir sobre quais os grupos funcionais que predominam à superfície. Concretamente, como o solvente utilizado para a medição

dos ângulos de contacto é água, este teste visa determinar a hidrofobicidade dos materiais sintetizados.

A afinidade entre a superfície sólida do material e a superfície líquida do solvente é revelada pela forma física que a gota toma após os dois materiais entrarem em contacto, e consequentemente pelo ângulo de contacto. O ângulo de contacto (Figura 3.3) é definido como o ângulo formado pela interface líquido-sólido e pela superfície exterior da gota (interface líquido-gás-sólido). Quando a afinidade entre o líquido e o sólido é grande, o solvente espalha-se pela superfície sólida maximizando a área de contacto, obtendo-se ângulos de contacto muito baixos. A situação contrária, gera gotas com forma muito próxima à de uma esfera, procurando minimizar a área de contacto, devido à falta de afinidade entre fases. Nesta situação o ângulo de contacto atinge valores acima dos 90° (Adamson e Gast, 1997).

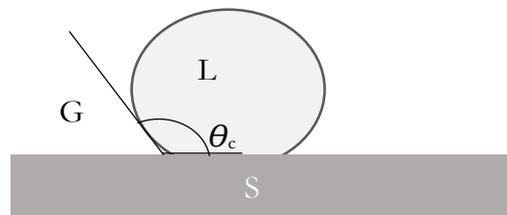


Figura 3.3- Representação esquemática do ângulo de contacto.

A convenção é então que um solvente é designado molhante se o ângulo de contacto obtido for inferior a 90° , revelando superfícies liofílicas (as forças de adesão entre o líquido e o sólido são mais fortes que as forças de coesão no interior do líquido), e não molhante se o ângulo de contacto for superior a 90° , revelando superfícies liofóbicas.

A medição utilizando a técnica *sessile drop* compreende a deposição de uma gota de água sobre a superfície de um bloco de material, o seu registo por uma câmara, o traçar do perfil da gota e finalmente a obtenção do valor através da equação de Young. Para a utilização desta técnica ser válida, é necessário reunir um dado conjunto de condições, como por exemplo: a retroiluminação deve permitir um contraste suficiente entre a gota e o plano de fundo; a câmara deve conseguir focar de forma nítida a gota e a superfície do material; a superfície do material é plana e nivelada; a rugosidade da superfície é desprezável; a absorção da gota pelo material não é significativa e a gota atingiu o equilíbrio de forma (Duncan *et al.*, 2005).

Problemas com esta técnica estão associados a *swelling*, rugosidade ou absorção de líquidos pela superfície sólida. As forças de capilaridade, causadas por forças de adesão mais fortes que de coesão (traduzíveis na energia de superfície), são responsáveis pela absorção de líquido nos materiais porosos. A velocidade de penetração do líquido de teste em superfícies rugosas ou

3. Parte Experimental

porosas depende da energia de superfície, da reologia do fluido, da geometria dos poros, entre outros fatores. Assim, nos materiais porosos é normal que o ângulo diminua com o tempo, à medida que o líquido de teste penetra na superfície, sendo observável alteração da forma e volume da gota. Quando a porosidade do sólido é especialmente elevada, a rápida velocidade de absorção pode interferir com as medições, pois a absorção do líquido cria alterações na superfície (Duncan *et al.*, 2005).

A determinação do ângulo de contacto realizada no equipamento *OCA 20* da *DataPhysics*, foi efetuada assim que a gota caiu na superfície de material se foi observável que a gota atingiu uma forma estável. Todas as amostras foram sujeitas a esta caracterização. Os valores de ângulo de contacto são obtidos a partir da avaliação da média de oito a dez medições a cada réplica.

Ressonância Magnética Nuclear - RMN

Com a ressonância magnética nuclear pretende-se provar a existência de polímero ligado ao esqueleto de sílica nos monólitos híbridos através da deteção dos núcleos que constituem esta molécula. É utilizado ^1H RMN por o hidrogénio ser um elemento abundante nas moléculas orgânicas. Nesta técnica é possível a deteção de núcleos que possuem spin não negativo, ou seja, núcleos com número atómico ou de massa ímpar. Ao serem submetidos a um campo magnético e a radiação eletromagnética, tipicamente na gama de ondas de rádio, os núcleos organizam-se de forma paralela ou antiparalela ao campo magnético e absorvem a radiação causando uma inversão no seu spin. Desta forma, na análise de RMN os núcleos absorvem e reemitem energia, sob a forma de radiação eletromagnética. É a radiação emitida pelos núcleos que é detetada, ficando-se então a conhecer quais os núcleos que existem na amostra (Keeler, 2010).

Os núcleos são simultaneamente excitados com um pulso de radiação que permite analisar simultaneamente toda a gama de frequências. Através de transformada de Fourier o sinal detetado é convertido no espectro de RMN. O espectro de RMN é então uma representação de picos, cuja altura ou intensidade é relacionada com o número de núcleos existentes na amostra em função do desvio-químico dado pela escala delta (δ) em ppm (Keeler, 2010).

A posição dos picos no espectro, ou seja, o seu desvio-químico é relacionável com a quantidade de eletrões que envolvem os protões detetados, sendo que os núcleos em ambientes ricos em eletrões necessitam menos energia para serem excitados gerando picos para menores desvios químicos.

Para se obter o polímero este foi clivado da rede de sílica, por aminólise de acordo com o procedimento realizado por Zhao e Perrier (2006). O filtrado obtido é seco numa estufa utilizando vácuo para remover todo o solvente. A amostra para análise é preparada utilizando THF-d₈ como solvente e a amostra é analisada num espectrómetro *Bruker Avance III 400 MHz*, com uma sonda de detecção tripla *TX 5mm*. Foram apenas submetidas a esta análise as amostras contendo PDMAEMA.

3.8.3. Caracterização Termomecânica dos Aerogéis

Análise Térmica

Com a análise térmica visa-se a obtenção de informações sobre a composição dos géis. É possível avaliar a estabilidade térmica da amostra e a quantidade de fase orgânica e inorgânica existente nesta. A análise é feita recorrendo ao método simultâneo de TGA/DSC (*Thermogravimetric Analysis/Differential Scanning Calorimetry*). O método de TGA baseia-se na medição das variações de massa da amostra com a temperatura, enquanto que o método DSC se baseia na medição dos fluxos de calor de e para a amostra associados aos eventos que ocorrem nesta. A curva de TGA é então no caso deste trabalho, um registo da perda de massa da amostra em função da temperatura (Brown, 1998).

A análise foi realizada no equipamento *TA Instruments SDTQ600*. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 1200°C para os géis e até 600°C para os polímeros e a análise foi conduzida com uma atmosfera inerte de azoto. Foram utilizadas entre 4 a 4.5 mg de amostra previamente moída. Foi sujeita a esta caracterização uma réplica da maioria das amostras estudadas, dando ênfase aos aerogéis híbridos.

Teste de Compressão

O teste de compressão uniaxial permite estudar o comportamento mecânico dos monólitos obtidos quando o provete de teste é deformado por uma força de compressão uniaxial externa.

A deformação sofrida pelo material é de duas naturezas distintas: inicialmente o material sofre deformação elástica, tendo a capacidade de recuperar a sua forma inicial quando deixa de ser aplicada a força externa. Numa fase posterior, a deformação sofrida é permanente designando-se de deformação plástica. O teste continua até o provete partir (Callister e Rethwisch, 2012).

3. Parte Experimental

Do teste de compressão é obtido um diagrama de tensão-deformação, onde são visíveis a zona de deformação elástica, com declive constante (o módulo de Young), a zona de deformação plástica e a zona de rutura (Callister e Rethwisch, 2012).

São obtidos o módulo de Young, medida da rigidez do material, e a resistência à compressão, a tensão máxima alcançada antes da rutura (Callister e Rethwisch, 2012). Uma vez que se pretendem obter materiais flexíveis, é importante que o módulo de Young tenha um valor reduzido e que a percentagem de deformação à fratura seja elevada.

Os testes de compressão foram realizados no Laboratório de Ensaaios, Desgaste e Materiais (LED&MAT) do Instituto Pedro Nunes. Foram preparados provetes cilindros com dois centímetros de comprimento e cerca de 1.5 cm de diâmetro a partir dos monólitos obtidos. Foi sujeita a esta caracterização uma réplica apenas das amostras que foram consideradas melhores, tendo em conta a caracterização anteriormente realizada.

Análise Dinâmica Termomecânica - DMTA

A Análise Dinâmica Termomecânica (*DMTA, Dynamic Mechanical Thermal Analysis*) permite estudar propriedades mecânicas de materiais poliméricos em regime dinâmico e em função da temperatura. Neste trabalho, o DMTA será utilizado para estudar a resposta elástica dos monólitos à ação de uma força externa sinusoidal em função da temperatura, sendo portanto uma forma de testar o efeito do reforço polimérico nas propriedades mecânicas e de verificar em que medida é que o facto de um dos polímeros responder ao estímulo de temperatura (PDMAEMA) beneficia os géis para aplicações avançadas.

São calculados o módulo de armazenamento (E') e o módulo viscoso (E''), que medem respetivamente a resposta elástica e a resposta viscosa dos materiais, ou seja, a capacidade destes em armazenar energia ou em perder energia. A razão entre o E'' e o E' corresponde à tangente de delta ($\tan \delta$), que nos indica a capacidade que um material tem de dissipar energia. Quanto maior este parâmetro, maior a capacidade que um material tem em dissipar energia (Menard, 1999).

Tipicamente, um teste de DMTA é levado a cabo a diferentes frequências e os resultados obtidos são representados com recurso a três curvas distintas: E' vs T , E'' vs T e $\tan \delta$ vs T . Desta representação gráfica pode tirar-se facilmente a temperatura de transição vítrea (T_g), que é caracterizada por um pico no gráfico da $\tan \delta$ e também por um decréscimo acentuado no valor do E' . De salientar, que esta é a única transição sensível à frequência, isto é, quando o teste é feito em multifrequência apenas o pico da T_g se desloca. A fusão do material também se caracteriza por um

decaimento do módulo e por um pico na $\tan \delta$, mas neste caso o valor da temperatura não altera com a frequência (Menard, 1999).

As análises aos monólitos foram conduzidas no equipamento *Netzsch DMA 242D* no modo de compressão, de -130°C a 200°C , com frequência de 1, 2, 5, 10 Hz e com uma taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Os polímeros, colocados em *pockets* de aço inoxidável, foram analisados no equipamento *Tritec 2000 DMA equipment* no modo *single cantilever*, com frequências de 1 e 10 Hz, entre -150°C e 150°C . Os monólitos foram cortados em discos de 0.4 mm de espessura e 1.4 cm de diâmetro. Foi sujeita a esta caracterização uma réplica apenas das amostras que foram consideradas melhores, tendo em conta a caracterização anteriormente realizada.

3.8.4. Observação da Microestrutura dos Aerogéis

Microscopia Eletrónica de Varrimento - SEM

A microscopia eletrónica de varrimento é uma técnica que permite obter informações sobre a morfologia, tamanho e aparência da matéria ao serem produzidas imagens de elevada ampliação da superfície desta.

Esta técnica baseia-se na utilização de um feixe de eletrões focado numa pequena porção da amostra, sendo depois esta varrida pelo feixe, sob vácuo. O feixe, ao incidir na amostra provoca a emissão de eletrões secundários a partir desta, gerando também eletrões retro difundidos e a emissão de raios-x. A deteção dos eletrões secundários permite gerar imagens do material enquanto que a deteção dos eletrões retro difundidos e dos raios-x (EDS - *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) permite obter informação química sobre a amostra. É necessária a deposição de um pequeno filme de ouro sobre a amostra, por deposição física de vapor (PVD), para que esta possa ser analisada quando a mesma não é boa condutora elétrica. Este revestimento permite escoar os eletrões primários do feixe para o porta-amostras, de modo a que estes não se acumulem na superfície da amostra, deteriorando a qualidade da imagem e até a própria amostra.

A montagem foi realizada colocando finas tiras de material numa bolacha (porta-amostras), ligeiramente comprimidas, sendo depois esta revestida com ouro, durante quinze segundos, por PVD.

A análise foi conduzida no equipamento *ZEISS MERLIN Compact/VPCompact, Field emission scanning electron microscope (FESEM)* no LED&MAT do Instituto Pedro Nunes. Foi sujeita a esta

3. Parte Experimental

caracterização uma réplica apenas das amostras que foram consideradas melhores, tendo em conta a caracterização anteriormente realizada.

Espectroscopia Dispersiva de Energia de Raios-X - EDS

A espectroscopia dispersiva de energia de raios-x (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) permite a deteção de raios-x característicos emitidos pela amostra após a incidência do feixe de eletrões. É assim possível através da recolha desta radiação, determinar a energia da mesma, a qual é correlacionável com a composição elemental de pequenos volumes de amostra.

Esta análise, acoplada ao SEM, foi utilizada com o propósito de caracterizar quimicamente porções de amostra cuja morfologia suscitou dúvidas sobre a sua composição.

A análise de EDS pode ser feita de forma qualitativa ou quantitativa, sendo que nesta última a composição química elemental da amostra é quantificada. Esta análise possui algumas limitações, como a não deteção dos elementos mais leves que o sódio ou a existência de picos que não correspondem à existência de um elemento (artefacto).

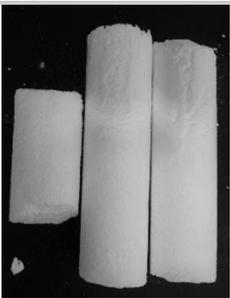
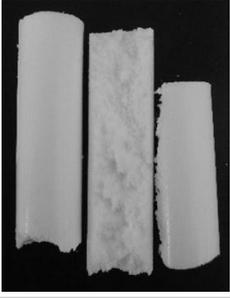
A análise realizou-se com recurso ao *XMaxN* da *Oxford* e ao *software Aztec*, no LED&MAT do Instituto Pedro Nunes. O módulo EDS encontra-se acoplado ao SEM identificado na secção anterior.

4. Resultados Obtidos e Discussão

4.1. Observações Laboratoriais

A Tabela 4.1 apresenta os resultados observáveis de todas as amostras testadas, através de uma fotografia e da descrição do aspeto destas.

Tabela 4.1 – Descrição do aspeto e características observáveis dos aerogéis/xerogéis sintetizados.

Amostra	Fotografia	Observações
JV_A1_P0		Rígido mas ligeiramente flexível (compressão); liberta pó; pouco reprodutível - partes com superfície muito rugosa e porosa com muita libertação de pó e partes com libertação de pouco pó e superfície vitrificada; aspeto tipo esferovite
JV_A2_P0		Rígido mas ligeiramente flexível (compressão); liberta pouco pó; aspeto tipo esferovite; muito reprodutível
JV_A3_P0		Não gelificou
JV_A4_P0		Gelificação parcial; nem sempre foi possível obter monólitos cilíndricos; quase não liberta pó

4. Resultados Obtidos e Discussão

Tabela 4.1 – Descrição do aspeto e características observáveis dos aerogéis/xerogéis sintetizados (continuação).

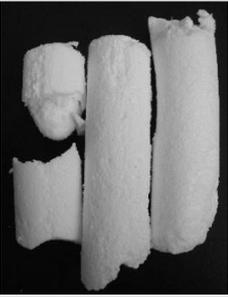
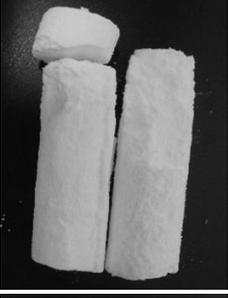
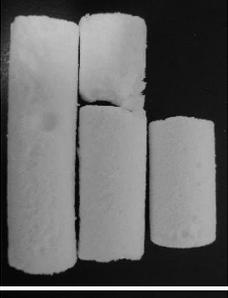
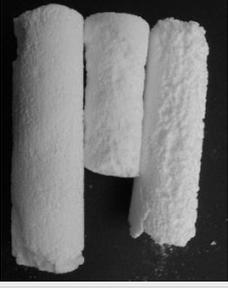
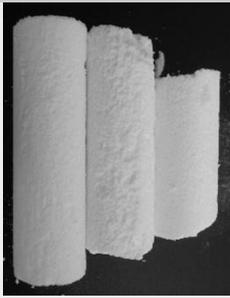
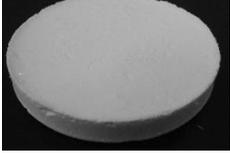
Amostra	Fotografia	Observações
JV_A2_PP_I_R1.6		Rígido; perdeu a superfície brilhante do monólito sem reforço; não liberta pó mas esfarela-se; tendência a quebrar com forças fracas; heterogéneo (regiões rígidas e outras mais flexíveis)
JV_A2_PP_O_R0.5		Maior flexibilidade quando comparado com o aerogel sem reforço; uma das réplicas é muito flexível; liberta pó; superfície muito porosa
JV_A2_PP_O_R1		Monólitos deformados e extremamente densos após secagem supercrítica; sem flexibilidade; géis fraturaram na secagem; polimerização no exterior do gel com refluxo em etanol; não liberta pó
JV_A2_PD_I_R10		Quase não liberta pó; extremamente rígido; heterogéneo; difícil de cortar
JV_A2_PD_O_R0.5		Rigidez semelhante ao gel à base de sílica; superfície com tendência a ser porosa; liberta pó

Tabela 4.1 – Descrição do aspeto e características observáveis dos aerogéis/xerogéis sintetizados (continuação).

Amostra	Fotografia	Observações
JV_A2_PD_O_R1		Liberta pó; gel flexível
JV_A2_PD_O_R2		Liberta pó; gel flexível; superfície baça mas fechada
JV_A2_PD_O_R5		Liberta pouco pó; gel muito rígido; aspeto vítreo; difícil de cortar
JV_X2_P0		Liberta algum pó; apresenta alguma flexibilidade; aspeto tipo esferovite

A Tabela 4.1 contém informação suficiente para uma primeira análise sobre as amostras mais promissoras. Essa análise é feita, conjuntamente com os indicadores de desempenho, na secção seguinte.

