

Universidade Estadual Paulista – “Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Departamento de Física

Campus Rio Claro



Propriedades Térmicas de Géis e Xerogéis Híbridos de Sílica/Orgânico
à base de GPTS-TEOS com diferentes concentrações de GPTS

Tereza Cristina Ramponi

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro – SP

2013

Universidade Estadual Paulista – “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Departamento de Física
Campus Rio Claro

Propriedades Térmicas de Géis e Xerogéis Híbridos de Sílica/Orgânico
à base de GPTS-TEOS com diferentes concentrações de GPTS

Tereza Cristina Ramponi

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Trabalho de conclusão de curso apresentado
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Licenciatura em Física pela
Universidade Estadual Paulista

Rio Claro – SP

2013

621 Ramponi, Tereza Cristina
R177p Propriedades térmicas de géis e xerogéis híbridos de sílica/orgânico à base de GPTS-TEOS com diferentes concentrações de GPTS / Tereza Cristina Ramponi. - Rio Claro, 2013
27 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Trabalho de conclusão de curso (licenciatura - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas

Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. Física aplicada. 2. Sol-gel. 3. Matriz híbrida. 4.
Análises térmicas. I. Título.

Universidade Estadual Paulista – “Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Departamento de Física

Campus Rio Claro

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

Prof. Dr. Giovanni Gozzi

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

Prof. Adj. Dimas Roberto Vollet (suplente)

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

Rio Claro, 18, de Novembro de 2013.

Agradecimentos

Aos meu pais, principalmente a eles devo todo o exito da minha formação, a possibilidade de ter chegado até aqui e o incentivo pra não desistir várias vezes quando não tinha mais forças para continuar. A todos meus familiares, tenho a sorte de ter pessoas maravilhosas na minha família, que dispuseram de todos seus recursos para me ajudarem de alguma forma.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente, que é um profissional excelente na sua área, agradeço pela orientação e paciência.

Agradeço aos colegas de laboratório que me ajudaram com materiais de pesquisas, explicações, e incentivo. Principalmente Carlos Awano e Amanda Pasquoto Perissinotto, que me deram auxilio nos meus trabalhos sempre quando precisei.

Também agradeço a Lorena e Dani pela amizade e momentos descontraídos que passamos, e nem sempre momentos tão bons eu dividi com elas, mas sempre que estive pra baixo a Lorena com seu bom humor me dava um animo com seus conselhos.

A uma pessoa muito especial em minha vida, que foi meu suporte aqui nesta cidade quando eu mais precisei, Oani S. Costa, amigo, (ex) namorado, psicólogo.

A todos os amigos que me incentivaram, apoiaram e dividiram momentos inesquecíveis desde que entrei na faculdade em 2008. A eles devo muito, que seria preciso muito mais que uma página de agradecimentos no TCC para retribuir um pouco do que fizeram por mim.

Ao departamento da física, a todos os professores que me proporcionaram uma formação de qualidade e que tiveram muita paciência e compreensão com minhas faltas.

A Deus... em primeiro lugar, é claro.

Resumo

Neste trabalho caracterizamos as propriedades térmicas de géis e xerogéis de GPTS-TEOS em diferentes concentrações. Para a preparação dos géis da matriz híbrida de Sílica/orgânico, através do processo sol-gel, realizou-se a hidrólise dos alcóxidos GPTS+TEOS na proporção (1:1) e (1:2) que foi promovida em meio ácido sob refluxo a 80°C por 2h sob agitação, produzindo a matriz no estado coloidal (*sol*). Géis foram preparados por adição de base NH₄OH ao *sol* promovendo a gelificação em recipientes plásticos lacrados. Parte das amostras na forma de *gel* foram analisadas pelas técnicas de TG (termogravimetria), DTA (análise térmica diferencial) e DSC (calorimetria diferencial de varredura) com a finalidade de caracterizar a perda de água e a temperatura de degradação do grupo polimérico “epóxi” presente na estrutura da matriz híbrida proveniente do GPTS, quando submetidas a um aumento gradual de temperatura. Outro conjunto de amostras foi seco a 80 °C/48h para obtenção de xerogéis (géis secos) e analisados pelas mesmas técnicas. Obtivemos as temperaturas características das matrizes híbridas pelas técnicas de DTA, DSC, e TG, por medidas de análises térmicas até 800⁰C e no caso de DSC até 600 °C. Pelas medidas de TG, determinamos através das curvas experimentais, as regiões principais de perda de massa (água em torno de 100 °C e queima do epóxi de 200 °C a 400 °C). Pelas medidas de DTA (e medidas complementares por DSC) determinamos os principais picos endotérmicos (perda de água, fusão, pirólise) e exotérmicos (queima do polímero) para a matriz de Sílica/orgânico obtida a partir do GPTS-TEOS de maneira satisfatória em relação aos artigos já publicados com matrizes semelhantes.

Palavras-Chave: sol-gel, matriz híbrida, géis, xerogéis, análises térmicas.

Abstract

In the present work the thermal characteristics of gels and xerogels of Silica/organic hybrids derived from different concentrations of GPTS-TEOS were investigated by thermal analysis (TG, DTA, and DSC). The preparation of gels of the Silica/organic hybrid matrix was held through the sol-gel process, consisting by the hydrolysis of alkoxides GPTS and TEOS in proportion (1:1) and (1:2) that was promoted in acidic conditions under reflux and stirring at 80°C/2h, producing the matrix in the colloidal state (*sol*). Gels were prepared by addition of NH₄OH to the *sol*, promoting gelation of *sol* in sealed plastics containers. Part of the gels samples was analyzed by TG, DTS and DSC techniques in order to characterize water loss and degradation of the polymeric “epoxy” groups present in the structure of the silica derived from the GPTS alkoxide. Another set of samples was dried at 80°C/48h to obtain xerogels (dried gels) and analyzed by the same techniques. We obtained the characteristics temperatures of the matrix by the techniques DTA, DSC and TG, under measurements of thermal analysis until 800°C and 600°C in case of DSC. By thermal analysis (TG, DTA, and DSC) the main endothermic events (loss of water, melting, pyrolysis) and exothermic events (burning of the polymer) of the GPTS-TEOS matrix were determined.

Keywords: sol-gel, hybrid, gels, xerogels, thermal analysis.

Objetivos

O estudo das propriedades térmicas da matriz híbrida de Sílica/orgânico preparada por hidrólise ácida dos precursores organosilanos 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) em conjunto com o Tetraetilortosilicato (TEOS), nas razões molares (1:1) e (1:2) fornecerá importantes dados acerca da estabilidade térmica da matriz em função da temperatura. Estes estudos foram feitos pelo uso das técnicas de Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Por estas técnicas pode-se identificar as transformações físico-químicas (fusão, pirólise, perda de água, e degradação) em função da temperatura. O tema desta pesquisa é de grande importância, pois os efeitos da temperatura na estrutura da sílica híbrida ainda não são bem conhecidos, uma vez que a caracterização e compreensão dessas propriedades possibilitam a obtenção de amostras (como no caso de filmes finos) com uma melhor qualidade óptica. Além disso, a investigação do comportamento dos grupos orgânicos no interior da estrutura inorgânica da sílica em função da temperatura vez que tais amostras tem potenciais aplicações nas áreas de holografia, sensores, catálise, etc. É igualmente importante salientar que todos os materiais e equipamentos necessários para o desenvolvimento do projeto fazem parte do parque de equipamentos do Laboratório de Novos Materiais presente no Departamento da Física da Unesp de Rio Claro – SP.