4.2. Indicadores de Desempenho dos Aerogéis

A Tabela 4.2 contém os valores de massa volúmica *bulk*, condutividade térmica, porosidade e ângulo de contacto de cada amostra. Estes valores, quando aplicável, são uma média das medições realizadas em todas as réplicas e encontram-se acompanhadas do respetivo intervalo de confiança a 95%.

Em primeiro lugar foi seleccionada, de entre as quatro formulações de sílica testadas (todas elas contendo os precursores VTMS, MTMS, TMOS), a formulação que gerava os melhores

4. Resultados Obtidos e Discussão

monólitos, sendo então essa a formulação a usar nos géis híbridos. Essa análise foi realizada com base nos indicadores de desempenho previamente referidos e nos resultados observáveis.

Assim, as formulações 3 e 4 são excluídas por não terem gelificado nas melhores condições. As restantes (formulações 1 e 2) apresentam propriedades muito parecidas para a densidade *bulk*, condutividade térmica e porosidade (Tabela 4.2). A escolha recaiu sob a formulação que gera resultados mais reprodutíveis e que liberta menos pó. Foi então selecionada a formulação 2.

Os monólitos obtidos pela formulação 2 são mais densos quando secos à pressão ambiente do que pelo método supercrítico. Este resultado é o esperado tendo em conta as alterações estruturais que ocorrem no gel durante a secagem à pressão ambiente. No entanto, é observável que a diferença de densidades *bulk* e de porosidade é pequena podendo dever-se ao facto do gel possuir flexibilidade e hidrofobicidade, resistindo às forças de capilaridade – o que justifica a ausência de fissuras e de encolhimento significativo após secagem evaporativa. O xerogel apresenta uma condutividade térmica menor do que o aerogel, o que à primeira vista é incoerente com a sua maior densidade. No entanto, e uma vez que a porosidade do monólito em xerogel e aerogel é muito próxima, a diminuição da condutividade térmica será devida a uma diminuição da componente gasosa da condutividade térmica. Uma vez que na secagem à pressão ambiente a matriz tridimensional sofre um encolhimento, existe uma quantidade maior de poros de menores dimensões que nos monólitos obtidos em aerogel. Os poros de menor dimensão apresentam menor componente gasosa da condutividade térmica (Durães *et al.*, 2015).

Comparando o gel à base de sílica com os géis hibridizados através do método de imersão, observamos uma clara tendência para o aumento da densidade *bulk* quando se incorpora a fase orgânica no gel. Este aumento, mais significativo no caso de incorporação de PDMAEMA, é acompanhado por um aumento na condutividade térmica e decréscimo da porosidade dos materiais.

Analisando apenas as amostras em que foi adicionado o mesmo polímero, e comparando estas com a amostra em que não temos polímero, é notório que a incorporação de polímero por imersão não aparenta melhorar as propriedades do material; no entanto, nos géis obtidos por *one-pot* foi possível encontrar uma concentração para o polímero para a qual as propriedades do aerogel melhoraram, obtendo-se então uma densidade e condutividade térmica mais baixas, bem como géis mais flexíveis e ligeiramente mais porosos (devido à interferência que os monómeros exercem na gelificação). Contudo, aumentando a concentração de polímero ocorre a situação em que o gel obtido fica extremamente denso e encolhido (com razão 1 de PEG-DA e razão 5 de DMAEMA). Nestas condições foi impossível caracterizar o gel formado.

Incorporando PEG-DA, tendo em conta os resultados apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, é evidente que, do ponto de vista das propriedades chave do aerogel, obteve-se uma amostra que melhora as características do gel, a amostra JV_A2_PP_O_R0.5. É então obtido um gel mais flexível, menos denso e mantendo a boa característica isolante.

Incorporando PDMAEMA e considerando novamente os resultados das tabelas 4.1 e 4.2 e as propriedades chave definidas é visível que as amostras JV_A2_PD_O_R1 e JV_A2_PD_O_R2 originam monólitos com características melhoradas. Por ser mais reprodutível e por incorporar uma maior quantidade de polímero para resultados semelhantes, a amostra JV_A2_PD_O_R2 foi considerada a melhor nesta situação. Esta permitiu a síntese de aerogéis flexíveis com melhores características do que o gel à base de sílica sem reforço. É então obtido um gel mais flexível, menos denso e com melhores propriedades de isolamento.

Tabela 4.2 – Propriedades obtidas para géis sintetizados.

Amostra	ρ_{bulk} /kg.m ⁻³	k /W.m ⁻¹ .K ⁻¹	ε / %	θ_c /°
JV_A1_P0	142.3 ± 10.2	0.063 ± 0.006	89.4	143 ± 9
JV_A2_P0	148.8 ± 5.6	0.063 ± 0.004	89.0	144 ± 12
JV_A3_P0	---	---	---	---
JV_A4_P0	149.3	0.060	88.8	141
JV_A2_PP_I_R1.6	147.5	0.072	88.2	112
JV_A2_PP_O_R0.5	132.7 ± 7.6	0.061 ± 0.017	90.5	151 ± 6
JV_A2_PP_O_R1	---	---	---	---
JV_A2_PD_I_R10	181.5 ± 50.5	0.067 ± 0.022	86.2	122 ± 56
JV_A2_PD_O_R0.5	144.1	0.058	--	133
JV_A2_PD_O_R1	127.9 ± 7.7	0.052 ± 0.001	91.1	145 ± 4
JV_A2_PD_O_R2	122.6 ± 6.8	0.050 ± 0.007	91.1	150 ± 9
JV_A2_PD_O_R5	---	---	---	---
JV_X2_P0	161.2 ± 88.4	0.060 ± 0.001	88.0	137 ± 76

4.3. Estudo da Estrutura Química dos Aerogéis

4.3.1. FTIR

A caracterização da estrutura química das amostras inicia-se com o estudo dos grupos estruturais, tendo-se recorrido à espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier. A Figura 4.1 apresenta os espectros de infravermelhos dos aerogéis das várias formulações à base de sílica não reforçados. A Figura 4.2 contém os espectros dos aerogéis da formulação 2, sem

4. Resultados Obtidos e Discussão

reforço e reforçados com PEG-DA; Por outro lado a Figura 4.3 compara os espectros dos aerogéis da formulação 2, sem reforço e reforçados com PDMAEMA.

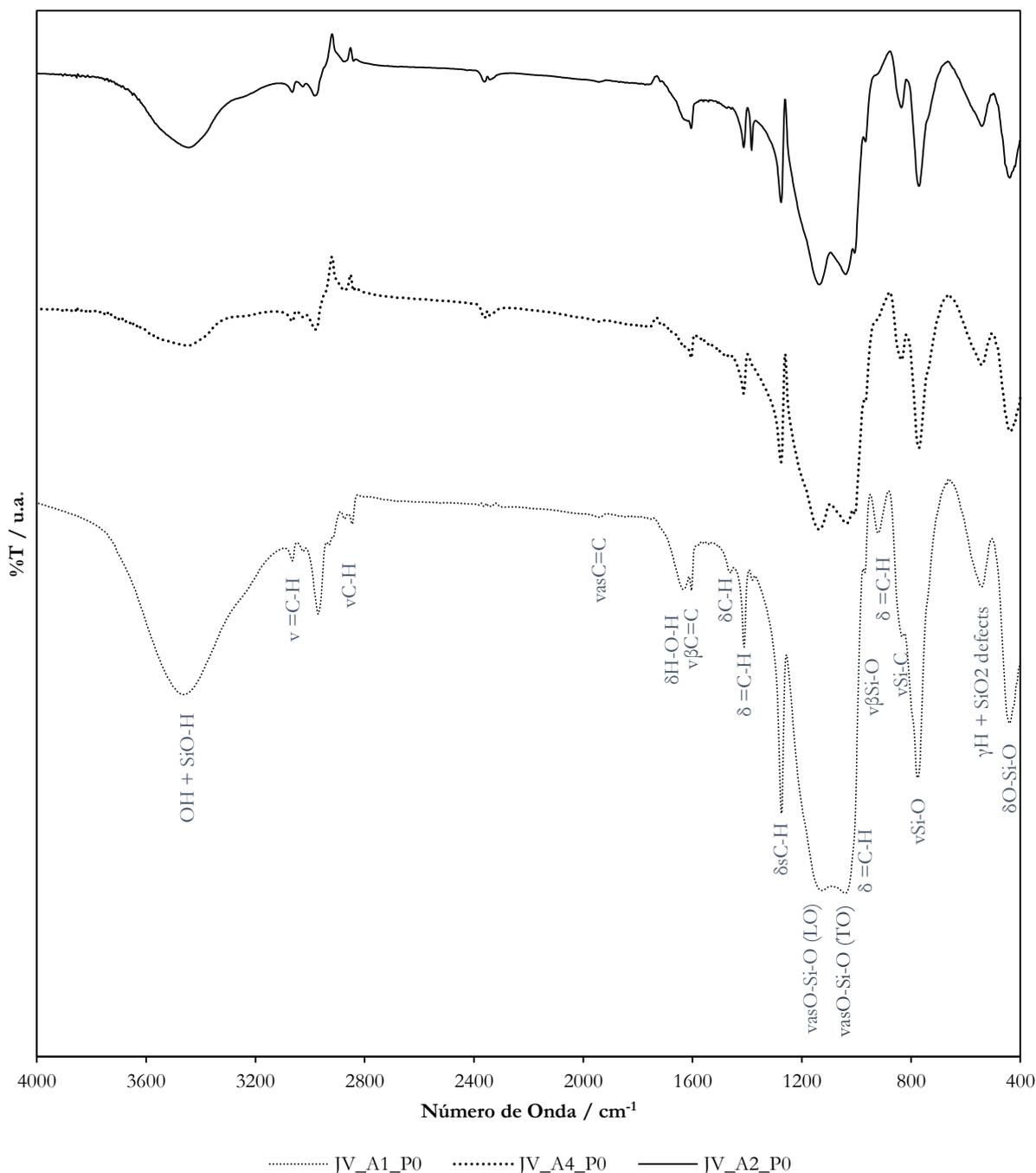


Figura 4.1 – Espectros de FTIR dos vários aerogéis à base de sílica não reforçados. (v-vibração de alongamento, vs-vibração de alongamento simétrica, vas-vibração de alongamento assimétrica, δ - vibração de deformação, δ s-vibração de deformação simétrica (torção), δ as -vibração de deformação assimétrica (torção), v β -vibração de deformação no plano, γ -vibração de deformação fora do plano).

Através da observação da Figura 4.1, é evidente que as três formulações testadas que originaram monólitos sem reforço possuem uma estrutura química muito análoga. As pequenas diferenças nas proporções dos três precursores não são significativas revelando, com pequenas

exceções, picos em iguais valores de número de onda (*vide* ANEXO A). São visíveis picos nos gráficos que correspondem à vibração da ligação Si-O-Si para números de onda de 438 (deformação), 540 (defeitos de SiO₂), 771 e entre 1039 e 1135 cm⁻¹ (alongamento), confirmando a formação da estrutura de sílica.

São também observáveis picos referentes aos grupos alquila dos alcóxidos de silano tri funcionais utilizados. Assim, têm-se a 540, 920, 1002, 1383, 1604 (alongamento da ligação dupla), 1940, 3027 e 3065 cm⁻¹ picos que correspondem a modos vibracionais do grupo vinilo do VTMS, e a 835, 1276, 1477, 2839, 2875 e 2982 cm⁻¹ têm-se picos que correspondem a modos vibracionais do grupo metilo do MTMS. É também observável uma banda causada pelas ligações OH, resultantes de pontes de hidrogénio estabelecidas na estrutura.

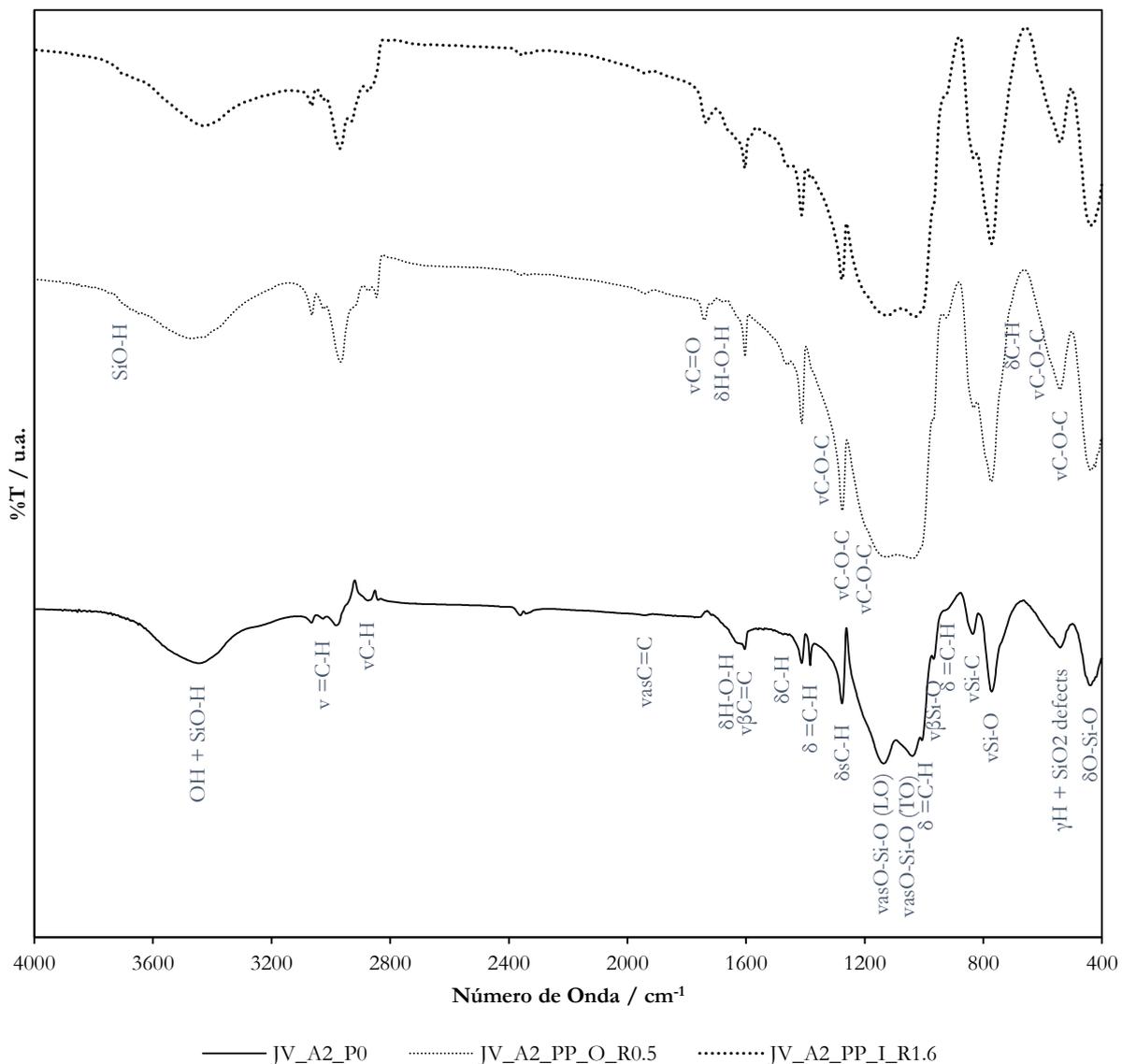


Figura 4.2 – Espectros de FTIR dos aerogéis derivados da formulação 2, sem reforço e com reforço com PEG-DA. (ν-vibração de alongamento, vs-vibração de alongamento simétrica, vas-vibração de alongamento assimétrica, δ- vibração de deformação, δs-vibração de deformação simétrica (torção), δas -vibração de deformação assimétrica (torção), νβ- vibração de deformação no plano, γ-vibração de deformação fora do plano).

Comparando agora os espectros das amostras contendo polímero e das amostras que não contêm polímero é constatável que a rede de sílica permanece, continuando bastante visíveis as bandas características das vibrações da ligação Si-O-Si (figuras 4.2 e 4.3). É visível também que junto às bandas largas da vibração $\nu_{as}O-Si-O$ existe sobreposição de vibrações, causando ombros no espectro. A sobreposição é devida às vibrações de grupos funcionais existentes nos polímeros, nomeadamente a vibração $\nu C-O-C$, existente nos dois polímeros utilizados, que é visível entre 1100 e 1200 cm^{-1} .

A indicação de que foi incorporada a fase polimérica em todos os aerogéis híbridos surge também através do pico da vibração $\nu C=O$ próximo dos 1700 cm^{-1} , presente apenas nas amostras híbridas.

Apesar de evidenciada a existência de grupos funcionais associados às fases poliméricas em estudo nas amostras híbridas, é também evidenciado que a existência de grupos vinilo permanece na estrutura (banda nos 1600 cm^{-1}). Assim pode-se concluir que permanecem locais ativos no esqueleto de sílica e/ou nos monómeros/macrómeros que não reagiram, ou seja, nem todos os grupos vinilo foram utilizados para estabelecer a ligação entre as duas fases. Este facto deve-se à complexidade do sistema de poros do esqueleto de sílica, podendo impedir a migração dos monómeros e do iniciador até aos grupos vinilo. Para além disso, o monómero/iniciador podem também estar a sofrer impedimento estérico causado pelos grupos metilo.