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Configuração molecular simplificada dos alcóxidos: a) TEOS (tetraetilortosilicato), b) GPTS (3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano), c) VTES (Viniltriétoxisilano), d) APTS (3-aminopropiltriétoxisilano)	2
Figura 2 - Representação estrutural do GPTS	4
Figura 3 - Representação estrutural do TEOS.....	6
Figura 4 - O processo sol-gel e seus produtos.....	6
Figura 5 - Gel umido de TEOS.....	8
Figura 6 - Xerogel de TEOS.....	9
Figura 7 - Esquema de preparação dos géis via processo Sol-Gel.....	12
Figura 8 - Esquema dos processos observáveis através das técnicas termo-analíticas.....	14
Figura 9 - Aparelho de análises térmicas (BP Engenharia). Da esquerda pra direita: Dilatômetro, DTA e TG.....	15
Figura 10 – Cadinho de ferro fundido do aparelho de TG.....	15
Figura 11 – Balança de precisão acoplada no aparelho de TG presente em nosso laboratório.....	15
Figura 12 – Cadinho de ferro fundido usado no aparelho de DTA	16
Figura 13 – Aparelho de DSC da NETZCH, presente em nosso laboratório.....	18
Figura 14 – Cadinhos de alumínio utilizados no DSC.....	18
Figura 15 – Curva obtida pela Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra de Alumina.....	20
Figura 16 – Curva da Análise Termogravimétrica (TG) da amostra Xerogel do GPTS puro.....	21
Figura 17 - Curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA) do GPTS puro.....	22
Figura 18 – Curvas de DSC do Xerogel de GPTS puro.....	23
Figura 19 – Curvas de análises térmicas DTA a) GPTS-TEOS 1:1 gel e xerogel; b) GPTS-TEOS 1:2 gel e xerogel. c) Curvas de TG de GPTS-TEOS 1:1 gel e xerogel; d) Curvas de TG de GPTS-TEOS 1:2 gel e xerogel.....	24
Figura 20 - Curvas de análises térmicas de DSC a) GPTS-TEOS 1:1 gel e xerogel; b) GPTS-TEOS 1:2 gel e xerogel.....	26

Lista de Tabelas

Tabela I – Precursores utilizados na preparação de GPTS-TEOS.....	10
Tabela II - Tipos de análise para caracterização e descrição detalhada das amostras de GPTS-TEOS estudadas neste trabalho.....	13

Lista de Abreviaturas

- GPTS – 3 Glicidoxipropiltrimetoxisilano;
- TEOS – Tetraetilortosilicato;
- ORMOSIL – Organically Modified Silicates;
- PVA - Polivinilalcool;
- PMMA – Polimetilmetacrilato;
- PEG – Polietilenoglicol;
- PPO – Polioxopropileno;
- VTES – Viniltriétoxisilano;
- APTS - 3-aminopropiltriétoxisilano;
- TG – Análise Termogravimétrica;
- DTA – Análise Térmica Diferencial;
- DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura;
- ETANOL – Álcool Etílico;
- HNO₃ – Ácido Nítrico;
- NH₄OH – Hidróxido de amônia.

Sumário

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Objetivos	iii
Lista de Ilustrações.....	iv
Lista de Tabelas.....	v
Lista de Abreviaturas.....	v
1 – Introdução	1
2 - Fundamentos do Processo Sol – Gel	6
2.1 - O Processo Sol – Gel	6
2.2 - Geleificação e Envelhecimento	8
2.3 - Secagem	8
2.4 – Xerogel	9
3- Materiais	10
4 – Métodos	10
4.1 - Preparação das amostras	10
4.2 – Caracterização	12
4.3 – Definição das técnicas	13
4.3.1 - TG (Análise Termogravimétrica)	14
4.3.2 - DTA (Análise Térmica Diferencial)	16
4.3.3 - DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura)	17
4.3.4 - Limitações das Análises Térmicas	18
5 – Resultados	19
5.1 – Alumina	19
5.2 - GPTS puro	21
5.3- GPTS-TEOS 1:1 e 1:2	24
6 – Conclusões	26
7 - Referências Bibliográficas	27

1 - Introdução

O Processo sol-gel se originou em meados dos anos 70, como uma nova alternativa a antiga prática da queima dos óxidos orgânicos na fabricação de vidros e cerâmicas, cujas temperaturas de fusão desses materiais eram por volta dos 1500°C [1]. Porém este procedimento consumia muita energia e não se obtinham materiais completamente homogêneos, onde impurezas alteravam a estrutura e o desempenho de acordo com a finalidade a que eram preparados [1].

O termo *sol* “solids on liquids” [2] é definido como uma suspensão de partículas coloidais numa fase líquida. Colóides, [3] ou soluções coloidais, são partículas bem pequenas, medindo cerca de 1 a 100 nanômetros. Podem ser moléculas grandes, grupos de moléculas ou íons. Nos colóides, as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas pelas forças de curto alcance, como atração de Van Der Waals e as forças elétricas devido às cargas de superfície. Sua classificação mais geral depende do estado de agregação que as partículas se encontram, sendo chamado de *sol* quando formado por partículas dispersas sólidas num dispersante líquido, onde predomina a fase líquida e o sistema não tem uma forma definida (ex.: gelatina líquida), e classifica-se como *gel* se é formado por líquido disperso em sólido, onde predomina a fase sólida e o sistema adquire uma forma definida (ex.: gelatina sólida). Caso houver uma conectividade entre as partículas por alguma desestabilização da fase *sol*, a viscosidade pode aumentar abruptamente, tornando o material rígido, num processo denominado geleificação (formação do *gel*). Suas propriedades específicas como: refletir a luz (efeito Tyndall), não sedimentar (efeito da gravidade) e serem separáveis só por membrana, permite aos colóides serem aplicáveis na obtenção de géis, xerogéis, filmes finos, pós, cerâmicas densas etc.

A Figura 1 apresenta um fluxograma de preparação de produtos pelo processo sol-gel.

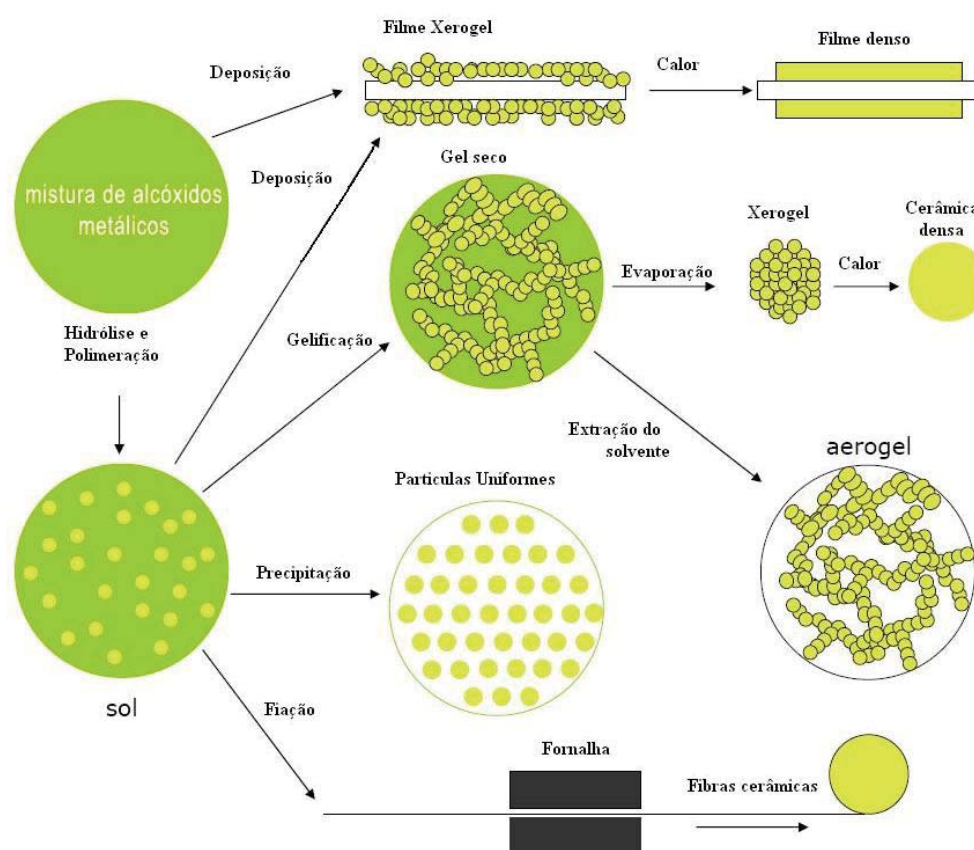


Figura 1 – Esquema ilustrando a preparação de diferentes produtos pelo processo sol-gel.

No processo sol-gel, a fase *sol* geralmente é produzida a partir de precursores constituídos de um metal ligado a outros elementos ligantes, podendo eles ser orgânicos ou inorgânicos. Os alcóxidos a base silício são utilizados extensivamente no processo sol-gel para a obtenção de materiais a base de sílica [2-4].

Uma classe de alcóxidos conhecida como trialcóxidos de silício que diferente dos tetralcóxidos como o tetraetilortosilicato (TEOS), apresentam apenas 3 grupos alcóxidos e 1 grupo polimérico orgânico ligado ao silício. Esses trialcóxidos combinados com os tetralcóxidos de silício dão origem a uma classe de materiais híbridos conhecidos como ORMOSIL (*Organically Modified Silicates*), que combinam as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos em uma única matriz conferindo interessantes propriedades ópticas e mecânicas [4].

Os alcóxidos metálicos são os precursores mais utilizados para produção de ORMOSIL por processo sol-gel. Em geral, pela reação de hidrólise dos alcóxidos é obtido o *sol* (suspensão coloidal), seguido das reações de policondensação

formando o *gel*. Os materiais híbridos de Sílica/Orgânicos são os mais estudados atualmente por unirem as propriedades da Sílica com as propriedades dos polímeros orgânicos, possibilitando aplicações inúmeras, principalmente em óptica e fotônica. Devido à baixa temperatura de síntese destes materiais pelo processo sol-gel (comparado a temperaturas de fusão de vidros) os ORMOSIL podem ser dopados com azocorantes e/ou cromóforos fotoluminescentes, possibilitando a produção de novos materiais híbridos que apresentem propriedades fotoluminescentes, fotossensíveis, e propriedades ópticas não lineares.

Os Silicatos Modificados organicamente são materiais amorfos à base de Sílica/orgânico preparados a nível molecular (mistura na fase líquida) e podem ser divididos em três tipos:

Tipo 1)- (Armadilha orgânica) Em geral são moléculas, ou polímeros orgânicos embutidos nos poros da matriz de Sílica. Não existe nenhuma ligação entre a parte orgânica e a inorgânica. O *gel* resultante apresenta novas propriedades ópticas, mecânicas e químicas, porém, a baixa estabilidade térmica das moléculas orgânicas (< 300°C) impede que o *gel* de Sílica ainda extremamente poroso seja densificado termicamente, e impõe limites no uso prático desses materiais.

Tipo 2)- (Impregnação orgânica) É bastante utilizada como controlador da porosidade dos géis de sílica (tamanho e distribuição). A ligação entre a parte orgânica e a inorgânica é feita através de pontes de hidrogênio que evita a separação de fase e dá transparência ao compósito. Diversos polímeros orgânicos estão sendo utilizados para a preparação desses híbridos, dentre os mais citados estão: PVA (Polivinilalcol), PMMA (Polimetilmetacrilato), PEG (Polietilenoglicol) e PPO (Polioxopropileno).

Tipo 3)- (Orgânico-inorgânico quimicamente ligado). Neste caso, o orgânico e inorgânico é quimicamente ligado por ligação covalente. A natureza mais forte da ligação covalente melhora as propriedades mecânicas e térmicas desses híbridos.

Além do TEOS (*tetraetilortosilicato*) que é o alcóxido mais usado para preparação de Sílicas por sol-gel, os melhores sistemas para se obter *ORMOSIL* provem da reação combinada de alcóxidos de silício funcionalizados com componentes orgânicos como os alcóxidos do tipo epóxi-silicatos (GPTS, 3-

Glicidoxipropiltrimetoxissilano), vinil-silicatos (VTES, *Viniltriétoxisilano*), amino-silicatos (APTS, *3-aminopropiltriétoxisilano*), etc. Tais alcóxidos permitem obter *ORMOSIL* do tipo 3, uma vez que o silício está covalentemente ligado ao radical orgânico funcional. A configuração molecular de tais alcóxidos é apresentada na Figura 2.

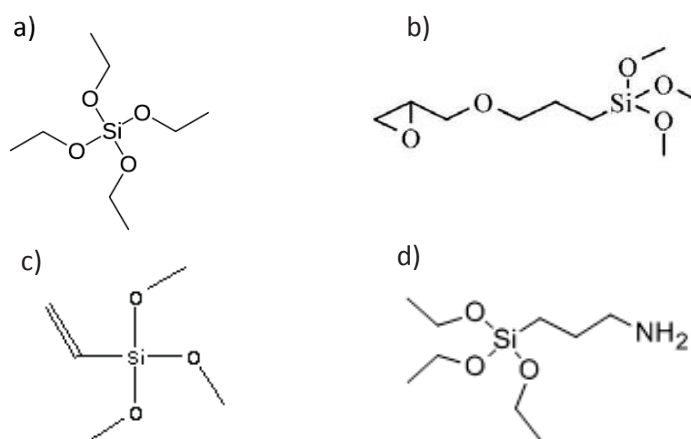


Figura 2 - Configuração molecular simplificada (dos alcóxidos: a) TEOS (tetraetilortosilicato), b) GPTS (*3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano*), c) VTES (*Viniltriétoxisilano*), d) APTS (*3-aminopropiltriétoxisilano*).

ORMOSIL de TEOS associado à alcóxidos como o GPTS e VTES tem possibilitado a preparação de híbridos com propriedades interessantes. Por exemplo, a matriz de GPTS-TEOS apresenta propriedades de plasticidade/elasticidade devido aos grupos epóxi do GPTS na matriz. Já a matriz de VTES-TEOS apresenta alta hidrofobicidade superficial. Outra vantagem são as baixas temperaturas de síntese e secagem destas matrizes, em torno de 50 à 80 °C. Dessa forma os *ORMOSILs* formam excelentes matrizes inertes e de fácil preparação, com alta resistência mecânica e transparência no UV-VIS com potencial aplicação para materiais ópticos.

Algumas vantagens do processo sol-gel devem ser destacadas [1,5,6]:

- i. Os precursores e produtos são altamente homogêneos, pois este método utiliza materiais precursores líquidos de alta pureza, mais facilmente dissolvidos que a mistura de óxidos sólidos;
- ii. O processo ocorre a baixas temperaturas;

- iii. O consumo energético é baixo
- iv. É possível se obter produtos de alta pureza, pois geralmente os precursores utilizados são puros, ou há também a possibilidade de purificá-los na etapa do sistema *sol*;
- v. Permite obtenção de amostras densas como vidros e vitrocerâmicas, filmes finos e pós.

Contudo devemos nos atentar para a existência de algumas limitações ainda encontradas:

- i. Alto custo da matéria prima;
- ii. Alguns componentes são prejudiciais à saúde e seu descarte deve ser apropriado;
- iii. O acompanhamento da secagem para produção de materiais deve ser lento e muito bem controlado para obtenção de materiais com alta qualidade óptica.

A versatilidade dos materiais obtidos vem sendo muito estudada, e hoje encontra-se uma gama de aplicações tecnológicas no mercado. A capacidade de dopar materiais híbridos trouxe novas possibilidades na área de pesquisa.

As aplicações vão desde filmes finos homogêneos [7], fibras, componentes eletrônicos, até imobilização de enzimas, catálise, separação, adsorção, liberação controlada de fármacos e nanotecnologia [8,9].

A descoberta de novos materiais aplicados a sensores óticos de pH entre as faixas de 5 a 8 de alta performance [10], filmes dopados de nano-partículas que bloqueiam os raios UV [11] e lentes com interessantes propriedades fotocromicas [11], são alguns estudos e investigações realizados nas ultimas décadas, que se originaram desta rotina de preparação.

2 - Fundamentos do Processo Sol - Gel

2.1 - O Processo Sol – Gel

O processo sol-gel para obtenção da solução coloidal, inicialmente na fase *sol*, consiste basicamente num elemento metálico rodeado por vários elementos ligantes, podendo ser orgânicos ou inorgânicos [2].

No presente trabalho utilizamos dos precursores 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPTS) e tetraetilortossilicato (TEOS) cujas fórmulas estruturais são representadas nas figuras 2 e 3:

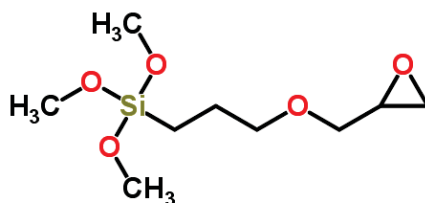


Figura 3 - Representação estrutural do GPTS.

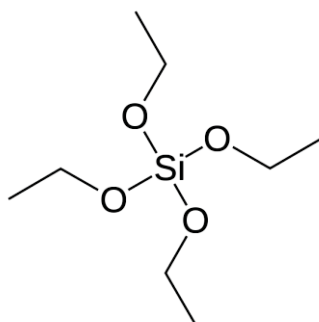
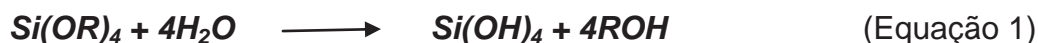


Figura 4 - Representação estrutural do TEOS.