Uma vez que a linha de base não está igualmente nivelada em todos os espectros, é difícil relacionar a dimensão dos picos com a quantidade de grupos causadores da vibração na estrutura. No entanto, os espectros sugerem que, nas amostras contendo PDMAEMA, a reação dos grupos vinilo com a fase orgânica (banda a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) é mais completa em *one-pot* do que em imersão, e que quanto maior a razão de monómero/VTMS em *one-pot* menos completa é a reação. Nesta situação, o polímero pode apresentar um peso molecular mais elevado, o que causa maior efeito de impedimento estérico dificultando o acesso a grupos vinilo que não reagiram. É também verificado que a banda correspondente à ligação C=O é mais forte na amostra JV_A2_PD_O_R2 sugerindo maior quantidade de PDMAEMA ligado ao esqueleto de sílica. Conjugando as duas observações parece que a tendência ao aumentar a razão de monómero/VTMS em *one-pot* resulta numa maior quantidade de polímero incorporado.

4.3.2. Ângulo de Contacto

Os materiais apresentam, no geral, elevada hidrofobicidade devido à presença dos grupos metilo e vinilo na estrutura do gel (derivados, respetivamente dos precursores MTMS e VTMS), revelando ângulos de contacto elevados.

Os géis à base de sílica, quando em aerogel não reforçados, apresentam todos valores muito próximos, o que indica que a variação da proporção de precursores na formulação tem pouco impacto nesta propriedade, uma vez que a soma da quantidade de VTMS com a de MTMS adicionada é sempre igual ou superior a 80% da quantidade total de precursores de sílica. Os espectros de FTIR revelaram que a estrutura química das três formulações sem reforço é muito semelhante, sendo então essa a razão do ângulo de contacto ser similar nestas formulações. A formulação 2 dá origem a um xerogel com um pequeno decréscimo do ângulo de contacto quando comparado com o aerogel correspondente.

Nos géis onde a incorporação de polímero é feita através da metodologia de imersão, é notória uma clara diminuição do valor do ângulo de contacto. Os valores obtidos, apesar de acima dos 90°, são considerados como estando na zona de transição entre hidrofílicos e hidrofóbicos. Nesta situação, é provável que haja um efeito misto dos grupos hidrofóbicos dos precursores de sílica com os grupos hidrofílicos dos polímeros, o que provoca a diminuição do ângulo.

Nestes materiais foi também possível observar que existiam blocos de material que absorviam rapidamente o líquido de teste, sendo impossível obter uma medição. A ocorrência deste fenómeno foi explicada anteriormente (secção 3.8.2). Assim, os valores registados são apenas das situações em que a gota não sofreu rápida absorção por parte do gel, sendo possível realizar a medição. Desta forma, é também provável que não seja só a existência de polímero que contribua para a maior hidroflicidade do material, mas que durante o tempo em que o gel esteve submerso na solução da fase orgânica tenham ocorrido algumas alterações estruturais ao nível do tamanho e forma dos poros facilitando a penetração do líquido de teste na estrutura.

Foi posteriormente testada a absorção de água pelos monólitos. Desta forma, foram depositadas gotas em vários pedaços de amostra, tendo-se registado que todos os blocos testados, à exceção de algumas peças numa réplica da amostra JV_A2_PD_I_R10, absorveram completamente todas as gotas até ser visível que estas se encontravam “encharcados”. É assim visível a heterogeneidade dos materiais sintetizados com a metodologia de imersão. A amostra JV_A2_PD_I_R10 absorveu lentamente as gotas sobre esta depositadas, sendo possível observar que a gota tomava uma forma esferoide tal como observado aquando da realização do ângulo de contacto, sugerindo uma superfície com natureza hidrofóbica.

A incorporação de polímero por *one-pot* não tem uma alteração tão significativa no ângulo de contacto. É observável que a amostra JV_A2_PD_O_R0.5 é a que revela menor ângulo de contacto no caso destas amostras. A tendência geral nestas amostras é a de manter ou aumentar o ângulo de contacto, levando a materiais com um comportamento hidrofóbico mais significativo. A hidrofobicidade dos monólitos obtidos por *one-pot* pode dever-se à interferência do polímero na gelificação, gerando poros de menores dimensões e existindo um arranjo espacial mais organizado dos percursos em redor da cadeia polimérica, o que altera a textura da superfície.

O PEG-DA forma uma estrutura reticulada (devido a possuir uma ligação dupla em cada extremidade da cadeia) que é hidrofílica. A amostra JV_A2_PP_O_R0.5 gera no entanto monólitos com ângulo de contacto ligeiramente superior em relação ao sistema sem reforço (amostra JV_A2_P0), possivelmente por os monólitos terem poros de menores dimensões.

A incorporação de DMAEMA, em *one-pot*, contribui para a hidrofobicidade do material, sendo observável que aumentando a razão de monómero incorporado aumenta o ângulo de contacto. Contudo é de referir que as diferenças observadas se encontram dentro da incerteza do ângulo de contacto do sistema sem reforço, logo só podem ser interpretadas como tendências.

4.3.3. RMN

Foram submetidas à análise de ressonância magnética nuclear as amostras JV_A2_PD_I_R10 e JV_A2_PD_O_R2. No entanto apenas se conseguiu localizar PDMAEMA na amostra JV_A2_PD_I_R10. O espectro correspondente encontra-se na Figura 4.4.

O facto de não existir polímero na amostra preparada da amostra JV_A2_PD_O_R2 pode dever-se a um conjunto de fatores, uma vez que a análise de FTIR comprova a existência do polímero no gel obtido. Esses fatores são: ineficácia da aminólise, não tendo sido separado o polímero da sílica; quantidade de polímero na amostra preparada muito baixa tendo em conta o limite de deteção do equipamento; pequena quantidade de polímero incorporado, o que origina dificuldade na preparação da amostra devido à pequena quantidade de filtrado obtido. É de referir também que na metodologia de imersão é mais provável os radicais em crescimento reagirem entre si, culminando a polimerização sem que o polímero se ligue à sílica. Desta forma a aminólise pode ser mais eficaz nesta situação resultando em mais polímero na amostra analisada.

4. Resultados Obtidos e Discussão

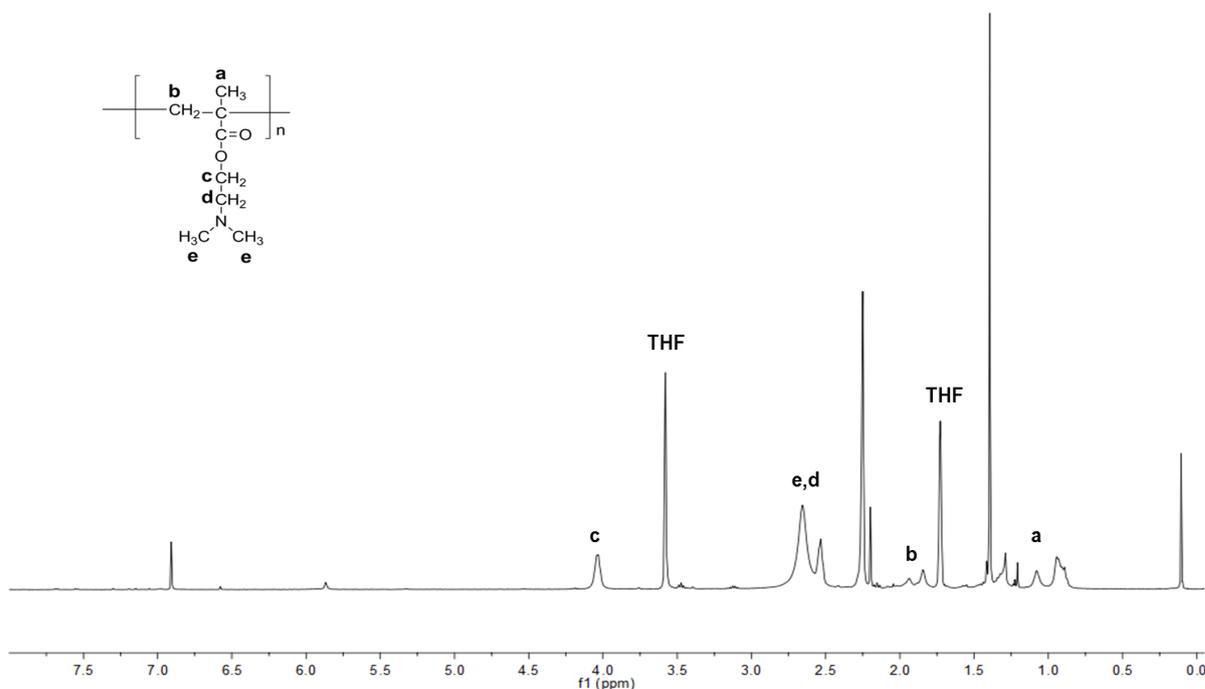


Figura 4.4 – Espectro de ¹H RMN da amostra JV_A2_PD_I_R10.

Analisando a figura, observa-se que são visíveis os desvios químicos referentes aos vários grupos característicos da molécula. Assim, é possível concluir que existe PDMAEMA na estrutura. No entanto, não é possível concluir se, tal como se pretendia, o PDMAEMA detetado se encontrava ligado ao esqueleto de sílica ou não, visto não ter sido detetado nas duas amostras.

4.4. Caracterização Termomecânica dos Aerogéis

4.4.1. Análise Térmica

A Figura 4.5 e a Figura 4.6 apresentam, respetivamente, as curvas de TGA para o aerogel sem reforço JV_A2_P0, para os respetivos aerogéis híbridos com PEG-DA e PDMAEMA e para os polímeros correspondentes. Para realizar a análise termogravimétrica aos polímeros, os monómeros foram polimerizados utilizando as condições do tratamento térmico a que os géis são sujeitos. Para avaliar a eficiência da metodologia de imersão, ou seja, avaliar até que ponto os monómeros se conseguem difundir no interior do esqueleto de sílica, os monólitos obtidos por imersão foram sujeitos à análise de três formas distintas. Na primeira, a amostra sujeita à análise é representativa do todo do monólito (contendo partes da superfície externa e do interior), na

segunda a amostra é proveniente apenas da superfície externa do monólito e, por fim, na terceira análise, a amostra é proveniente apenas do interior do monólito. As diferentes curvas estão incluídas nas figuras supracitadas.

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os fenômenos obtidos em cada amostra, através de uma breve descrição, as respectivas temperaturas de *onset*, *end*, a perda de massa e os intervalos de temperaturas nos quais se dá a perda de massa. É também apresentada uma estimativa da massa de polímero para cada aerogel híbrido pela diferença entre a massa residual do material sem reforço e dos materiais reforçados com polímero.

A massa residual no final de cada análise corresponde à quantidade de compostos inorgânicos na amostra que não são degradáveis termicamente até 1200°C.

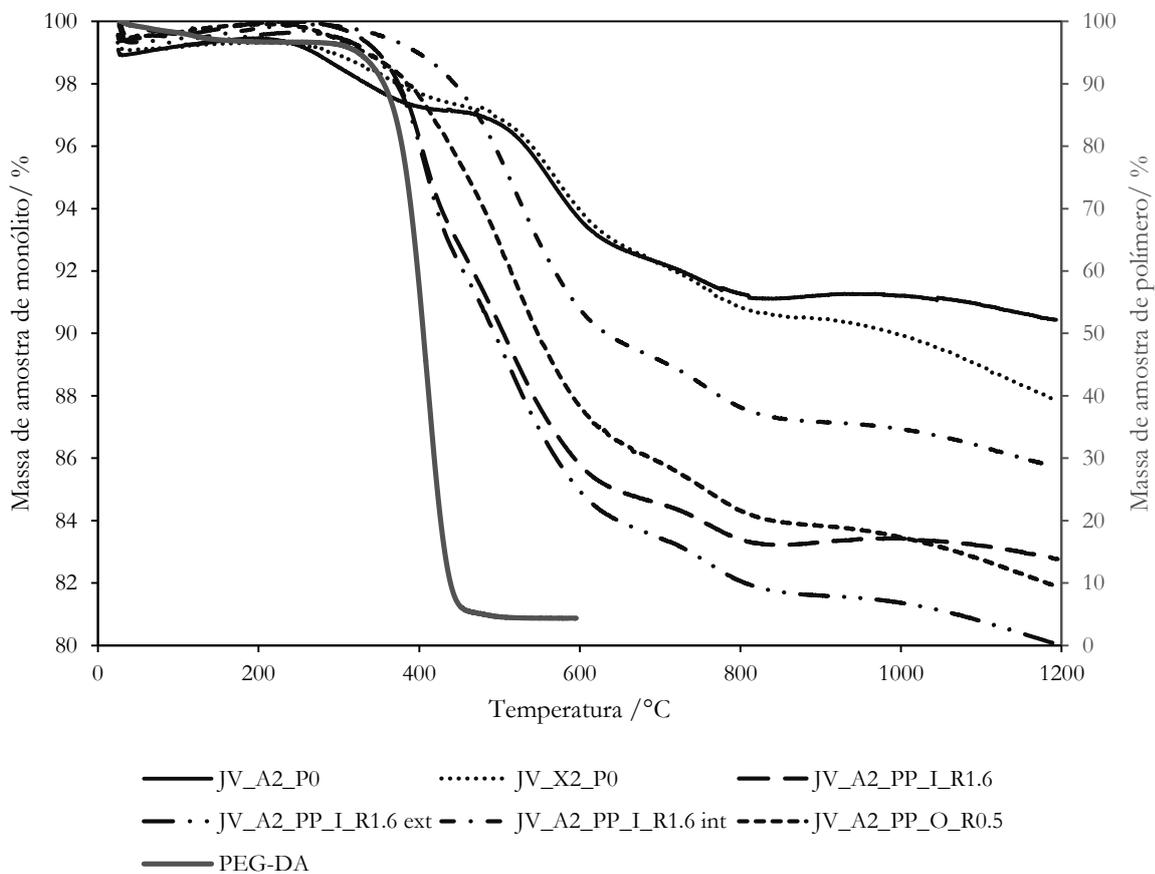


Figura 4.5 – Curvas de TGA para os aerogéis à base de sílica derivados da formulação 2, sem reforço e reforçados com PEG-DA.

4. Resultados Obtidos e Discussão

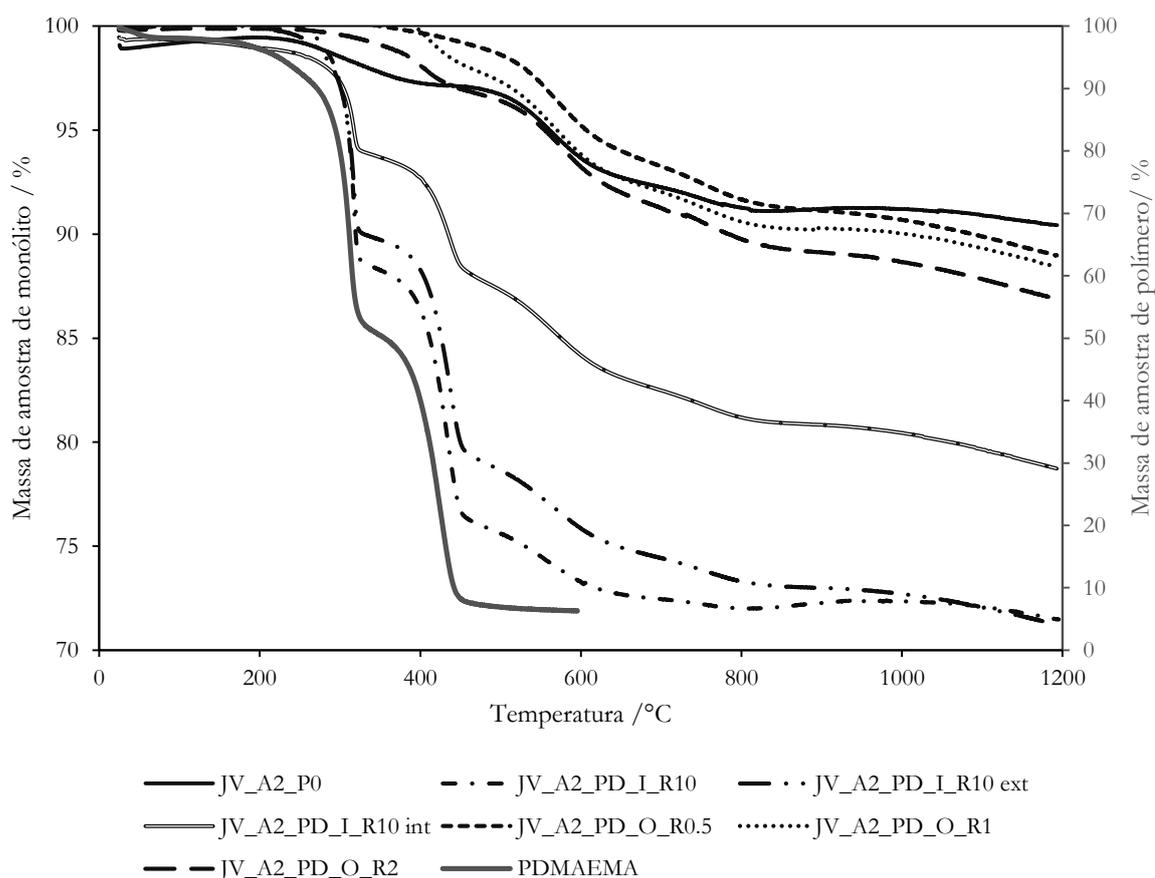


Figura 4.6- Curvas de TGA para os aerogéis à base de sílica derivados da formulação 2, sem reforço e reforçados com PDMAEMA.

Analisando a Figura 4.5 é observável que a formulação 2 sem reforço apresenta curvas de decomposição similares, em xerogel e em aerogel, com o xerogel a sofrer maior degradação após os 800°C, quando ocorre a densificação da rede e degradação das ligações Si-O em defeitos. Os aerogéis híbridos com PEG-DA apresentam maior estabilidade térmica, iniciando-se o primeiro fenómeno, e portanto a primeira queda de massa significativa, a uma temperatura superior à observada no aerogel à base de sílica não reforçado e também superior à que o polímero se degrada (Tabela 4.3). Este facto deve-se à elevada estabilidade das ligações entre o carbono e o silício, sendo que o material híbrido apresenta estabilidade acrescida relativamente a qualquer uma das fases individuais. A maior perda de massa nestas formulações ocorre sensivelmente entre os 400 e os 600°C. Verifica-se ainda que há incorporação de polímero na estrutura de sílica, visível pela menor massa de resíduo obtido (comparando com a situação sem reforço) e pela forma da curva, que se aproxima à curva de decomposição do polímero, sendo o primeiro fenómeno observado o da decomposição do polímero.

Observa-se que de facto a metodologia de imersão cria heterogeneidades no material (como registado na secção 4.1), existindo dificuldade do macrómero em se difundir pela estrutura de sílica de forma uniforme. Verifica-se que a superfície externa do monólito da amostra JV_A2_PP_I_R1.6

é onde existe maior quantidade da fase orgânica, existindo no interior do material uma quantidade bastante menor. Assim é plausível a existência de perfis radiais de concentração de fase orgânica no gel.

A amostra obtida por *one-pot* JV_A2_PP_O_R0.5 possui uma quantidade de polímero incorporado bastante elevada sendo apenas superada pela face exterior da amostra JV_A2_PP_I_R1.6. Esta diferença ilustra as diferenças entre as duas metodologias utilizadas, sendo que a termogravimetria revela que a metodologia *one-pot* permite incorporar na estrutura uma quantidade de polímero maior considerando a quantidade de macrómero adicionada ao sistema. Para além disso, não existem os problemas de limitações difusionais (o macrómero encontra-se disperso pelo sol devido à agitação) sendo portanto menos provável a existência de heterogeneidades nos materiais.

Em todos os aerogéis híbridos é ainda visível, a partir dos 660°C, outro fenómeno de decomposição térmico que também ocorre no aerogel sem reforço. Estamos portanto perante a decomposição de parte da estrutura de sílica. Aqui ocorre a segunda fase de degradação dos grupos vinilo e metilo. A perda de massa ainda significativa ocorrida em todas as amostras neste fenómeno, comparando novamente com a situação sem reforço, sugere que ainda existem grupos vinilo não ligados à fase orgânica na estrutura de sílica, tal como se observou na análise de FTIR.

Analisando os termogramas da Figura 4.6 é possível observar que muitos dos comentários anteriores se mantêm válidos. Apesar de se sobrepor em quase toda a gama de temperaturas, as duas curvas da amostra JV_A2_PD_I_R10 correspondentes à superfície exterior e ao material como um todo apresentam iguais massas residuais. No entanto, a conclusão retirada anteriormente sobre a metodologia de imersão ser limitada pela difusão do monómero na estrutura e sobre a existência de perfis de concentração nos monólitos mantêm-se válidas.

À semelhança das amostras hibridizadas com PEG-DA, os aerogéis contendo PDMAEMA começam a degradar a temperaturas superiores em relação à situação sem reforço, mostrando que ambas as fases são mais estáveis termicamente quando conjugadas (Tabela 4.4). A maior perda de massa ocorre entre os 350 e os 500°C.

Nos aerogéis com PDMAEMA a tendência para a forma da curva se aproximar à forma da curva do polímero incorporado surge apenas para as amostras com imersão. De facto, verifica-se que estas contêm bastante mais polímero incorporado que as amostras obtidas em *one-pot*. A diferente quantidade de polímero incorporado é, claro está, função da quantidade adicionada ao sistema. No caso destas amostras, a quantidade adicionada em imersão é muito superior à quantidade adicionada em *one-pot*. Neste sistema, a difusão do monómero parece ter sido também muito mais eficiente do que nas amostras com PEG-DA, o que está relacionado com o menor

4. Resultados Obtidos e Discussão

tamanho do DMAEMA relativamente ao PEG-DA. No entanto, a metodologia *one-pot* continua a ser preferível por criar menos heterogeneidades no material.

Todas as amostras exibem a degradação associada aos grupos vinilo e metilo para além da degradação das ligações Si-O de defeitos após 800°C.

Tabela 4.3- Resultados obtidos na caracterização dos aerogéis com e sem reforço com PEG-DA e do xerogel por TGA.

Amostra	$T_{\text{onset}} - T_{\text{end}} / ^\circ\text{C}$	Descrição do Fenómeno	Perda de Massa no Fenómeno		Massa de Polímero /%
			$\Delta m / \%$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	
JV_A2_P0	240 - 380	Vaporização de voláteis, grupos OH	2.3	181 - 430	0.0
	509 - 613	Degradação de grupos metilo e vinilo (1ª fase)	4.8	430 - 687	
	726 - 786	Degradação de grupos metilo e vinilo (2ª fase)	1.3	687 - 840	
	1016 - --	Densificação da rede, com libertação de O de pontos de defeito ou impurezas	0.7	840 - --	
PDMAEMA	293 - 319	Degradação da cadeia polimérica (1ª fase)	46.4	154 - 339	--
	397 - 441	Degradação da cadeia polimérica (2ª fase)	43.8	339 - 469	
PEG-DA	374 - 435	Degradação da cadeia polimérica	91.3	271 - 467	--
JV_A2_PP_I_R1.6 exterior	358 - 429	Vaporização de voláteis, grupos OH e fase polimérica	7.8	241 - 459	10.4
	486 - 585	Degradação da fase polimérica, grupos metilo e vinilo (1ª fase)	8.0	459 - 660	
	734 - 814	Degradação de grupos metilo e vinilo (2ª fase)	2.2	660 - 885	
	1021 - --	Densificação da rede, com libertação de O de pontos de defeito ou impurezas	1.6	885 - --	
JV_A2_PP_I_R1.6 interior	432 - 591	Vaporização de voláteis, grupos OH, fase polimérica, grupos metilo e vinilo (1ª fase)	10.4	268 - 671	4.7
	728 - 816	Degradação de grupos metilo e vinilo (2ª fase)	2.3	671 - 900	
	1024 - --	Densificação da rede, com libertação de O de pontos de defeito ou impurezas	1.4	900 - --	
JV_A2_PP_I_R1.6	359 - 422	Vaporização de voláteis, grupos OH e fase polimérica	6.7	238 - 441	7.6
	479 - 588	Degradação da fase polimérica, grupos metilo e vinilo (1ª fase)	8.5	41 - 667	
	731 - 812	Degradação de grupos metilo e vinilo (2ª fase)	1.5	667 - 886	
	1035 - --	Densificação da rede, com libertação de O de pontos de defeito ou impurezas	0.5	886 - --	

4. Resultados Obtidos e Discussão

Tabela 4.3- Resultados obtidos na caracterização dos aerogéis com e sem reforço com PEG-DA e do xerogel por TGA (continuação).

Amostra	$T_{\text{onset}} - T_{\text{end}} / ^\circ\text{C}$	Descrição do Fenômeno	Perda de Massa no Fenômeno		Massa de Polímero /%
			$\Delta m / \%$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	
JV_A2_PP_O_R0.5	389 - 585	Vaporização de voláteis, grupos OH, fase polimérica, grupos metilo e vinilo (1ª fase)	13.7	218 - 674	8.5
	726 - 815	Degradação de grupos metilo e vinilo (2ª fase)	2.3	674 - 891	
	1012 - --	Densificação da rede, com libertação de O de pontos de defeito ou impurezas	1.9	891 - --	
JV_X2_P0	289 - 396	Vaporização de voláteis, grupos OH	2.0	210 - 447	--
	517 - 617	Degradação de grupos metilo e vinilo (1ª fase)	4.8	447 - 676	
	756 - 799	Degradação de grupos metilo e vinilo (2ª fase)	2.0	676 - 862	
	993 - --	Densificação da rede, com libertação de O de pontos de defeito ou impurezas	2.7	862 - --	

Tabela 4.4- Resultados obtidos na caracterização dos aerogéis com e sem reforço com PDMAEMA por TGA.

Amostra	$T_{\text{onset}} - T_{\text{end}} / ^\circ\text{C}$	Descrição do Fenômeno	Perda de Massa no Fenômeno		Massa de Polímero /%
			$\Delta m / \%$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	
JV_A2_PD_I_R10 exterior	304 - 321	Vaporização de voláteis, grupos OH e degradação da fase polimérica (1ª fase)	10.3	164 - 346	19.2
	410 - 450	Degradação da fase polimérica (2ª fase)	11.0	346 - 495	
	525 - 615	Degradação de grupos metilo e vinilo (1ª fase)	3.9	495 - 662	
	740 - 813	Degradação de grupos metilo e vinilo (2ª fase)	1.8	662 - 912	
	1040 - --	Densificação da rede, com libertação de O de pontos de defeito ou impurezas	1.7	912 - --	
JV_A2_PD_I_R10 interior	300 - 321	Vaporização de voláteis, grupos OH e degradação da fase polimérica (1ª fase)	5.7	125 - 360	11.7
	411 - 449	Degradação da fase polimérica (2ª fase)	6.0	360 - 488	
	525 - 616	Degradação de grupos metilo e vinilo (1ª fase)	4.7	488 - 670	
	734 - 807	Degradação de grupos metilo e vinilo (2ª fase)	2.0	670 - 871	
	1014 - --	Densificação da rede, com libertação de O de pontos de defeito ou impurezas	2.1	871 - --	

4. Resultados Obtidos e Discussão

Tabela 4.4- Resultados obtidos na caracterização dos aerogéis com e sem reforço com PDMAEMA por TGA (continuação).

Amostra	$T_{\text{onset}} - T_{\text{end}} / ^\circ\text{C}$	Descrição do Fenômeno	Perda de Massa no Fenômeno		Massa de Polímero /%
			$\Delta m / \%$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	
JV_A2_PD_I_R10	303 - 321	Vaporização de voláteis, grupos OH e degradação da fase polimérica (1ª fase)	12.0	210 - 351	19.0
	407 - 447	Degradação da fase polimérica (2ª fase)	12.2	351 - 472	
	522 - 614	Degradação de grupos metilo e vinilo (1ª fase)	3.5	472 - 683	
	1157 - --	Densificação da rede, com liberação de O de pontos de defeito ou impurezas	1.0	683 - --	
JV_A2_PD_O_R0.5	483 - 613	Vaporização de voláteis, grupos OH, degradação da fase polimérica e grupos metilo e vinilo (1ª fase)	6.8	236 - 671	1.5
	730 - 809	Degradação de grupos metilo e vinilo (2ª fase)	2.5	671 - 889	
	1015 - --	Densificação da rede, com liberação de O de pontos de defeito ou impurezas	2.2	889 - --	
JV_A2_PD_O_R1	369 - 435	Vaporização de voláteis, grupos OH e degradação da fase polimérica	3.0	245 - 474	2.0
	521 - 617	Degradação de grupos metilo e vinilo (1ª fase)	5.5	474 - 682	
	725 - 817	Degradação de grupos metilo e vinilo (2ª fase)	2.0	682 - 893	
	1037 - --	Densificação da rede, com liberação de O de pontos de defeito ou impurezas	1.9	893 - --	
JV_A2_PD_O_R2	347 - 427	Vaporização de voláteis, grupos OH e degradação da fase polimérica	3.0	196 - 459	3.6
	525 - 618	Degradação de grupos metilo e vinilo (1ª fase)	5.2	459 - 670	
	753 - 812	Degradação de grupos metilo e vinilo (2ª fase)	2.4	670 - 859	
	1026 - --	Densificação da rede, com liberação de O de pontos de defeito ou impurezas	2.4	859 - --	

4.4.2. Teste de Compressão

Os diagramas de tensão-deformação obtidos no teste de compressão encontram-se apresentados na Figura 4.7, enquanto que a Figura 4.8 mostra as amostras após realizado o teste. A Tabela 4.5 sistematiza os resultados obtidos.

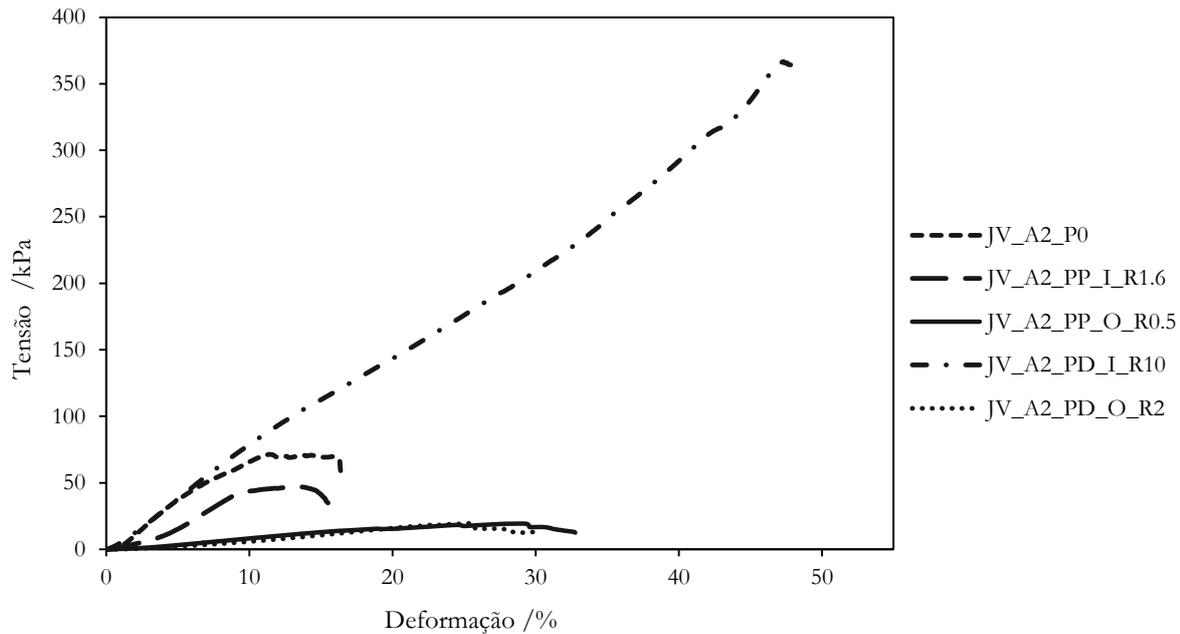


Figura 4.7- Diagrama de tensão-deformação obtido no teste de compressão.

Tabela 4.5- Resultados obtidos do ensaio de compressão dos materiais sintetizados.

Amostra	Módulo De Young (E) /kPa	Tensão Máxima (σ_{max}) /kPa	Deformação na Rutura /%
JV_A2_P0	927.5	71.3	16.37
JV_A2_PP_I_R1.6	627.1	47.0	15.50
JV_A2_PP_O_R0.5	97.6	19.3	32.76
JV_A2_PD_I_R10	848.4	366.6	47.82
JV_A2_PD_O_R2	68.6	19.5	30.17

O módulo de Young (ANEXO B) tem uma relação inversamente proporcional com a flexibilidade do material. As ligações siloxano, Si-O-Si, são extremamente rígidas. As ligações C-C e C-O encontradas nos polímeros utilizados para reforço possuem muito mais flexibilidade do que as ligações siloxano. Assim, o reforço polimérico utilizado visa a diminuição da rigidez dos monólitos, obtendo-se então materiais flexíveis, e o aumento das ligação entre as partículas secundárias, criando materiais mais resistentes a tensões externas.

Nem todos os ensaios culminaram de forma correta, pois o provete de teste não se partiu por completo, Figura 4.8. Assim verifica-se que nas amostras JV_A2_PD_O_R2, JV_A2_PD_I_R10 e JV_A2_PP_O_R0.5 o ensaio deveria ser repetido até o provete partir por completo não sendo o valor da tensão de rutura o valor da maior tensão que o material consegue aguentar. Nestes provetes o material fraturou na superfície lateral, revelando novamente heterogeneidades entre a superfície e o interior das amostras. Da análise térmica ficou-se a saber que nos aerogéis obtidos por imersão a maior quantidade de fase orgânica está incorporada na superfície externa, fortificando-a mais e tornando-a mais rígida que o interior do material. Para

4. Resultados Obtidos e Discussão

além disso, a superfície exterior será sempre mais rígida por existir mais condensação nessa área, resultando numa estrutura porosa mais fechada; isto acontece porque o sol gelifica junto a uma superfície sólida, facilitando o processo de criação de nova superfície.

Verifica-se que, dos aerogéis analisados, é a amostra sem reforço a que possui maior módulo de Young. Assim, tal como se esperava, e corroborando as observações registadas, os aerogéis híbridas possuem um módulo de Young inferior ao do gel à base de sílica.

A incorporação de polímero via *one-pot* permitiu uma melhoria muito mais significativa da flexibilidade dos monólitos, existindo diferenças de uma ordem de grandeza entre o valor do módulo de Young das amostras obtidas por esta metodologia e as restantes.

Apesar de ser extremamente flexível devido às ligações éter, verifica-se que não foi o PEG-DA que gerou os monólitos mais flexíveis de todos. Tal como referido anteriormente, em imersão o gel de PEG-DA é mais flexível do que o de PDMAEMA, o que vai de encontro ao esperado, no entanto, em *one-pot* isto já não se verifica. As diferenças poderão estar relacionadas com a quantidade de grupos vinilo que reagiram com a fase orgânica ou até mesmo com a influência da fase orgânica na gelificação dos precursores de sílica e no tamanho de poros.