Os alcóxidos metálicos [2] são os precursores mais comuns do processo sol-gel. A cinética das reações do processo sol-gel pode ser descrita sob vários níveis de sofisticação. No nível mais rudimentar, utilizamos somente a concentração dos grupos funcionais, sem se preocupar como esses grupos estão ligados aos átomos do metal. Dessa forma, precisamos somente de três reações para descrever o processo. A primeira reação é chamada Hidrólise (Equação 1), porque o radical

hidroxila da água liga-se diretamente com o metal. Em seguida têm-se duas reações de Policondensação (Equações 2 e 3):

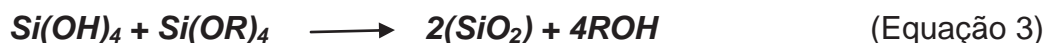
Reação de Hidrólise:



Reação de Condensação com produção de água:



Reação de Condensação com produção de álcool:



Na maioria dos casos, não é a reação de hidrólise que limita o tempo de geleificação. Em muitos casos, dependendo do *pH*, da quantidade de água e álcool, da eventual adição de catalisadores, da temperatura e de outros fatores, as reações de hidrólise e policondensação podem ocorrer simultaneamente. Estas 3 equações não representam uma ordem cronológica rigorosa, pois o processo de hidrólise (eq.1) pode não ter cessado enquanto a policondensação (eqs. 2 e 3) ocorre simultaneamente [2]. O álcool não atua somente como agente homogeneizante da reação, como também tem efeito nas reações (eq. 1 e 3) que rende álcool, por ser produto de ambas.

Há um método alternativo que tem sido estudado em nosso laboratório, de se homogeneizar as matérias primas deste processo sem adicionar solventes alcoólicos. É possível através da aplicação de radiação ultra-sônica de alta intensidade, que foi proposto por Tarasevich [12,13] e que garante a mistura dos precursores, gerando etanol durante a hidrólise e ajudando mutuamente na dissolução do alcoxido e água.

Após as reações 1, 2 e 3 ocorrerem, dependendo para qual finalidade, há diferentes maneiras de secagem e armazenamento do produto obtido. A seguir serão discutidas a gelificação, envelhecimento e secagem dos géis obtidos.

2.2 - Geleificação e Envelhecimento

Após a hidrólise do alcóxidos de Silício, surgem as primeiras partículas que vão se agrupando em forma de clusters, que por sua vez vão colidindo e se unindo a outros clusters até que todo o *sol* se torne um *gel* [2].

Formado o *gel* (figura 5), ainda existe um número grande de clusters na fase *sol* aprisionados na rede tridimensional do *gel*. Apenas com o envelhecimento, eles progressivamente se conectam à rede, e a dureza do *gel* aumenta.

O tempo de gelificação é fortemente relacionado ao pH. Este é o motivo por se realizar a hidrólise ácida (pH~2), onde ocorre pouca condensação, obtendo-se um *sol* estável contra gelificação. A gelificação é ativada por um aumento no pH para valores entre 4 a 6, para aumentar a velocidade de condensação e diminuir o tempo de gelificação [14].



Figura 5 – Foto mostrando um Gel úmido de TEOS com a fase líquida em seu redor.

2.3 - Secagem

Géis úmidos exibem freqüentemente estruturas que consistem de uma contínua rede sólida imersa em uma fase líquida, que pode abranger até cerca de 98% da fração volumétrica do *gel*. A secagem é o estágio mais crítico do processo quando se pretende obter peças monolíticas ou quando as propriedades estruturais do *gel* úmido devem ser preservadas. Os métodos mais usuais para a produção de géis secos é a secagem por evaporação do solvente. Dependendo da técnica utilizada para a obtenção do produto final seco, os materiais resultantes são classificados de acordo com a nomenclatura: *xerogel* (do grego xero = seco) que

consiste na secagem por evaporação da fase líquida; *aerogel* (do grego *aero* = ar) que consiste na extração supercrítica da fase líquida ou secagem convencional depois de tratamento por agente modificador de superfície do *gel*; e *criogel* (do grego *crio* = frio) que consiste na extração da fase líquida por congelamento e sublimação. [15].

2.4 - Xerogel

Os xerogéis (figura 6) são obtidos quando a fase líquida é retirada por processo convencional de evaporação em estufas com temperaturas inferiores a 300° C. Na obtenção de xerogéis, três estágios são identificados com relação à taxa de evaporação da fase líquida. O primeiro estágio está relacionado com a evaporação na superfície externa do corpo, e é quando ocorrem as maiores modificações no volume, peso e estrutura do *gel* [16]. O segundo estágio é controlado pelo fluxo de líquido através de pequenos poros e de camadas de líquido sobre a superfície de poros, o que resulta em variações pequenas no peso e no volume do *gel*. Neste estágio, as tensões internas provocadas pelo esvaziamento dos poros frequentemente geram trincas nos géis. Assim, somente com taxas de aquecimento muito pequenas e que se pode manter a monoliticidade dos géis. O terceiro estágio se inicia quando a trajetória do líquido até a superfície externa torna-se descontínua, sendo o processo controlado por evaporação dentro dos poros e difusão do vapor até a superfície, proporcionando apenas uma perda de peso muito pequena até o equilíbrio final [17].



Figura 6 – Foto de um Xerogel monolítico de TEOS, obtido pela secagem controlada de um gel.

3 - Materiais

Nosso trabalho foi desenvolvido utilizando os seguintes produtos:

- TEOS 98% (Aldrich);
- GPTS 98% (Aldrich);
- Etanol 99,8% (Labsynth)
- Água Destilada e Deionizada;
- HNO₃ 63%.

4 - Métodos

4.1 - Preparação das amostras

Para a preparação de Géis da matriz de Sílica/orgânico, realizou-se a hidrólise dos alcóxidos GPTS+TEOS na proporção (1:1) e (1:2) em mol, promovida em meio ácido sob refluxo a 80°C por 2h sob agitação mecânica, produzindo a matriz no estado *sol*.

Tabela I – Precursores utilizados na preparação de GPTS-TEOS

AMOSTRA	TEOS (ml)	GPTS (ml)	H ₂ O (ml)	ETANOL	HNO ₃ 0,2M (ml)
GPTS+TEOS 1:1	121	120	63	60	2,7
GPTS+TEOS 1:2	97	48	30	92	4,0

O *sol* é preparado em duas etapas (figura 7) descritas a seguir:

1ª Etapa: Mistura dos precursores:

- 120 ml de GPTS + 121 ml de TEOS + 60 ml de ETANOL (para a amostra nas proporções de 1:1)
- No caso da concentração 1:2, as quantidades de GPTS, TEOS e ETANOL foram 48 ml, 97 ml e 92 ml respectivamente;
- Refluxo em balão de vidro de 500 ml ($T=80^{\circ}\text{C}$, $t=30$ min com agitação mecânica)

2ª Etapa: Hidrólise dos alcóxidos:

- Solução 1ª etapa
- Adição de 62 ml de H_2O (já contém 1 ml de água no ácido nítrico) para a amostra 1:1. No caso de 1:2 foram adicionados 30 ml de H_2O .
- Correção do pH para 2: adição de 2,7 ml de HNO_3 65% gotejado $t=3-4$ min para 1:1. Para 1:2 foi acrescentados 4,0 ml de HNO_3 65%.
- Refluxo no mesmo balão de vidro ($T= 80^{\circ}\text{C}$, $t= 24$ h).

O *sol* sintetizado é resfriado à temperatura ambiente, sendo uma solução muito estável, e pode ser guardado por aproximadamente um ano sem gelificar. Sólidos resultantes da etapa de hidrólise foram acondicionados em potes plásticos. Para preparação dos géis, depois de acondicionados em tubos de acrílico, gotejou-se NH_4OH (hidróxido de amônio) em cada recipiente para acelerar o processo de gelificação e formação dos géis.

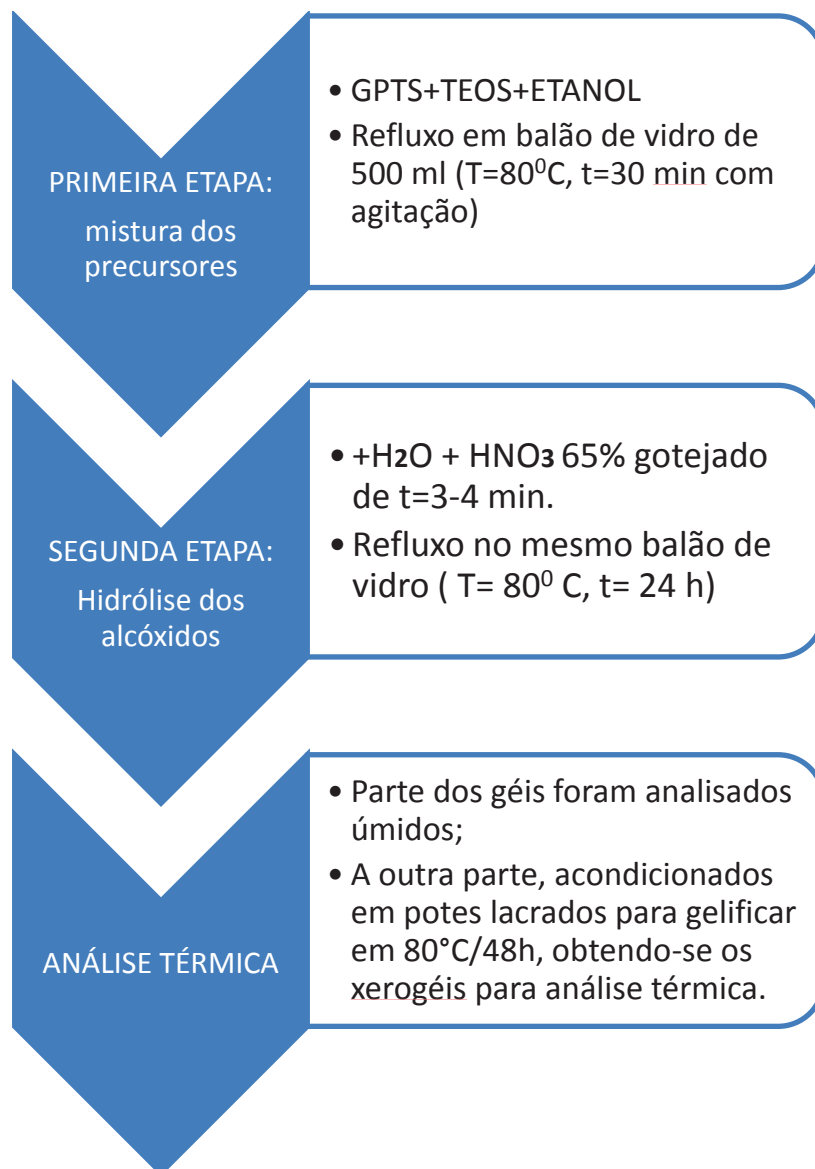


Figura 7 - Esquema de preparação dos géis e xerogéis via processo Sol-Gel

4.2 - Caracterização

Um conjunto de géis úmidos resultantes desse processo foi analisado pelas técnicas de *Termogravimetria (TG)*, *Análise Térmica Diferencial (DTA)* e *Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*, com a finalidade de caracterizar a perda de água e degradação do grupo polimérico epóxi presente na estrutura da sílica provenientes do GPTS em função da temperatura. Outro conjunto de géis secos a temperatura de 80°C por 48h para a obtenção de xerogéis de sílica, foi submetido às mesmas

técnicas de análise térmica na qual foram submetidas às amostras úmidas com a finalidade de estudar as temperaturas características das amostras.

Tabela II - Tipos de análise para caracterização e descrição detalhada das amostras de GPTS-TEOS estudadas neste trabalho.

AMOSTRAS DE GPTS-TEOS	TG	DTA	DSC
GEL (1:1)	X	X	X
XEROGEL (1:1)	X	X	X
GEL (1:2)	X	X	X
XEROGEL (1:2)	X	X	X

4.3 - Definição das técnicas

Análise Térmica é o termo reconhecido pela União Internacional de Química pura e aplicada (IUPAC) e pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM) [18]. Refere-se ao conjunto de técnicas de monitoramento das reações físicas e químicas que ocorrem em função do aumento gradual e controlado da temperatura. Sua utilização nos permite caracterizar uma amostra, observando eventos como: pirólise, degradação de grupos poliméricos, evaporação de líquidos, além de ser possível um estudo de resíduos e cinzas [18].

As medidas que citamos até agora, iniciaram-se a temperatura ambiente, com taxa de aquecimento igual a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até a temperatura final de 900°C na TG e DTA, até 550°C para a DSC.

O presente estudo trata das técnicas de TG, DTA e DSC para géis e xerogéis de GPTS-TEOS nas proporções (1:1) e (1:2), as quais serão definidas a seguir.

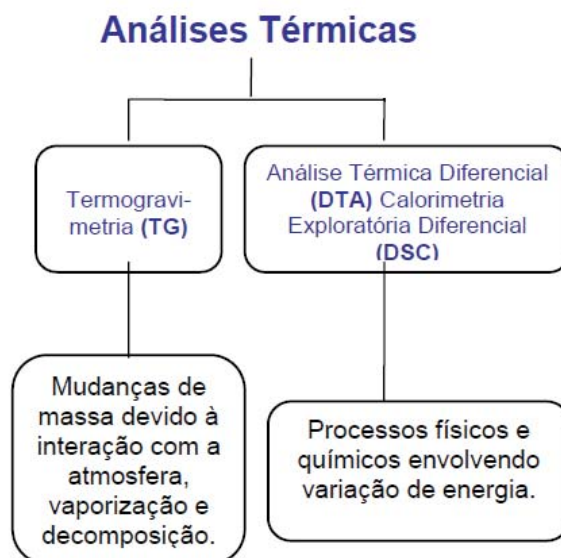


Figura 8 - Esquema dos processos observáveis através das técnicas termo-analíticas.

4.3.1 - TG (Análise Termogravimétrica)

A Análise Termogravimétrica permite observar a perda de massa de uma amostra em função da temperatura, quando esta é aquecida num forno com cadinho acoplado a uma balança de precisão (figura 11). Um termopar monitora a temperatura na própria amostra, contida em um cadinho cilíndrico metálico (figura 10). Um gráfico de perda de massa em função da temperatura de aquecimento da amostra é gerado pelo programa de controle viabilizando a diferenciação das medidas de TG e DTG a qual torna mais claro os processos endotérmicos e exotérmicos. Pelo gráfico convencional de TG podemos captar alguns processos como:

- ✓ Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- ✓ Destilação e evaporação de líquidos;
- ✓ Reações que liberam produtos voláteis;
- ✓ Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis etc.



Figura 9 - Equipamento de análises térmicas (BP Engenharia). Da esquerda pra direita: Dilatômetro, DTA e TG.



Figura 10 – Cadinho que comporta a amostra dentro do forno do aparelho de TG.



Figura 11 – Balança de precisão acoplada no aparelho de TG.

4.3.2 - DTA (Análise Térmica Diferencial)

A Análise Térmica Diferencial compara uma amostra com uma referência inerte por dois termopares. A alumina foi escolhida como material de referência devido às propriedades: possui alta estabilidade térmica (ponto de fusão é de 2050°C), baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica e alta estabilidade química [19]. Seu comportamento linear durante o aquecimento é útil como um padrão de curva gerada pelo programa de controle. As medidas são similares ao diferencial do tg (DTG), mas são bem mais precisas e rápidas. Enquanto amostra e referência, condicionadas no cadinho de ferro (figura 12) são submetidas ao aumento controlado da temperatura, ocorre a comparação dos gráficos da taxa de aquecimento (dT/dt) em função do tempo (t). Os processos observáveis são:

- ✓ Temperatura de fusão;
- ✓ Transição vítrea;
- ✓ Cristalização;
- ✓ Cura;
- ✓ Degradação;
- ✓ Oxidação de polímeros etc.



Figura 12 – Cadinho que comporta a amostra no aparelho de DTA. Os compartimentos preenchidos com pó branco (alumina) são usados como referencia na medida.

4.3.3 - DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura)

A Calorimetria Diferencial de Varredura é similar ao DTA, porém mais precisa, foi projetada justamente para evitar as dificuldades apresentadas no DTA [18], pois há um controle de atmosfera dentro do compartimento amostra-referência. Sua precisão é da ordem de 1-2%.

Neste trabalho o gás utilizado para esta finalidade foi o N_2 .

Seu princípio de funcionamento dá-se por fluxo de calor, pela verificação da diferença da capacidade térmica entre a amostra e a referência, alojadas em 1 forno só de platina (alta condutividade térmica), e contidos num cadinho de alumínio conhecido como “panelinha” devido a seu formato (figura 14), colocados um de cada lado do forno e submetidos a um fluxo de gás nitrogênio externamente.