Era esperado que o reforço polimérico, da mesma forma que conduziu à maior flexibilidade dos monólitos, conduzisse também a um aumento da tensão de rutura destes, ou seja, a tensão máxima que estes conseguem suportar. Tal facto não é observado, sendo a amostra não reforçada a que possui maior tensão de rutura. No entanto, tal como referido anteriormente, apenas uma repetição do teste para algumas das amostras, até uma rutura completa do provete, permitiria verificar se de facto o reforço permitiu um aumento da tensão que o material consegue suportar sem fraturar. Os aerogéis obtidos por *one-pot* são os que possuem a menor tensão de rutura, exibindo valores semelhantes independentemente do polímero utilizado. Assim, a estratégia *one-pot* resulta em amostras mais homogêneas, mas a presença do monómero/macrómero durante a gelificação induz maior número de pontos de fragilidade na rede de sílica. Se observarmos as tabelas 4.3 e 4.4, nota-se bem que são estes aerogéis obtidos por *one-pot* (para além do xerogel), as amostras que apresentam maior perda de massa acima de 1000°C, o que está de acordo com o maior número de defeitos da rede.

A deformação até à rutura permite avaliar a capacidade de sofrer deformação, sendo que os materiais flexíveis sofrem maior deformação que os materiais rígidos. Verifica-se que a incorporação de polímero melhora esta propriedade, sendo exceção o caso da amostra JV_A2_PP_I_R1.6. Estes resultados são concordantes com os do módulo de Young, tendo os aerogéis *one-pot*, considerados anteriormente como os mais flexíveis, uma deformação bastante elevada, quando comparada com a das outras amostras. Verifica-se que a amostra

JV_A2_PP_O_R0.5 possui uma deformação ligeiramente superior à JV_A2_PD_O_R2 revelando uma tendência para uma maior flexibilidade dos monólitos com incorporação de PEG-DA em relação à incorporação de PDMAEMA, tal como se esperava. Surpreendentemente a amostra JV_A2_PD_I_R10 consegue deformar quase até 50% sem quebrar, o que é incoerente com o elevado módulo de Young.

Globalmente, a incorporação de polímero nos aerogéis melhorou as suas propriedades mecânicas, especialmente com a metodologia *one-pot*, sacrificando contudo a tensão de rutura do material.

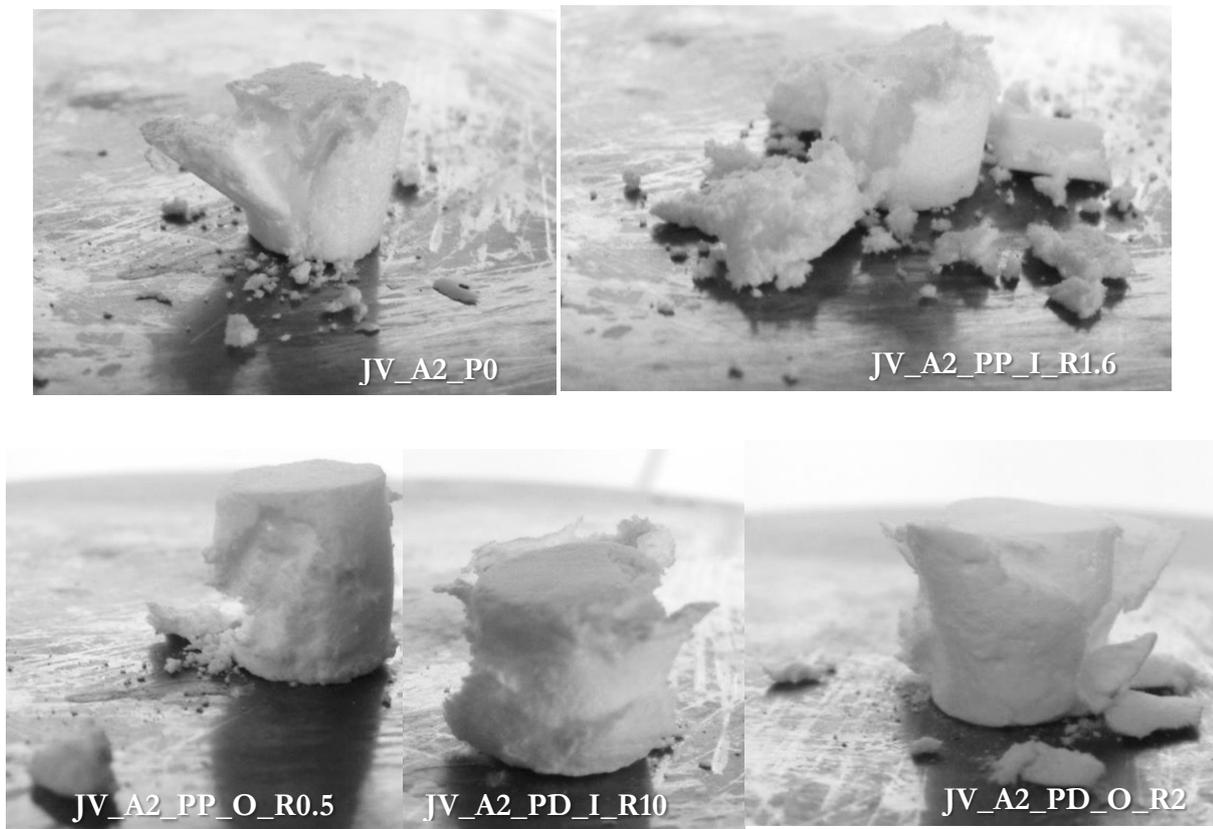


Figura 4.8 – Provetes de teste após o ensaio de compressão.

4.4.3. DMTA

As Figuras 4.9 e 4.10 representam os resultados obtidos no DMTA. Não foi possível submeter a esta análise os monólitos contendo PDMAEMA dada a fragilidade dos materiais em compressão, não se tendo conseguido realizada a análise com sucesso. Assim, apenas são comparadas as amostras JV_A2_P0, JV_A2_PP_I_R1.6 e JV_A2_PP_O_R0.5.

4. Resultados Obtidos e Discussão

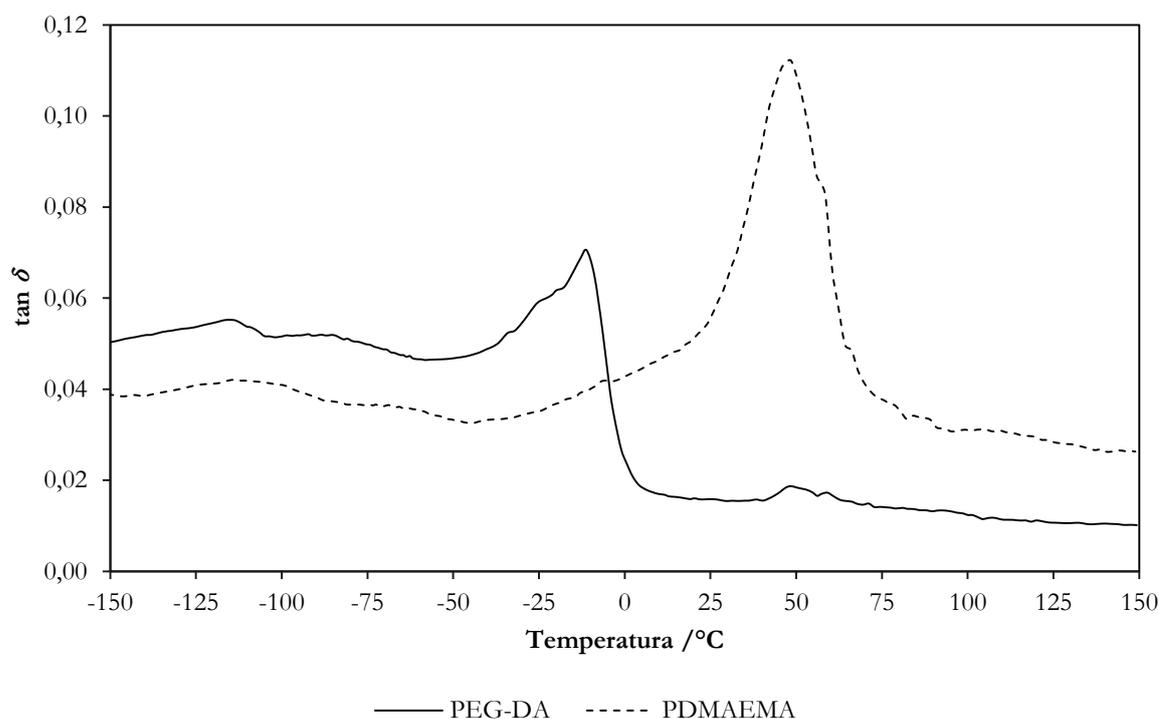


Figura 4.9 – Representação da tangente de delta dos polímeros utilizados com a temperatura a 1 Hz.

Através da análise da Figura 4.9 é possível obter a temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros. Estes valores encontram-se na Tabela 2.4. Foi possível observar que existem, para o PDMAEMA duas transições sensíveis à frequência. Assim, a -114°C existe uma transição β , correspondente à vibração das cadeias laterais do polímero ($\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3\text{CH}_3$) e a 49°C surge a transição α que corresponde à vibração da cadeia polimérica principal (T_g). O gel obtido a partir da polimerização de PEG-DA apresenta várias transições. De acordo com Kalakkunnath (2007) um gel de PEG-DA ($M_w \sim 575$) apresenta três transições: -26°C para a transição α e transições γ a -110°C e β a -66°C . Observa-se que o material obtido apresenta transições concordantes com as encontradas na literatura, existindo transições γ a -115°C e β a -85°C e a transição vítrea a -11°C . De acordo com a mesma referência, o número de transições e a temperatura de cada uma estão fortemente dependentes do peso molecular, o que explicaria as diferenças entre a literatura e o obtido experimentalmente para as condições em estudo.

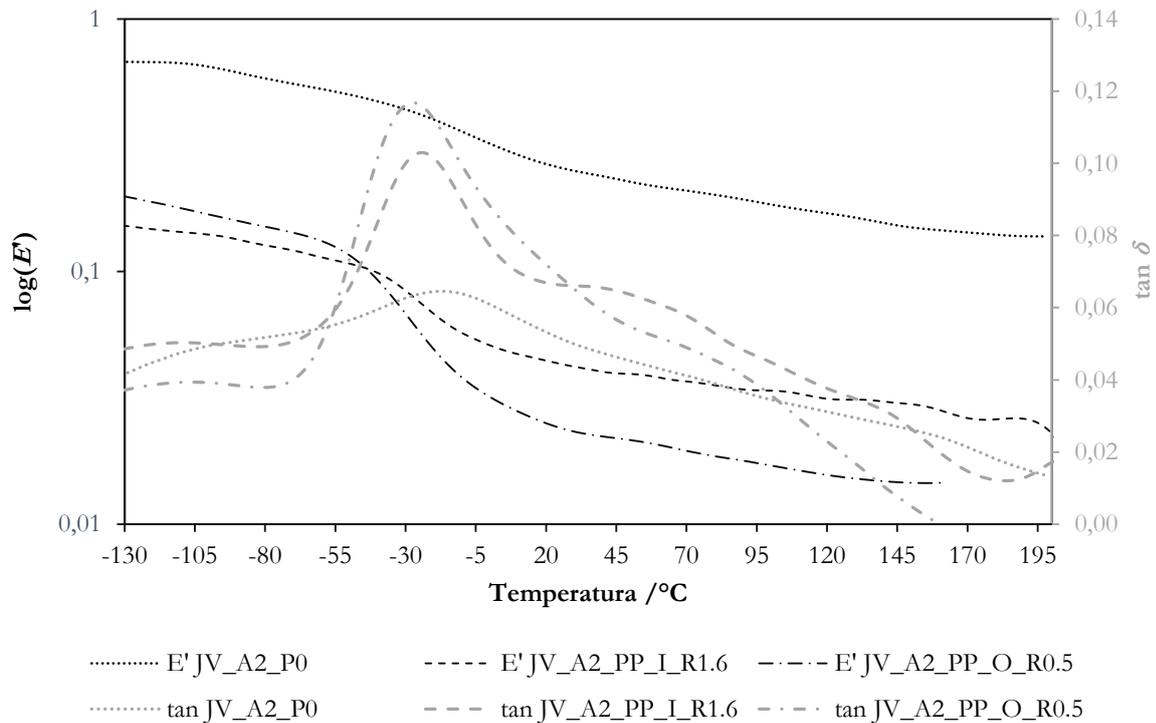


Figura 4.10 – Representação do logaritmo do módulo elástico e da tangente de delta com a temperatura a 1 Hz para os monólitos sintetizados.

Da análise da figura, observa-se a existência de uma T_g a -17°C , para a amostra JV_A2_P0. O pico visível na tangente δ é bastante alargado o que sugere que as cadeias de sílica da estrutura *pearl necklace* começam a vibrar em momentos significativamente diferentes. Esta diferença pode ser devida à heterogeneidade das cadeias, devido a uma distribuição espacial assimétrica dos percursos de sílica que se juntam de forma aleatória.

Quando se adiciona PEG-DA é visível que o comportamento do aerogel altera-se profundamente. O pico da tangente encontra-se mais bem definido e delimitado do que na situação sem reforço, sugerindo que a vibração das cadeias constituintes das duas fases ocorre de uma forma mais coordenada. Na amostra JV_A2_PP_I_R1.6 são distinguíveis três transições: -97°C , -27.6°C , 42°C . A primeira (-97°C) pode dever-se à vibração de pequenos segmentos oligoméricos ligados à superfície externa do monólito. A segunda transição (-27.6°C) será resultado da contribuição da vibração das duas estruturas poliméricas no interior do gel, o esqueleto de sílica e a rede reticulada de PEG-DA. Devido à falta de referências bibliográficas não é possível concluir sobre a origem da última transição. Na amostra JV_A2_PP_O_R0.5 são observáveis as três transições descritas anteriormente. No entanto, nesta amostra a curva obtida é mais bem definida, em termos de transições térmicas, do que para o monólito anterior, o que indica um material mais homogêneo, tal como indicado por outras técnicas já analisadas.

4. Resultados Obtidos e Discussão

Todos os aerogéis híbridos testados são menos rígidos que o gel sem reforço, resultado evidenciado pelo menor módulo de elasticidade destas amostras, corroborando os resultados do teste de compressão. A amostra de *one-pot*, a partir de -45°C , apresenta módulos sempre bastante inferiores aos dos outros materiais o que se pode dever a uma maior homogeneização dos materiais, a uma maior quantidade da fase orgânica ligada à estrutura de sílica ou ao efeito do polímero na gelificação do sol.

Assim, o DMTA permitiu compreender o comportamento mecânico dos monólitos em função da temperatura, sendo evidente que a temperaturas extremamente baixas (inferiores a -100°C) os monólitos têm um comportamento rígido e à temperatura ambiente são mais flexíveis. A adição de uma maior quantidade de PEG-DA, que se presume existir no aerogel de *one-pot*, de acordo com os resultados obtidos, favorece a flexibilidade do material enquanto aumenta a resistência ao impacto.

A capacidade de dissipação de energia do material, medida pelo *damping*, é tanto maior quanto maior for o valor máximo da tangente δ . Assim, os materiais com maior *damping* é o monólito da amostra JV_A2_PP_O_R0.5, sendo o gel sem reforço o que possui menor *damping*.

Uma vez que o PDMAEMA responde a estímulos de temperatura e de pH, estudou-se até que ponto os monólitos contendo este polímero apresentam também estas características. Uma vez que a resposta aos estímulos passa muitas vezes por alterações de forma da cadeia polimérica, que estica ou encolhe, estando esta ligada ao esqueleto de sílica seria esperado que o gel conseguisse sofrer alterações da sua dimensão. Assim, e sendo a resposta inteligente do polímero visível em solução aquosa, uma porção da amostra JV_A2_PD_O_R2 foi imersa numa solução ácida ($\text{pH}\sim 1$) sendo posteriormente submersa numa solução alcalina ($\text{pH}\sim 11$), estando o pK_a do PDMAEMA entre os dois pH utilizados (Tabela 2.4). Para testar o estímulo da temperatura, outra porção da mesma amostra foi submersa em água de elevada pureza, à temperatura ambiente e depois a 58°C . Em ambas as situações, a amostra permanece submersa durante várias horas, e as duas dimensões do monólito cilíndrico são registadas antes e após a imersão. Verificou-se que nas duas situações não se estabelecia contacto entre a fase aquosa e o aerogel, sendo este altamente hidrofóbico e não se molhando. Assim, nas condições testadas foi possível concluir que a incorporação de PDMAEMA nos aerogéis não permitiu a sua multifuncionalização, podendo a ausência de resposta aos estímulos ser devida ao facto do PDMAEMA não exibir resposta sem ser em solução, ou à reduzida quantidade de polímero na amostra, que não consegue mover as partículas secundárias de sílica.

4.5. Observação da Microestrutura dos Aerogéis

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varrimento

Nas Figuras 4.11 a 4.13 encontram-se as imagens obtidas por SEM para alguns dos monólitos selecionados com ampliações de 1500 e 5000x. A Figura 4.14 contém os espectros de EDS com os elementos constituintes da amostra JV_A2_PP_I_R1.6 à superfície.