Sua interpretação permite identificar e quantificar reações exotérmicas e/ou endotérmicas em um determinado intervalo de temperatura. Essas reações podem ser associadas a processos de cristalização, fusão, transição vítrea, relaxação térmica, entre outros. As curvas são apresentadas no gráfico gerado por um programa específico e por mW/mg versus temperatura ou $\mu V/mg$ versus temperatura. São proporcionais a variação da entalpia da reação [18]. Suas aplicações são:

- ✓ Condutividade térmica;
- ✓ Determinação de pureza;
- ✓ Diagrama de fases;
- ✓ Entalpia das transições;
- ✓ Estabilidade térmica e oxidativa etc.



Figura 13 – Aparelho de DSC da NETZCH.



Figura 14 – Cadinhos de alumínio utilizados no DSC.

4.3.4 - Limitações das Análises Térmicas

Sendo um ensaio dinâmico, alguns fatores podem influir na detecção, posição e amplitude dos picos relacionados aos eventos térmicos estudados. Alguns efeitos que podem interferir na linearidade das curvas de DSC, DTA e TG:

- ✓ Inércia inicial da balança;
- ✓ Tipo de material de construção dos cadinhos;
- ✓ Resistência de contato dos cadinhos/suportes;

- ✓ Pequenas variações na taxa de aquecimento
- ✓ Granulometria do material analisado
- ✓ Material de referência
- ✓ Efeito da atmosfera circundante etc.

Porém com uma linha de base apropriada, através do mesmo programa original do gráfico, esses efeitos são corrigidos ou minimizados.

5 - Resultados

Para termos uma referência nas análises térmicas da matriz de GPTS-TEOS, foram realizados alguns experimentos com alumina (referência padrão utilizada no DTA e DSC) e com a matriz de GPTS puro em forma de xerogel. A análise térmica da amostra de GPTS puro é importante como referência para comparação com as composições GPTS-TEOS (1:1) e GPTS-TEOS (1:2). A medida de DTA da amostra Alumina é utilizada como referência em todas as medidas de DTA como detalhado a seguir.

As medidas foram realizadas a partir da temperatura ambiente, aquecendo até a temperatura de 900⁰C para as técnicas de DTA e TG. Já no DSC, as medidas foram até 600⁰C, pois é o limite de medida do aparelho presente em nosso laboratório.

5.1 – Alumina

Uma quantidade de Al₂O₃ foi peneirada numa peneira “tamanho 200”, foi deixada na estufa presente em nosso laboratório, seca a 110⁰C por 24h e posteriormente colocada nos cadinhos feitos de ferro com um termopar acoplado tanto no local da amostra quanto na referência, para a finalidade da DTA. A figura 14 mostra a curva de DTA obtida em função da temperatura da alumina (Al₂O₃), cujo material é utilizado como referência em análises térmicas, por não apresentar picos exotérmicos ou endotérmicos na região de 200 a 1000⁰C. Tal medida é necessária

para se verificar a estabilidade do sinal de DTA neste intervalo de medida. O sinal de DTA é obtido medindo-se a variação de temperatura num termopar colocado na amostra de referencia (alumina) e a variação de temperatura num termopar colocado na amostra. O sinal de DTA é coletado e calculado via computador (programa de controle da BP Engenharia), que mede e calcula a diferença das medidas de temperatura entre referência e amostra.

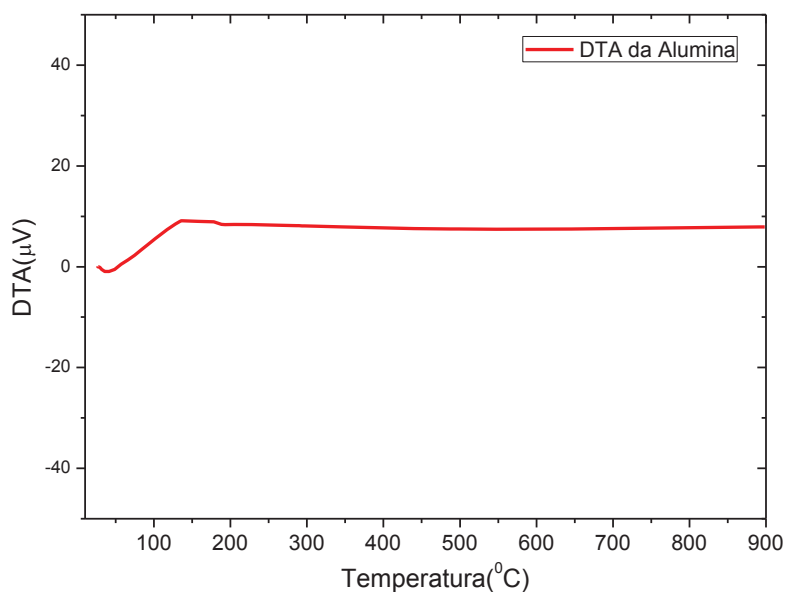


Figura 15 – Curva obtida pela Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra de Alumina.

A partir de uma temperatura de aprox. 150°C, (figura 15) o sinal de DTA apresenta o comportamento de uma reta, como era de se esperar para o comportamento da alumina como nosso material de referência para as amostras analisadas por DTA ou DSC.

5.2 - GPTS puro

A Figura 16 apresenta a curva de TG obtida para a mostra de GPTS puro de temperatura ambiente até 900°C. Observamos uma perda de massa expressiva a partir da temperatura de 200°C a 600 °C.

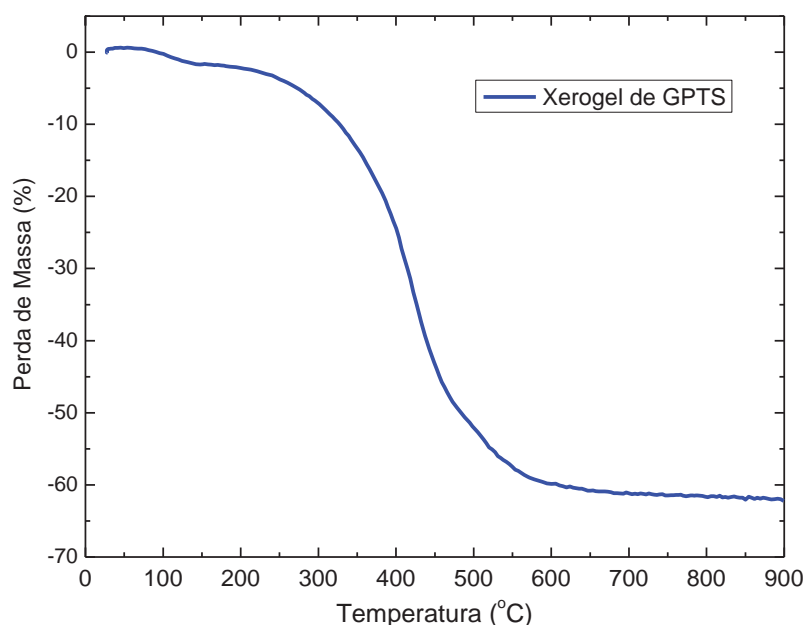


Figura 16 – Curva da Análise Termogravimétrica (TG) da amostra Xerogel de GPTS puro.

A figura 17 apresenta a curva da análise térmica diferencial (DTA) da matriz GPTS pura, cujos picos apresentam uma reação endotérmica na faixa dos 100°C correspondendo à perda de água na estrutura do xerogel. Também nota-se um pico exotérmico bem elevado por volta dos 600°C onde existe uma reação como queima e pirólise do polímero presente na estrutura do precursor usado.

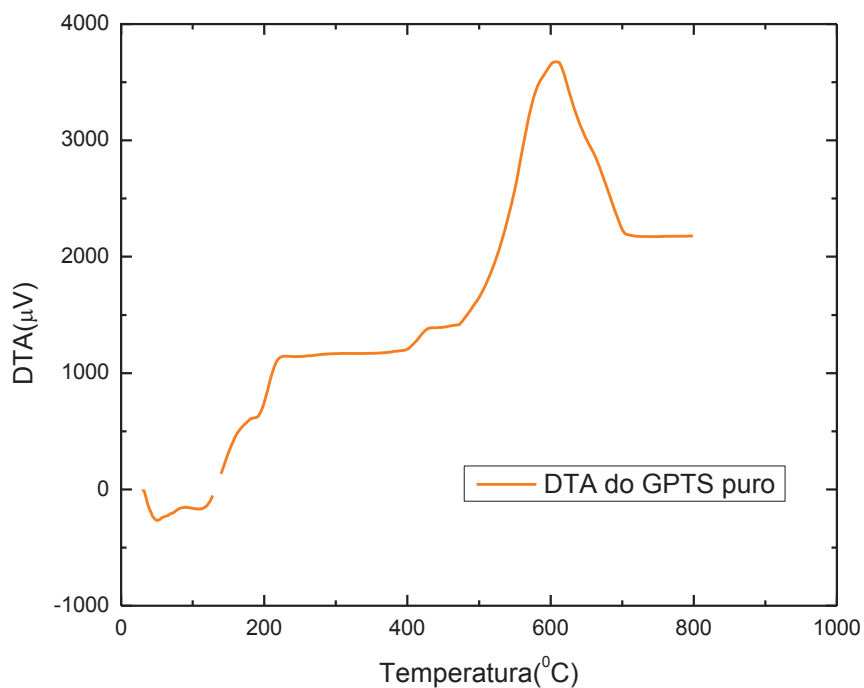


Figura 17 – Curva de Análise Térmica Diferencial (DTA) do GPTS puro.