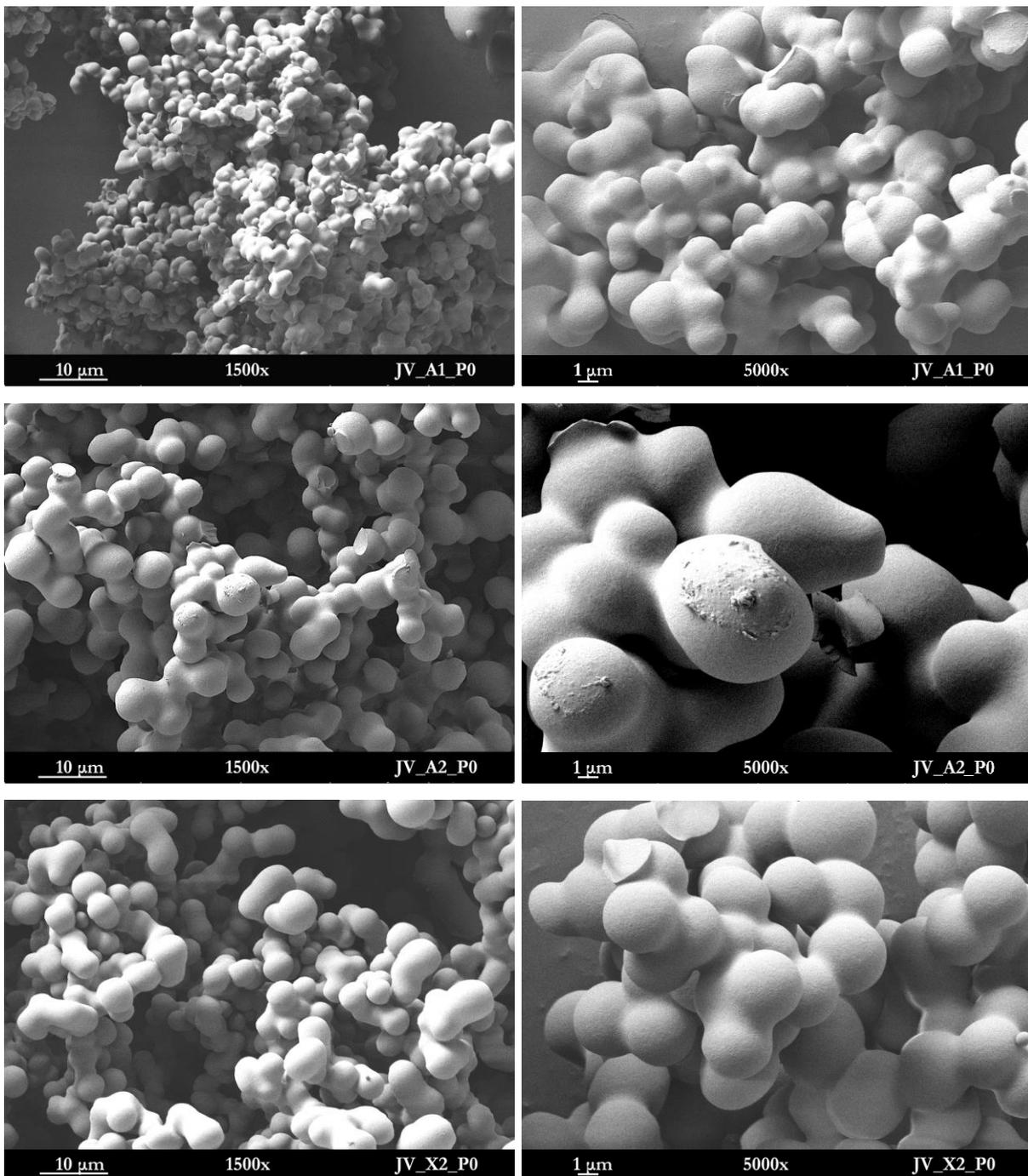


Figura 4.11 – Imagens de microscopia eletrônica de varrimento, dos monólitos das formulações 1 e 2 com ampliações de 1500 e 5000x.

4. Resultados Obtidos e Discussão

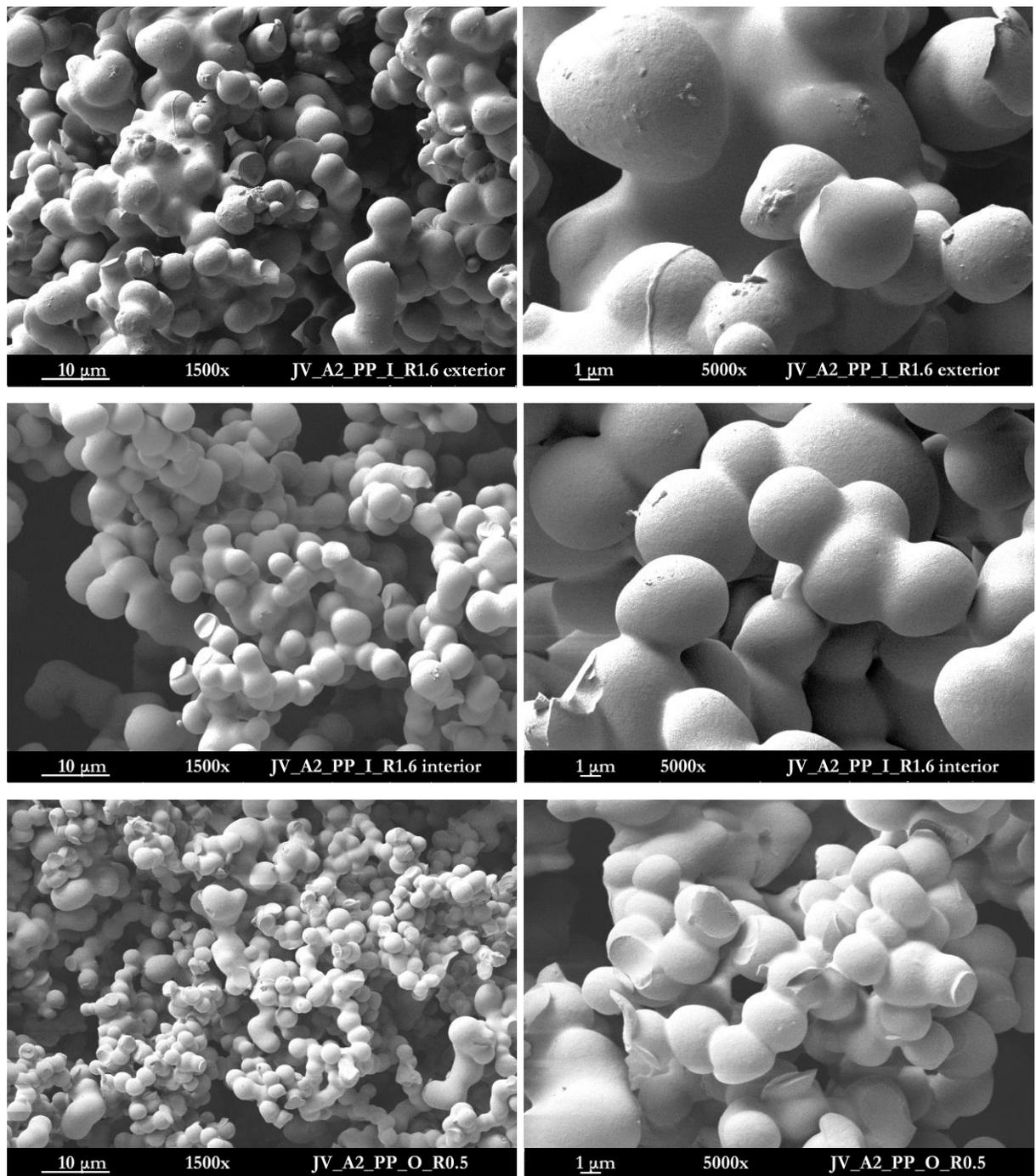


Figura 4.12 – Imagens de microscopia eletrônica de varrimento, dos monólitos reforçados com PEG-DA com ampliações de 1500 e 5000x.

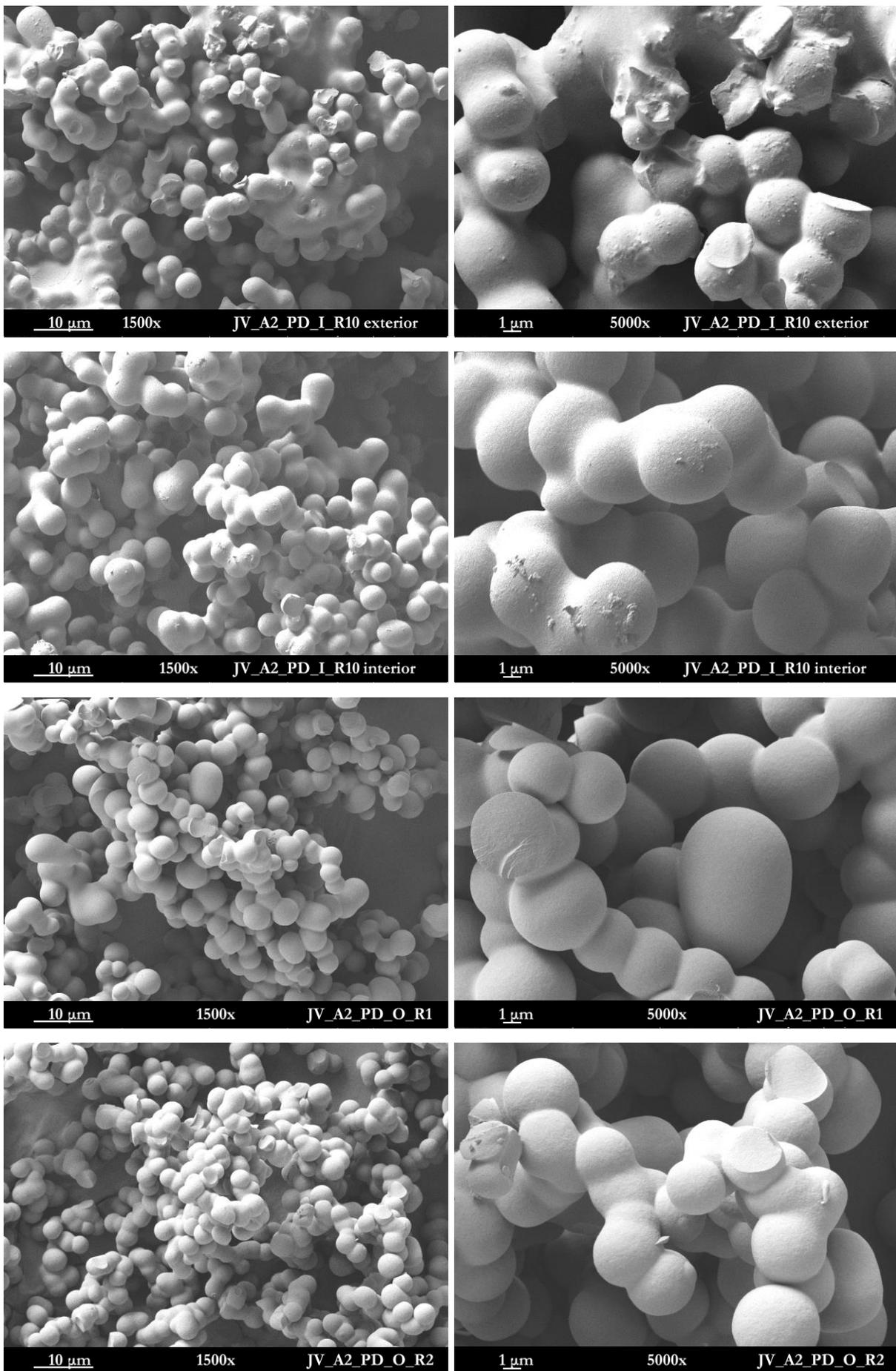


Figura 4.13 – Imagens de microscopia eletrônica de varrimento, dos monólitos reforçados com PDMAEMA com ampliações de 1500 e 5000x.

4. Resultados Obtidos e Discussão

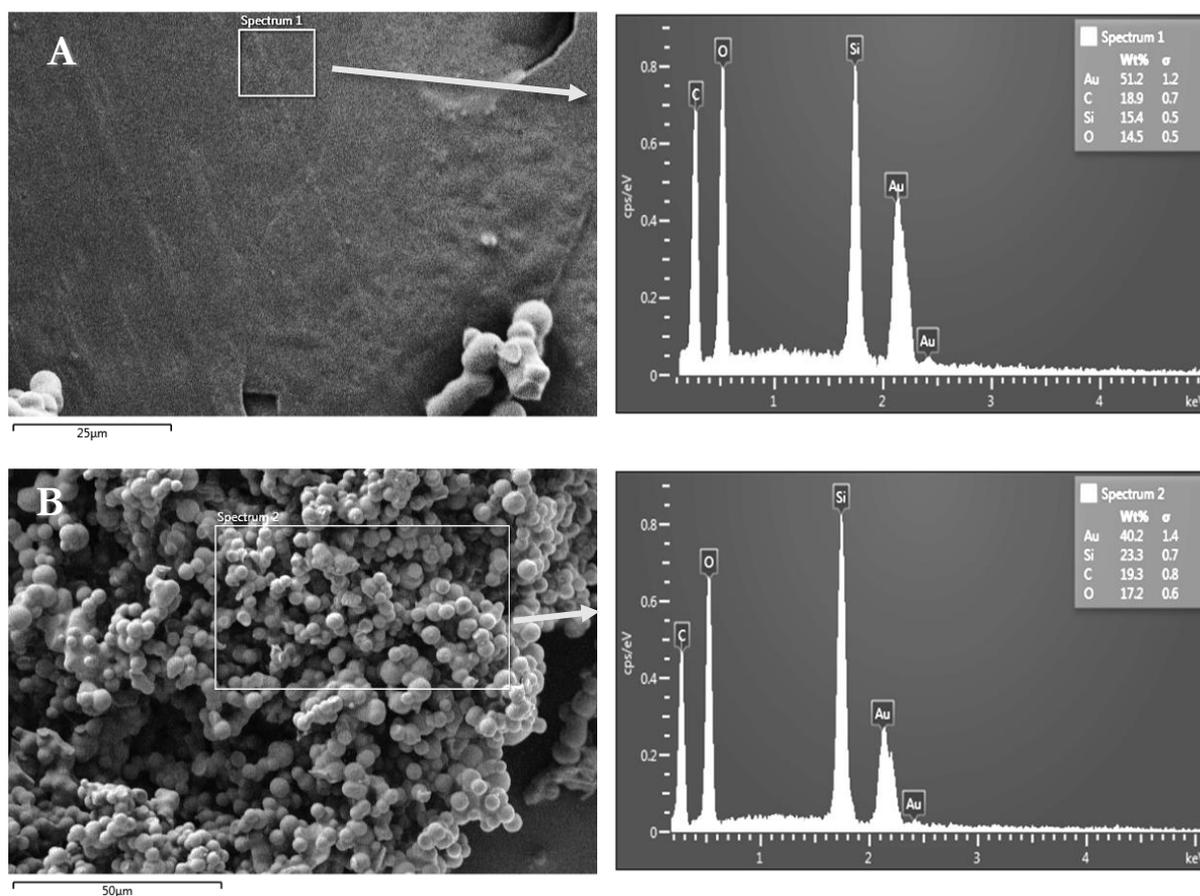


Figura 4.14 – Composição química elemental de dois locais diferentes da superfície externa de um monólito da amostra JV_A2_PP_I_R1.6.

Existem semelhanças em todas as amostras, sendo sempre visível uma estrutura formada pela ligação das partículas secundárias de sílica. Estrutura essa que foi evidenciada em todas as amostras através da análise de FTIR. Com algumas exceções, as partículas possuem uma forma semelhante à de uma esfera. É visível nalgumas situações que a estrutura quebrou-se, nos pontos de ligação das partículas revelando que, como esperado, são estes pontos os responsáveis pelas zonas de fragilidade. É nestes que ocorrem as quebras, e existem ainda alguns restos de material na superfície das partículas. A origem destes depósitos não se pode determinar com a caracterização efetuada, podendo ser poeiras da própria estrutura ou depósitos de ouro causados pelo revestimento por PVD.

Ao observar as imagens dos aerogéis derivados das formulações 1 e 2 sem reforço é notório que na amostra JV_A1_P0 as partículas secundárias têm uma distribuição de tamanhos muito alargada, existindo partículas bastante grandes e outras pequenas, sendo no geral menores que as da amostra JV_A2_P0, e cuja forma se distancia da de uma esfera. Na imagem de menor ampliação é visível que as partículas se encontram predominantemente em agregados, existindo depois espaços vazios de grande dimensão entre estes. A imagem de maior ampliação permite observar melhor a diferença significativa de tamanhos entre as partículas, revelando também que a zona de

ligação entre estas (pescoços) não se encontra bem definida, não sendo sempre perceptível onde começa e acaba determinada partícula. Contrariamente, na amostra JV_A2_P0 as partículas secundárias formam uma estrutura *pearl necklace* bem mais definida. São visíveis os pontos de ligações entre as partículas e estas possuem uma distribuição mais fina de tamanhos e aproximam-se mais da forma esférica. As partículas têm um diâmetro aproximado que ronda os 5 μm .

A amostra JV_X2_P0 (xerogel) apresenta partículas ligeiramente mais ligadas entre si do que o aerogel da mesma formulação. Não aparenta existir diferença significativa no tamanho das partículas secundárias, pelo que a maior ligação entre estas deve ser exclusivamente devido à secagem à pressão ambiente que, promove a proximidade entre as partículas (devido ao encolhimento da rede causado pelas forças de capilaridade), gerando a criação de mais pontes siloxano.

Nos aerogéis com incorporação de polímero por imersão, uma vez que a difusão pela rede de poros do esqueleto de sílica é difícil compara-se o interior com a superfície exterior da amostra, analogamente ao realizado anteriormente na análise térmica. Observa-se que estas amostras revelam, na superfície externa, um aspeto diferente do observado nas duas formulações à base de sílica, analisadas anteriormente, havendo certas superfícies bastante cheias (sem individualização das unidades estruturais). Este padrão deve-se à contribuição de dois fatores: maior condensação, gerando uma estrutura mais fechada, e existência de uma grande quantidade de polímero a revestir as partículas secundárias. Assim, a análise de EDS da Figura 4.14 foi realizada com o intuito de determinar a composição da amostra nos locais com aspeto distinto. Realizada a dois locais distintos, um em que a estrutura se apresenta muito fechada quase como um “bloco” e a outro em que a estrutura toma a forma *pearl necklace*, será por comparação da composição destes dois locais que se poderá inferir sobre qual o fenómeno que origina a estrutura mais fechada. Considerando que ocorre condensação completa, as amostras obtidas através da formulação 2 sem reforço, deverão ter uma composição média elemental, em massa, de 40% Si; 36% O; 20% C; 4% H (ANEXO C). Assim, quando existe reforço polimérico é espetável que esta composição seja alterada, sendo visível uma maior quantidade de átomos de carbono e oxigénio (também de hidrogénio, mas este não é detetável por EDS) relativamente aos restantes elementos. A Figura 4.14 indica que, no local A (31% Si; 30% O; 39% C), onde existem superfícies sem individualização das partículas de sílica, existe maior proporção de C e O face à quantidade de silício, quando se compara com a composição estimada do aerogel sem reforço. Isto sugere que o aspeto distinto se deve à existência de uma quantidade mais significativa de polímero neste local. Relativamente ao local B (39% Si; 29% O; 32% C), onde as partículas da superfície do monólito se encontram bem individualizadas, as proporções de Si:C:O são mais concordantes com a composição estimada, não parecendo existir polímero em quantidade significativa. Assim, a análise de SEM e EDS confirmam

4. Resultados Obtidos e Discussão

os resultados anteriores que revelam que as amostras obtidas por imersão apresentam uma quantidade elevada de polímero na sua superfície exterior.

Anteriormente, aquando da análise dos resultados do ensaio de compressão, referiu-se que a fratura da lateral dos monólitos ao invés da sua rutura era devida à superfície exterior ser mais rígida por possuir uma estrutura mais fechada. As imagens de SEM, agora em análise, revelam exatamente isso.

As imagens revelam ainda que o interior das amostras com reforço obtidas através de imersão apresentam a estrutura *pearl necklace* esperada, constituída por partículas aproximadamente esféricas e de tamanho semelhante entre elas. O tamanho das partículas é semelhante ao do gel à base de sílica sem reforço correspondente (JV_A2_P0), aproximadamente 5 μm . Em ambas as amostras JV_A2_PP_I_R1.6 e JV_A2_PD_I_R10, não é notória a presença de polímero uma vez que as unidades estruturais parecem tão bem definidas como na amostra sem reforço. Contudo, a análise térmica revela a existência de polímero incorporado no interior dos monólitos, pelo que se conclui que, quando em menor quantidade, o polímero se encontra perfeitamente entrosado na rede de sílica, indicando que está covalentemente ligado.

As amostras obtidas com a metodologia *one-pot* JV_A2_PP_O_R0.5, JV_A2_PD_O_R1, JV_A2_PD_O_R2 exibem uma distribuição mais regular de tamanho de poros e de partículas, sendo estas, preferencialmente esféricas e de menor tamanho do que nas amostras obtidas por imersão. Muitos aditivos quando adicionados ao sol interferem no processo sol-gel funcionando como reguladores de tamanho de poros no gel. Assim, os polímeros em estudo quando adicionados ao sol interferem com a gelificação funcionando como reguladores do tamanho de poros, controlando portanto o crescimento das partículas secundárias.

A amostra JV_A2_PP_O_R0.5 apresenta partículas de dimensão mais reduzida, com diâmetros entre os 2 e 3 μm . Algumas partículas encontram-se fortemente ligadas, não sendo visíveis os pescoços entre elas, podendo ser devido à ligação do polímero com as partículas, revelando então uma ligação pouco uniforme a nível local entre as duas fases.

As amostras JV_A2_PD_O_R1 e JV_A2_PD_O_R2, apesar de globalmente semelhantes, exibem diferenças quando analisadas por SEM. Assim, com a maior incorporação de polímero é mais visível a influência deste como agente que interfere com a gelificação, apresentando a amostra JV_A2_PD_O_R2 partículas muito mais semelhantes entre si, quer em forma quer em tamanho (diâmetro aproximado de 3 μm). Por comparação da imagem de maior ampliação destas duas amostras, a que possui maior quantidade de PDMAEMA parece apresentar também ligações mais fortes entre as partículas, ou seja, pescoços mais grossos e menos definidos. Assim, é possível que nesta amostra tenha ocorrido incorporação significativa de polímero na matriz de sílica.

5. Conclusões e Perspetivas Futuras

Neste trabalho estudou-se a síntese de aerogéis híbridos à base de sílica reforçados mecanicamente com polímero, com elevadas propriedades de isolamento para aplicação na área aeroespacial. Tendo em conta os resultados já alcançados no projeto *GelSpace* (PTDC/EQU-EPR/099998/2008; 2011-2014) foram utilizados os precursores de sílica metiltrimetoxisilano (MTMS) viniltrimetoxisilano (VTMS) e tetrametilortosilicato (TMOS), mas consideraram-se outros tipos de reforço polimérico. Assim, no projeto usaram-se os monómeros acrilato de butilo e estireno e no presente trabalho selecionaram-se o monómero DMAEMA (2-(dimetilamino)etil metacrilato)) e o macrómero PEG-DA (poli(etilenoglicol) diacrilato).

Inicialmente foram testadas diferentes formulações de sílica, resultantes de uma mistura de diferentes proporções dos precursores, sendo que foi a formulação 2 – 40% mol MTMS/40% mol VTMS/20% mol TMOS ($\rho_{\text{bulk}} = 149 \text{ kg.m}^{-3}$; $k = 0.063 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\varepsilon = 89\%$) a escolhida para ser reforçada com as várias fases orgânicas. As formulações híbridas foram obtidas por imersão do gel e por uma estratégia *one-pot*, tendo, nesta última, sido testadas várias concentrações de monómero/macrómero.

A escolha dos aerogéis mais promissores, de todos os obtidos, foi efetuada utilizando como critérios de seleção os indicadores de desempenho dos aerogéis, definidos com base em propriedades chave para a aplicação pretendida, bem como em observações laboratoriais. Pretendem-se monólitos de reduzida massa volúmica e condutividade térmica, flexíveis e que não fragmentem. Para poder comparar as metodologias foram selecionadas amostras de cada uma das metodologias de síntese, para cada um dos polímeros testados. Desta forma, foram selecionadas as amostras JV_A2_P0, JV_A2_PP_I_R1.6, JV_A2_PP_O_R0.5, JV_A2_PD_I_R10 e JV_A2_PD_O_R2, que foram mais extensamente caracterizadas. As amostras *one-pot* JV_A2_PP_O_R0.5 e JV_A2_PD_O_R2 apresentam melhores características segundo os critérios definidos acima ($\rho_{\text{bulk}} = 123 - 133 \text{ kg.m}^{-3}$; $k = 0.050 - 0.060 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\varepsilon \sim 90\%$), tendo-se verificado que a metodologia de imersão, nas condições testadas não melhorou as propriedades pretendidas.

Com o estudo da estrutura química, provou-se a existência da rede de sílica em todas as formulações e a existência de polímero nos aerogéis híbridos, visível pelo pico da ligação C=O e pelos ombros resultantes da sobreposição de outras ligações características destas moléculas, nos espectros de FTIR. A existência de polímero ligado à sílica foi também estudada por RMN, mas devido a algumas limitações não foi detetado em todos os aerogéis híbridos estudados. No entanto, as outras análises confirmaram a sua presença em todos os híbridos. É também evidenciado que a

5. Conclusões e Perspetivas Futuras

reação com os grupos vinilo do VTMS não é completa e que a adição de uma maior quantidade de monómero gera uma maior incorporação de polímero no híbrido. Os monólitos obtidos são altamente hidrofóbicos ($\theta_c \sim 145^\circ$), tendo o reforço polimérico melhorado esta propriedade, com exceção dos monólitos de imersão que absorvem o líquido de teste na medição do ângulo de contacto e apresentam valores que estão numa zona de transição entre o hidrofílico e o hidrofóbico.

A análise térmica confirma a incorporação de polímero nos monólitos híbridos, observável através da diferença de massa residual para a situação do monólito sem reforço. É evidenciado que a metodologia de imersão cria uma grande heterogeneidade nos materiais, existindo uma maior quantidade de polímero no exterior do monólito sem a certeza de que este está ligado ao VTMS, existindo maior eficiência na difusão quando a fase orgânica tem menor tamanho. Foi visível que os géis híbridos tendem a ter maior estabilidade térmica, iniciando-se a degradação do híbrido posteriormente à de cada fase individualizada, evidenciando que ambas as fases estão ligadas covalentemente, pois é a ligação química entre fases que confere uma estabilidade maior ao híbrido. A diferente eficácia na incorporação de polímero de cada metodologia (imersão ou *one-pot*) foi notória para as amostras que contêm PEG-DA, em que na metodologia *one-pot*, com um terço da quantidade de macrómero no sistema, levou a mais polímero incorporado ($m_{\text{polímero, one-pot}} = 8.5 \%$; $m_{\text{polímero, imersão}} = 7.6 \%$).

O reforço com polímero melhora a flexibilidade dos materiais, sendo esta bastante significativa em *one-pot* (módulo de Young uma ordem de grandeza menor do que o do gel sem reforço), tendo também melhorado a deformação até à rutura. A presença de monómero/macrómero na gelificação conduz a uma matriz mais uniforme e de partículas mais pequenas, que por isso é mais flexível. Como as ligações estabelecidas entre as partículas têm menor dimensão, estas são também mais fracas o que aumenta a fragilidade do monólito. Assim, devido ao efeito porogénio do monómero/macrómero em *one-pot*, os monólitos híbridos obtidos são bastante mais flexíveis mas também mais frágeis, exibindo uma tensão de rutura inferior à do gel sem reforço.

Não foi possível submeter todas as amostras pretendidas à análise de DMTA, no entanto, esta análise revelou que a adição de PEG-DA reduz a rigidez dos materiais, aumenta a sua capacidade de dissipação de energia e sincroniza a vibração da rede do gel.

As imagens de SEM não revelam claramente a existência de polímero a envolver as partículas secundárias de sílica, tal como seria espectável. É observável que as partículas secundárias têm uma forma esferoide, e uma distribuição de tamanhos um pouco alargada ($D \sim 5 \mu\text{m}$). Esta, só se altera em *one-pot*, onde as partículas aproximam-se ainda mais de uma esfera e têm um tamanho mais reduzido, e uma distribuição de tamanhos mais fina ($D \sim 3 \mu\text{m}$ com PEG-DA).

Em quase todas as análises realizadas foi possível obter diferenças entre as metodologias utilizadas. Conclui-se assim que a metodologia *one-pot* é a melhor das duas, gerando monólitos com melhores propriedades chave, mais flexíveis e homogêneos e com uma eficiente incorporação de polímero. É também a mais expedita das duas, contendo menos passos, um tempo total de síntese inferior e requerendo a utilização de menor quantidade de reagentes. Contudo, esta limita a quantidade de polímero que se pode incorporar na rede sem dificultar a gelificação da rede de sílica.

Apesar de ambos os polímeros estudados terem gerado monólitos com boas propriedades e algumas semelhanças, pode-se concluir que os monólitos híbridos com PDMAEMA são melhores que os contendo PEG-DA, sendo as principais diferenças nas propriedades chave dos aerogéis. Desta forma, e dentro da caracterização realizada, serão os monólitos da amostra JV_A2_PD_O_R2 os mais próximos de atingir as especificações de desempenho necessárias para a aplicação em massa na área aeroespacial.

Existem ainda muitas possibilidades a explorar para a produção de aerogéis que possam ser utilizados em aplicações aeroespaciais. No seguimento deste trabalho será interessante investigar de que forma a incorporação de DMAEMA resulta na obtenção de materiais que respondem a estímulos, em que condições do ambiente estes respondem e ainda averiguar se alterarão as suas propriedades mecânicas em função do ambiente em que se encontram.

É possível, partindo da utilização de VTMS como ponto de ligação da fase orgânica, estudar a incorporação de mais polímeros na matriz de sílica. Para obter as melhores propriedades possíveis, será conveniente que os polímeros em estudo apresentem uma temperatura de transição vítrea bastante negativa.

Foi possível obter neste trabalho um *aerogel like material* a partir da formulação 2. A síntese de géis que não requeiram secagem supercrítica, obtendo-se *aerogel like materials* permitirá a produção em grande escala destes materiais. Explorar a possibilidade de obter este tipo de materiais e, se possível reforçados mecanicamente, será bastante interessante, podendo a curto prazo criar impacto significativo na exploração espacial.

A incorporação de precursores de sílica flexíveis na matriz do gel poderá gerar materiais ainda mais flexíveis, sendo possível otimizar ainda mais as propriedades mecânicas destes materiais. Para além disso, substituir o VTMS por outro precursor como ponto de ligação da fase orgânica poderá ser outra forma de otimizar ainda mais as propriedades obtidas.

Bibliografia

Adamson, A.W., Gast, A., 1997. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons.

Aegerter, M.A. (Ed.), 2011. *Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies)*. Springer.

Aguilar, M.R., Róman, J.S. (Eds.), 2014. *Smart Polymers and their Applications*. Woodhead Publishing.

Bajpai, A.K., Bajpai, J., Saini, R., Gupta, R., 2011. Responsive Polymers in Biology and Technology. *Polymer Reviews* 51, 53–97.

Brown, M.E. (Ed.), 1998. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice*. Elsevier.

Cai, J.Y., Lucas, S., Wang, L.J., Cao, Y., 2012. Insulation Properties of the Monolithic and Flexible Aerogels Prepared at Ambient Pressure. *Advanced Materials Research* 391-392, 116–120.

Callister, W.D., Rethwisch, D.G., 2012. *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*, 4.^a ed. Wiley & Sons.

Dorcheh, A.S., Abbasi, M.H., 2008. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology* 199, 10–26.

Duncan, B., Mera, R., Leatherdale, D., Taylor, M., Musgrove, R., 2005. Techniques for characterising the wetting, coating and spreading of adhesives on surfaces. National Physical Laboratory

Durães, L., Maia, A., Portugal, A., 2015. Effect of additives on the properties of silica based aerogels synthesized from methyltrimethoxysilane (MTMS). *The Journal of Supercritical Fluids*.

Fournier, D., Hoogenboom, R., Thijs, H.M.L., Paulus, R.M., Schubert, U.S., 2007. Tunable pH- and temperature-sensitive copolymer libraries by reversible addition-fragmentation chain transfer copolymerizations of methacrylates. *Macromolecules* 40, 915–920.

Guo, H., Nguyen, B.N., McCorkle, L.S., Shonkwiler, B., Meador, M.A.B., 2009. Elastic low density aerogels derived from bis[3-(triethoxysilyl)propyl]disulfide, tetramethylorthosilicate and vinyltrimethoxysilane via a two-step process. *Journal of Materials Chemistry* 19, 9054.

Gurav, J.L., Jung, I.-K., Park, H.-H., Kang, E.S., Nadargi, D.Y., 2010. Silica Aerogel: Synthesis and Applications. *Journal of Nanomaterials* 2010, 1–11.

Hot Disk, 2013. Hot Disk Thermal Constants Analyser Instruction Manual.

Itagaki, A., Nakanishi, K., Hirao, K., 2003. Phase separation in sol-gel system containing mixture of 3- and 4-functional alkoxy silanes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26, 153–156.

Kalakkunnath, S., 2007. VISCOELASTIC RELAXATION CHARACTERISTICS OF RUBBERY POLYMER NETWORKS AND ENGINEERING POLYESTERS. PhD Thesis. University of Kentucky.

Keeler, J., 2010. *Understanding NMR Spectroscopy*, 2.^a ed. Wiley & Sons.

Kickelbick, G. (Ed.), 2007. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Maleki, H., Durães, L., Portugal, A., 2014a. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *Journal of Non-Crystalline Solids* 385, 55–74.

Maleki, H., Durães, L., Portugal, A., 2014b. Synthesis of lightweight polymer-reinforced silica aerogels with improved mechanical and thermal insulation properties for space applications. *Microporous and Mesoporous Materials* 197, 116–129.

Menard, K.P., 1999. *Dynamic mechanical analysis : a practical introduction*. CRC Press LLC.

Miranda, S.D., 2014. *Optimização de formulações envolvendo o precursor viniltrimetoxisilano para síntese de aerogéis híbridos à base de sílica reforçados mecanicamente*. Tese de Mestrado. Universidade de Coimbra.

Mulik, S., Sotiriou-Leventis, C., Churu, G., Lu, H., Leventis, N., 2008. Cross-linking 3D assemblies of nanoparticles into mechanically strong aerogels by surface-initiated free-radical polymerization. *Chemistry of Materials* 20, 5035–5046.

Nguyen, B.N., Meador, M.A.B., Tousley, M.E., Shonkwiler, B., McCorkle, L., Scheiman, D. a., Palczer, A., 2009. Tailoring elastic properties of silica aerogels cross-linked with polystyrene. *ACS Applied Materials and Interfaces* 1, 621–630.

Princeton, 2012. Gel [WWW Document]. URL <https://www.princeton.edu/~achaney/tmve/wiki100k/docs/Gel.html> (acedido Abril 2015).

Randall, J.P., Meador, M.A.B., Jana, S.C., 2011. Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications. *ACS Applied Materials and Interfaces* 3, 613–626.

Schattling, P., Jochum, F.D., Theato, P., 2014. Multi-stimuli responsive polymers – the all-in-one talents. *Polym. Chem.* 5, 25–36.

Wade, L., 2003. *Organic Chemistry*, 5.^a ed. Prentice Hall.

Webb, P.A., 1997. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation.

Wu, M., Wu, R., Wang, F., Ren, L., Dong, J., Liu, Z., Zou, H., 2009. « One-Pot » Process for Fabrication of Organic-Silica Hybrid Monolithic Capillary Columns Using Organic Monomer and Alkoxysilane. Analytical Chemistry 81, 3529–3536.

Yuk, S.H., Cho, S.H., Lee, S.H., 1997. pH/Temperature-Responsive Polymer Composed of Poly((N, N -dimethylamino)ethyl methacrylate- co -ethylacrylamide). Macromolecules 30, 6856–6859.

Zhang, G., Dass, A., Rawashdeh, A.M.M., Thomas, J., Counsil, J. a., Sotiriou-Leventis, C., Fabrizio, E.F., Ilhan, F., Vassilaras, P., Scheiman, D. a., McCorkle, L., Palczer, A., Johnston, J.C., Meador, M.A., Leventis, N., 2004. Isocyanate-crosslinked silica aerogel monoliths: Preparation and characterization. Journal of Non-Crystalline Solids 350, 152–164.