A figura 18 representa a curva obtida por DSC, oferecendo medidas mais precisas quanto ao DTA, apresentando a reação endotérmica ocorrendo a partir de 100°C até por volta de 350°C (perda de água), e a exotérmica por volta de 400°C a 460°C (queima de polímero).

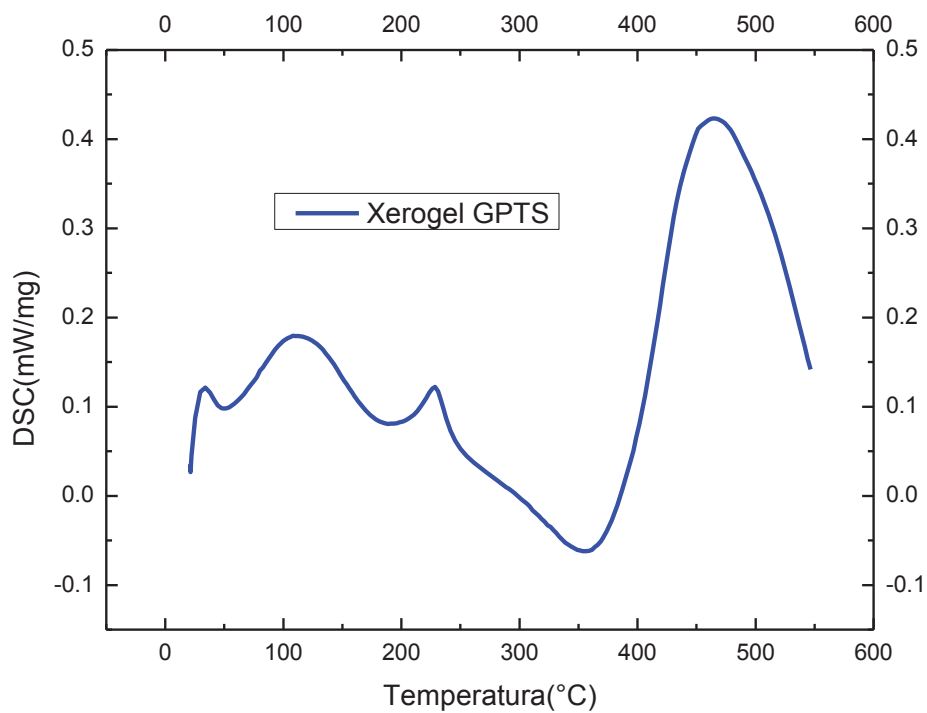


Figura 18 – Curva de DSC do Xerogel de GPTS puro.

5.3 - GPTS-TEOS 1:1 e 1:2

Nas figuras 19 abaixo estão todas as curvas obtidas através das análises DTA (fig. 19-a e 19-b) e TG (fig. 19-c e 19-d) dos géis e xerogéis de GPTS-TEOS nas composições 1:1 e 1:2.

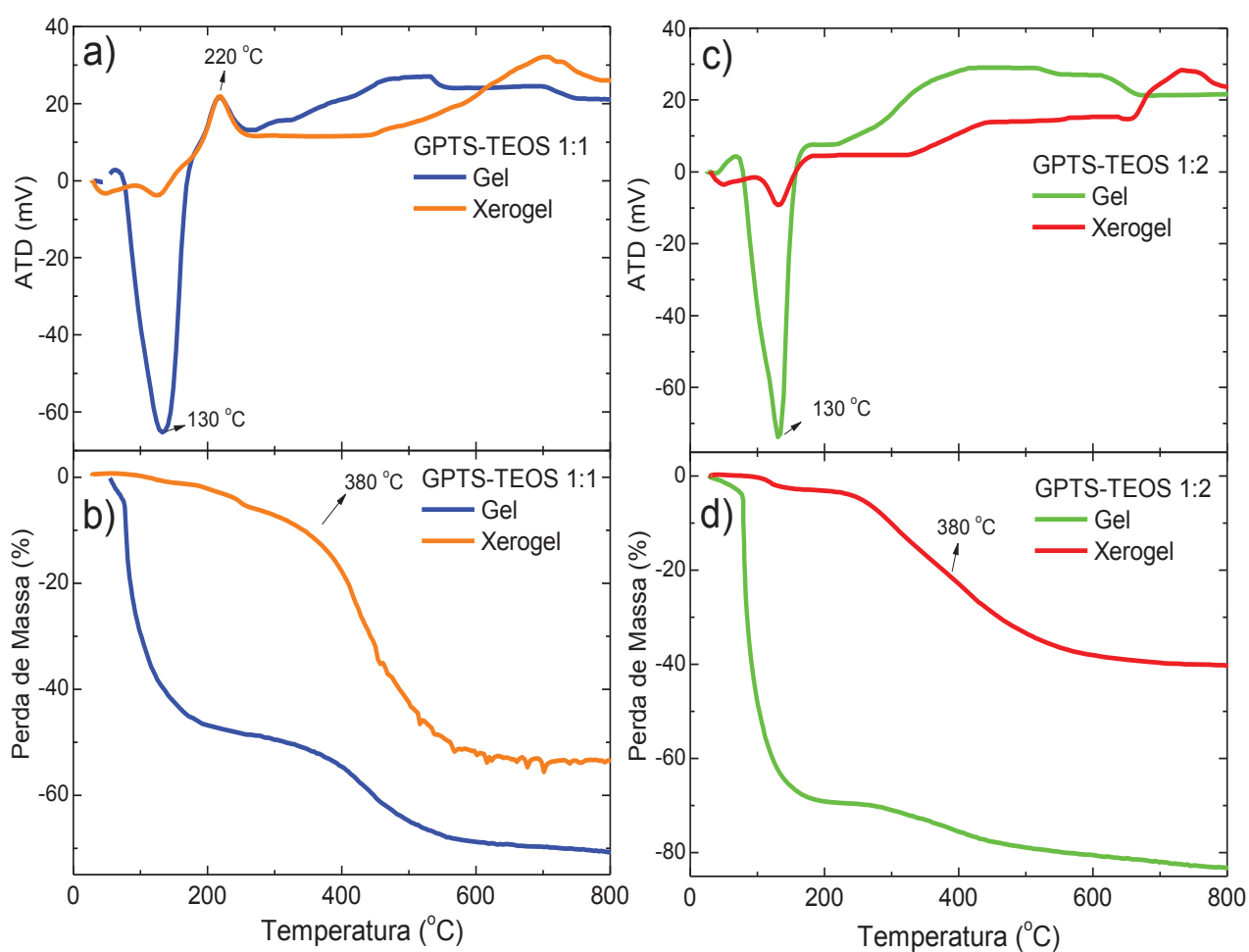


Figura 19 – Curvas de análises térmicas DTA **a)** GPTS-TEOS 1:1 gel e xerogel; **b)** GPTS-TEOS 1:2 gel e xerogel. **c)** Curvas de TG de GPTS-TEOS 1:1 gel e xerogel; **d)** Curvas de TG de GPTS-TEOS 1:2 gel e xerogel.