Zhao, Y., Perrier, S., 2006. Synthesis of Well-Defined Homopolymer and Diblock Copolymer Grafted onto Silica Particles by Z-Supported RAFT Polymerization. Macromolecules 39, 8603–8608.

Anexos

ANEXO A – Indexação de Bandas nos Espectros de FTIR

Tabela A.1-Vibrações características dos espectros de FTIR para as formulações sem e com incorporação de PEG-DA. Na segunda linha estão representadas as vibrações sobrepostas que apenas existem quando há incorporação de polímero.

Número de Onda (cm ⁻¹)					Tipo de Vibração ^a	Unidade Estrutural
JV_A1_P0	JV_A2_P0	JV_A4_P0	JV_A2_PP_I_R1.6	JV_A2_PP_O_R0.5		
439	438	434	437	436	δO-Si-O	-O-Si-O-
540	540	539	540	541	γH + SiO ₂ defects νC-O-C	Si-CH=CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -
			616		νC-O-C	-CH ₂ -O-CH ₂ -
			~700	~700	δC-H	-CH ₂ -
775	771	771	772	773	ν _s Si-O	≡Si-O-Si Si≡
832	835	835	831	833	νSi-C	Si-R
920	918	922	926	924	δ=C-H	-CH=CH ₂
969	967	968		964	ν _β Si-O	≡Si-O + ≡Si-OH
	1002	1006			δ=C-H	-CH=CH ₂
1042	1039	1036	1030	1039	ν _{as} O-Si-O (TO)	≡Si-O-Si≡
1128	1135	1135	1127	1132	ν _{as} O-Si-O (LO)	≡Si-O-Si≡
			~1200	~1200	νC-O-C	-CH ₂ -O-CH ₂ - + =CH-CO-O-R
1274	1276	1276	1276	1275	δ _s C-H νC-O-C	Si-R =CH-CO-O-R
			~1300	~1300	νC-O-C	=CH-CO-O-R
1381	1383		1382	1378	δ=C-H δC-H	-CH=CH ₂ -CH ₂ -
1411	1412	1412	1412	1411	δ _{as} C-H	Si-CH=CH ₂ + Si-R
1459	1477	1469	1466	1458	δC-H	-CH ₃ -CH ₂ -
1603	1604	1604	1604	1603	ν _β C=C	-CH=CH ₂
1636	1630		1661	1678	δH-O-H	H-O-H
			1733	1741	νC=O	=CH-CO-O-R
1943	1940	1943	1943	1941	ν _{as} C=C	-CH=CH ₂
2846	2839	2839		2846	νC-H	-CH ₃
2873	2875	2875	2874	2874	νC-H	-CH ₃ -CH ₂
2930			2930	2915	νC-H	-CH ₃ -CH ₂
2969	2982	2981	2970	2967	νC-H	-CH ₃
3025	3027	3027	3023	3024	ν=C-H	-CH=CH ₂
3064	3065	3065	3064	3063	ν=C-H	-CH=CH ₂
3464	3447	3448	3430	3467	OH + SiO-H	OH + SiO-H ligados
			3710	3686	SiO-H	SiO-H não ligado

^a ν-vibração de alongamento, ν_s-vibração de alongamento simétrica, ν_{as}-vibração de alongamento assimétrica, δ-vibração de deformação, δ_s-vibração de deformação simétrica (torção), δ_{as}-vibração de deformação assimétrica (torção), ν_β-vibração de deformação no plano, γ-vibração de deformação fora do plano.

Tabela A.2-Vibrações características dos espectros de FTIR para a formulação à base de sílica selecionada e com incorporação de DMAEMA. Na segunda linha estão representadas as vibrações sobrepostas que apenas existem quando há incorporação de polímero.

Número de Onda (cm ⁻¹)					Tipo de Vibração ^a	Unidade Estrutural
JV_A2_P0	JV_A2_PD_I_R10	JV_A2_PD_O_R0.5	JV_A2_PD_O_R1	JV_A2_PD_O_R2		
438	438	435	437	435	δO-Si-O	-O-Si-O-
540	540	539	541	539	γH + SiO ₂ defects	Si-CH=CH ₂
771	772	771	771	773	v _s Si-O	≡Si-O-Si Si≡
835	832	831	831	831	vSi-C	Si-R
918	933	925	925	921	δ=C-H	-CH=CH ₂
967	967	975	968	968	v _β Si-O	≡Si-O + ≡Si-OH
1002					δ=C-H	-CH=CH ₂
1039	1031	1033	1033	1045	v _{as} O-Si-O (TO) vC-N	≡Si-O-Si≡ -C-N
1135	1132	1135	1135	1139	v _{as} O-Si-O (LO) vC-N	≡Si-O-Si≡ -C-N
	~1200	~1200	~1200	~1200	vC-O-C + vC-N	=CH-CO-O-R + -C-N
1276	1276	1278	1276	1276	δ _s C-H	Si-R
1383	1378	1375	~1370	~1370	δ=C-H δC-H + vC-N	-CH=CH ₂ C-CH ₃ + -C-N
1412	1411	1413	1413	1411	δ _{as} C-H	Si-CH=CH ₂ + Si-R
1477	1466	1481	1481	1473	δC-H	-CH ₃ -CH ₂ -
1604	1604	1604	1604	1604	v _β C=C	-CH=CH ₂
1630				1646	δH-O-H	H-O-H
	1731	1718	1752	1737	vC=O	=CH-CO-O-R
1940	1941	1940	1940	1938	v _{as} C=C	-CH=CH ₂
	2776				vN-C	N-CH ₃
2839	2848	2838	2838	2844	vC-H	-CH ₃ C-CH ₃
2875		2877	2875	2875	vC-H	-CH ₃ -CH ₂
	2926		2910	2910	vC-H	-CH ₂
2982	2970	2977	2973	2973	vC-H	-CH ₃
3027	3026	3027	3025	3025	v=C-H	-CH=CH ₂
3065	3064	3066	3066	3066	v=C-H	-CH=CH ₂
3447	3437	3505	3477	3477	OH + SiO-H	OH + SiO-H ligados
	3662	3700		3669	SiO-H	SiO-H não ligado

^a v-vibração de alongamento, vs-vibração de alongamento simétrica, vas-vibração de alongamento assimétrica, δ-vibração de deformação, δs-vibração de deformação simétrica (torção), δas -vibração de deformação assimétrica (torção), v_β- vibração de deformação no plano, γ-vibração de deformação fora do plano.

ANEXO B – Cálculo do Módulo de Young

O módulo é calculado com recurso a regressão linear da curva de tensão-deformação. Para tal, a gama selecionada, de forma a melhorar o coeficiente de correlação, encontra-se na região de declive constante da curva.

As figuras seguintes contêm a representação do cálculo do módulo de Young, a porção selecionada da curva do diagrama de tensão-deformação, a curva de ajuste e a sua respetiva equação e coeficiente de correlação.

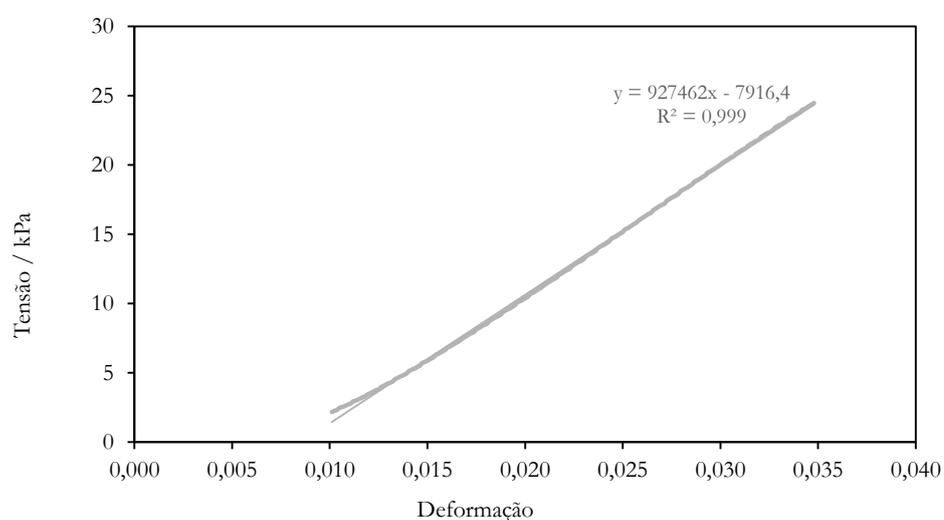


Figura B.1 – Cálculo do módulo de Young para a amostra JV_A2_P0.

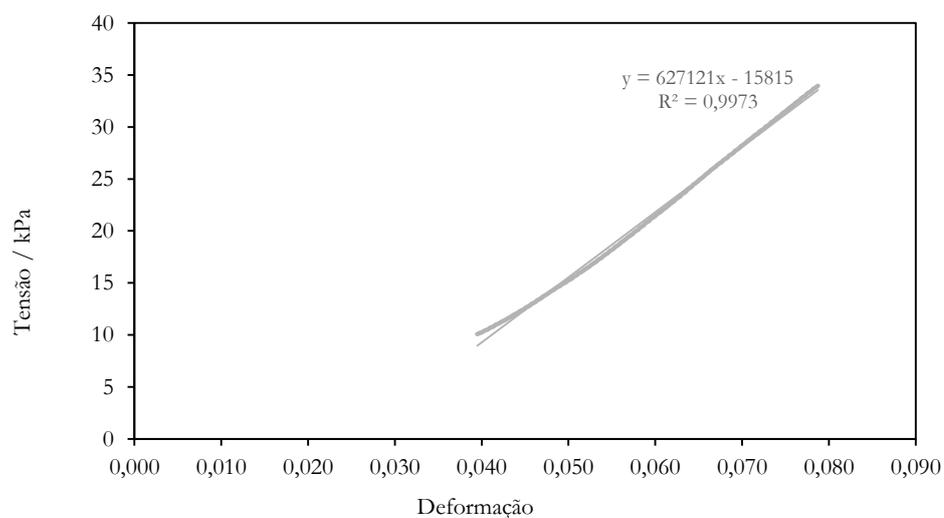


Figura B.2 – Cálculo do módulo de Young para a amostra JV_A2_PP_I_R1.6.

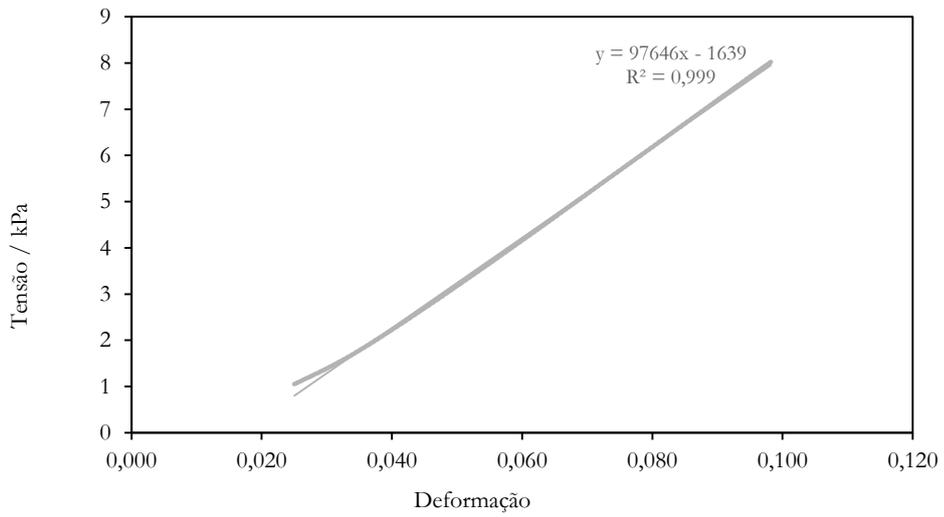


Figura B.3 – Cálculo do módulo de Young para a amostra JV_A2_PP_O_R0.5.

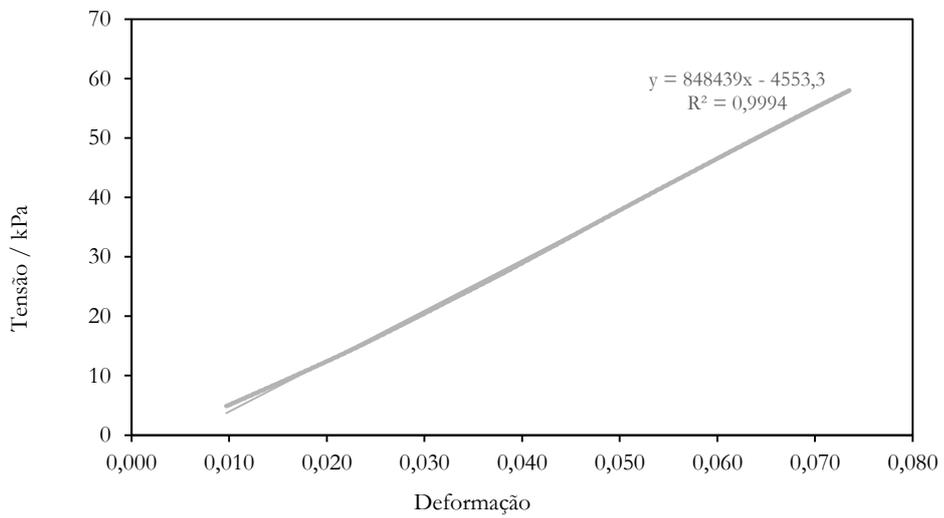


Figura B.4 – Cálculo do módulo de Young para a amostra JV_A2_PD_I_R10.

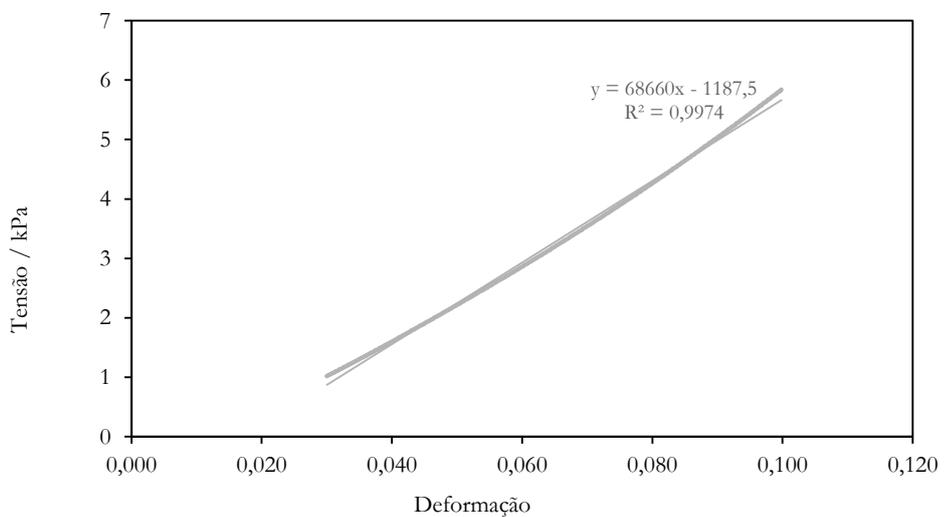


Figura B.5 – Cálculo do módulo de Young para a amostra JV_A2_PD_O_R2.

ANEXO C – Cálculo da Composição Mássica da Estrutura de Sílica Obtida a Partir de 40% MTMS /40% VTMS /20% TMOS

Todos os cálculos efetuados consideram que ocorre condensação completa dos precursores. Uma rede de sílica obtida a partir de 100% de MTMS tem a composição elemental $\text{SiO}_{1.5}\text{CH}_3$, uma obtido de 100% de VTMS tem a composição $\text{SiO}_{1.5}\text{C}_2\text{H}_3$ e, se a constituição do sistema precursor for 100% de TMOS a composição da rede de sílica é SiO_2 . Assim, uma rede sem reforço com a mistura utilizada terá a composição elemental média que se segue:

Balanço ao Silício:

$$0.4 \times 1 + 0.4 \times 1 + 0.2 \times 1 = 1$$

Balanço ao Oxigénio:

$$0.4 \times 1.5 + 0.4 \times 1.5 + 0.2 \times 2 = 1.6$$

Balanço ao Carbono:

$$0.4 \times 1 + 0.4 \times 2 + 0.2 \times 0 = 1.2$$

Balanço ao Hidrogénio:

$$0.4 \times 3 + 0.4 \times 3 + 0.2 \times 0 = 2.4$$

Assim, a composição da rede produzida com o sistema precursor com 40% MTMS/40% VTMS/20% TMOS será $\text{SiO}_{1.6}\text{C}_{1.2}\text{H}_{2.4}$. A composição mássica da rede sem reforço será:

$$\% \text{ Silício: } \frac{1 \times 28.09}{1 \times 28.09 + 1.6 \times 15.99 + 1.2 \times 12.01 + 2.4 \times 1.01} = 39.8\%$$

$$\% \text{ Oxigénio: } \frac{1.6 \times 15.99}{1 \times 28.09 + 1.6 \times 15.99 + 1.2 \times 12.01 + 2.4 \times 1.01} = 36.3\%$$

$$\% \text{ Carbono: } \frac{1.2 \times 12.01}{1 \times 28.09 + 1.6 \times 15.99 + 1.2 \times 12.01 + 2.4 \times 1.01} = 20.4\%$$

$$\% \text{ Hidrogénio: } \frac{2.4 \times 1.01}{1 \times 28.09 + 1.6 \times 15.99 + 1.2 \times 12.01 + 2.4 \times 1.01} = 3.4\%$$

Razão de base mássica (em percentagem) obtida: 39.8 Si: 36.3 O: 20.4 C: 3.4