Pelas curvas de DTA da amostra GPTS-TEOS (1:1) observam-se picos nas temperaturas de 130°C (perda de água) e 220°C (degradação do “epóxi” no grupo polimérico). Pela análise das curvas de TG são observadas as temperaturas de maior perda de massa da amostra em torno de 150°C e 380°C. Os géis úmidos perdem muito mais massa (~70%) do que os xerogéis (~50%) ao final das medidas em torno de 600°C (perda de água e degradação e/ou queima do epóxi). Observa-se que a maior concentração de TEOS no Xerogel de GPTS-TEOS (1:2) produz amostras com maior estabilidade térmica, pois há menor perda de massa no (~40%) devido a menor quantidade de polímero epóxi em relação a SiO₂ nesta composição. R. Guo *et. Al.* [20] mostraram por medidas de TG que xerogéis de GPTS-TEOS:PVA (1:1) tem perda de massa acima de 200°C, e que o aumento da razão molar de GPTS nesta matriz desloca as curvas de perda de massa para temperaturas ligeiramente maiores em relação ao PVA puro. A temperatura de início de degradação em torno de 200°C é consistente com os resultados que obtivemos para os xerogéis de GPTS-TEOS. M. A. Robertson *et. al.* [21] mostraram por medidas de TG e DTA que xerogéis de GPTS-TEOS (1:4) com adições de dietilenotriamina (DETA) tem temperatura de perda de massa acima de 300°C por medidas de TG e apresenta pico exotérmico de DTA centrado em 300°C. Tais resultados são importante comparação com os resultados apresentados neste trabalho, mostrando que diferentes aditivos polimerizadores de estrutura como PVA ou EDTA podem alterar as temperaturas de degradação da matriz de GPTS-TEOS comparado a matriz de GPTS-TEOS sem aditivos. A Figura 20 apresenta as curvas de DSC das amostras de GPTS-TEOS 1:1 e 1:2 tanto para géis como para os xerogéis. A técnica de DSC apresenta resultado semelhante ao DTA com a vantagem de sensibilidade muito maior para determinação de processos endotérmicos e exotérmicos. Neste caso pode-se observar um pico endotérmico em torno de 100°C relativo a perda de água remanescente na amostra e um pico exotérmico em 220°C relacionado com possível queima do polímero epóxi presente na estrutura. Nos xerogéis o sinal de perda de água é muito menos intenso, mas indica água residual na estrutura dos xerogéis, indicando a necessidade de preparação de xerogéis secos a temperaturas maiores que 80 °C.

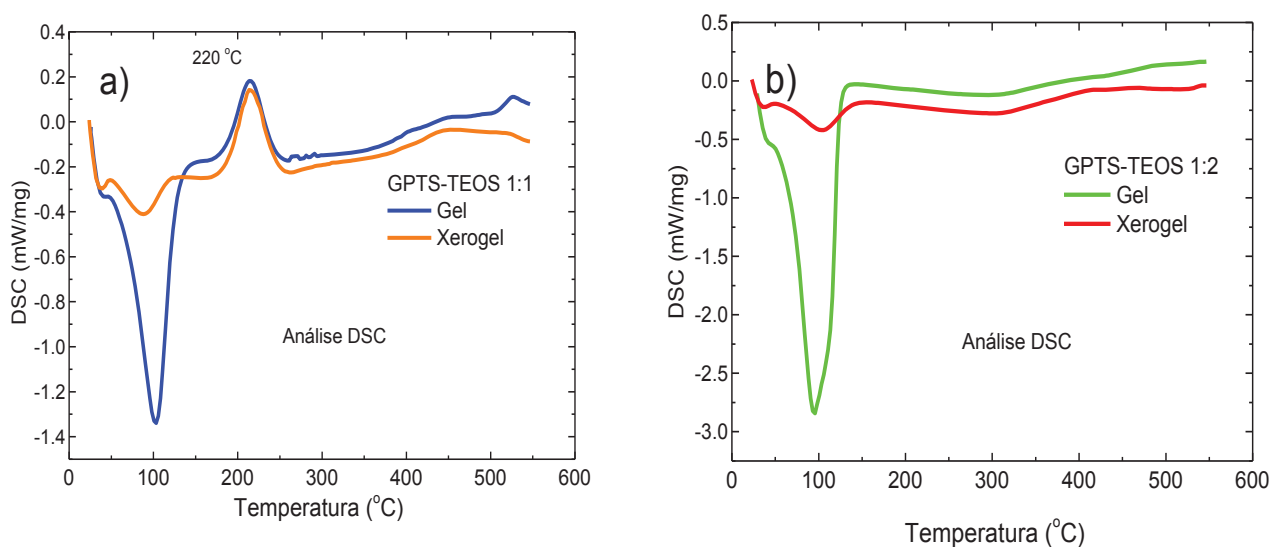


Figura 20 - Curvas de análises térmicas de DSC **a)** GPTS-TEOS 1:1 gel e xerogel; **b)** GPTS-TEOS 1:2 gel e xerogel.

6 - Conclusões

Preparamos géis e xerogéis de Sílica/orgânico com duas concentrações de “epóxi” nas matrizes (GPTS-TEOS 1:1) e (GPTS-TEOS 1:2). Obtivemos as temperaturas características das matrizes pelas técnicas de DTA, DSC, e TG, por medidas de análises térmicas até 800⁰C e no caso de DSC até 600⁰C. Pelas medidas de TG determinamos através das curvas as regiões principais de perda de massa (água em torno de 100⁰C e queima do epóxi de 200 a 400⁰C). Pelas medidas de DTA (e medidas complementares por DSC) determinamos os principais picos endotérmicos (perda de água, fusão, pirólise) e exotérmicos (queima do polímero) para a matriz de GPTS-TEOS, que tem grande aplicabilidade tecnológica, porém com dados de análises térmicas ainda pouco explorados nesta matriz híbrida.

7 - Referências Bibliográficas

- [1] KUMAGAI, Y., U. S. Patent No. 5. 204. 300, 1993.
- [2] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W., Sol-Gel Science, **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, San Diego: Academic Press, 1990.
- [3] SAKKA, S., **Handbook of Sol-Gel Science and Tecnology – Processing Characterization and Applications**. [S.I.]: Kluwer Academic Publichers, v. I – III, 2005.
- [4] KLEIN, L., **Sol-Gel Process, Engineered Materials Handbook, v.4 Ceramics and Glasses**, ASM Internacional, p. 209-213, 1991.
- [5] KANI, K., MURAKAMI, H., WATARI, K., TSUZUKI, A., TORIL, Y., **Sol-Gel processing and pyroelectric proprieties of lanthanum-modified PbTiO₃ thin film**, Journal of Material Science Letters, n.11, p.1605-1607, 1992.
- [6] SCHNEIDER JR., S. J., **Engineered Materials Handbook. v.4, Ceramics and Glasses**, ASM Internacional, 1991.
- [7] KLEIN, L., C.; **Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, eletrronics and specialty**. [S.I.]: Park Ridge, Noyes Publication, 1988.
- [8] KRUK, M., JARONIEC, M., KO, C.H., RYOO, R., **Chemistry of Materials**, v.12, p.1961-1968, 2000.
- [9] CHO, M.S., CHOI, H.J., KIM, K.Y., AHN, W.S., **Macromolecular Rapid Communications**, v.23, p.713-716, 2002.
- [10] WENAL, D., **The development and characterization of novel hybrid sol-gel-derived films for optical pH sensing**, Journal of Materials Chemistry, v. 22, p. 11720-11729, 2012.
- [11] GANESH, S., MENNING, M., SCHMIDT, H., **Sol-Gel synthesis of cuprous halide nanoparticles in a glassy matrix and their characterization**, v.13, p.1783-1788, 2003.
- [12] AIKAWA, K.; KANEKO, K.; TAMURA, T.; FUJITSU, M.; OHBU, K., **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineer Aspects**, v. 150, p. 95-104, 1999.
- [13] BRINKER, C. J.; KEEFER, K. D.; SCHAEFER, D. W.; ASHLEY, C. S., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, p. 47-64, 1982.

- [14] ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., **Science**, v.279, p.548-552, 1998.
- [15] RAMAM, K.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, C.J., **Chemistry of Materials**, v.8, p.1682-1701, 1996.
- [16] SACK, M. D.; SHEU, R. S., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 92, n. 2-3, p.383-396, 1987.
- [17] COLBY, M. W.; OSAKA, A.; MACKENZIE, J. D., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 99(1), p. 129-139, 1988.
- [18] Guilherme V. Rodrigues e Otávio Marchetto,- **Análises Térmicas**, Universidade Federal de Santa Catarina, Depto. Engenharia de Materiais.
- [19] Kirk-Othmer **Encyclopedia of Chemical Technology**, John Wiley & Sons: New York, 4a ed., v. 2, p. 252-267, 1992.
- [20] Guo, R. et. al.; **PVA–GPTMS/TEOS hybrid pervaporation membrane for dehydration of ethyleneglycol aqueous solution**, *Journal of Membrane Science* 281 (2006) 454–462.
- [21] Robertson, M. A. et. al.; **Mechanical and Thermal Properties of Organic/Inorganic Hybrid Coatings** , *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003) 291–295.