

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

CINÉTICA DE HIDRÓLISE DE GPTS SOB ESTIMULAÇÃO ULTRASSÔNICA

Carlos Eduardo Targa Paccola

Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

Rio Claro (SP)  
2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

Carlos Eduardo Targa Paccola

CINÉTICA DE HIDRÓLISE DE GPTS SOB ESTIMULAÇÃO  
ULTRASSÔNICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -  
Câmpus de Rio Claro, da Universidade  
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para  
obtenção do grau de Bacharel em Física.

*Rio Claro - SP*  
2013

530 Paccola, Carlos Eduardo Targa  
P114c Cinética de hidrólise de GPTS sob estimulação  
ultrassônica / Carlos Eduardo Targa Paccola. - Rio Claro,  
2013  
26 f. : il., figs., gráfs., tabs.

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

Orientador: Dimas Roberto Vollet

1. Física. 2. Estudo cinético. 3. Sono-hidrólise. 4. Processo  
sol-gel. 5. Energia de ativação. I. Título.

Carlos Eduardo Targa Paccola

## CINÉTICA DE HIDRÓLISE DE GPTS SOB ESTIMULAÇÃO ULTRASSÔNICA

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Geociências  
e Ciências Exatas - Câmpus de Rio  
Claro, da Universidade Estadual Paulista  
Júlio de Mesquita Filho, para obtenção  
do grau de Bacharel em Física.

### Comissão Examinadora

Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet


Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Prof. Dr. Roberto Naves Domingos

Rio Claro, SP 6 de novembro de 2013



Carlos Eduardo Targa Paccola  
(aluno)



Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet  
(orientador)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet pela paciência, pelo bom humor, e o mais importante pela competência e orientação durante todo o processo da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Dario Antonio Donatti e ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente, por todo auxílio e ensinamento, principalmente o relacionado ao manuseio e montagem dos equipamentos utilizados.

Ao CNPq/PIBIC pelo investimento na pesquisa.

À todos os meus colegas do Laboratório de Novos Materiais em especial ao Carlos Miranda Awano e à Amanda Pasquoto Perissinoto que me ajudaram muito principalmente no início ao fazer as primeiras medidas.

Aos meus pais, Waner Paccola e Anamaria Ribeiro Targa Paccola, e ao meu irmão, Paulo Renato Targa Paccola, por todo incentivo e confiança.

À minha namorada Flavia Rinaldi Forti por estar sempre do meu lado nos momentos mais difíceis, além de me trazer muitas alegrias, e compreender aqueles finais de semana descansando ou estudando em casa.

Aos meus colegas de sala que foram companheiros para festejar, e mais ainda aos que também foram companheiros para estudar.

À Bárbara Carneiro que, apesar das brigas e das discussões durante os estudos, se manteve sempre uma boa amiga.

Aos meus amigos da República Sete Anões que me receberam muito bem no início do curso e tornaram os meus dias mais alegres durante minha graduação.

Ao meu colega de quarto Davis Machado Larrubia por me deixar estudar e ainda me ajudar nas horas de dificuldade.

Aos professores e funcionários da Unesp de Rio Claro que me auxiliaram no meu processo de aprendizado e crescimento pessoal e profissional.

*Carlos Eduardo Targa Paccola*

## RESUMO

A sono-hidrólise de 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) foi estudada em função da temperatura e da concentração de ácido oxálico, catalisador da reação, através de um método por calorimetria de fluxo. Um dispositivo para a célula de reação e aplicação do ultrassom, com controle e medida da temperatura, foi idealizado para este propósito. O ultrassom força o processo de dissolução para iniciar a reação de hidrólise. O álcool produzido na hidrólise acelera a dissolução e ainda mais a velocidade de hidrólise. As velocidades de hidrólise do GPTS foram estudadas em misturas de GPTS/água na razão molar 1:5, variando-se a concentração de ácido oxálico em 0,1M, 0,2M, 0,4M, 0,6M, 0,8M e 1,0M, fixando a temperatura em 25°C. O modelo cinético que melhor se ajustou às equações de velocidade de hidrólise do GPTS, estimulada por ultrassom, é um modelo de equação de velocidade de ordem 3/4 com relação ao GPTS e de ordem 1 com relação à água. Este modelo de equação de velocidade foi adotado para o estudo da hidrólise do GPTS em função da temperatura. As velocidades de hidrólise foram então estudadas nas temperaturas de 5°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C e 50°C, fixando a concentração de ácido oxálico em 0,3M. As constantes de velocidade de hidrólise em função da temperatura foram encontradas em razoável concordância com a equação de Arrhenius. Uma energia de ativação de  $\Delta E = (20 \pm 2)$  kJ/mol foi estimada para o processo.

**Palavras-chave:** GPTS, Sono-hidrólise, Processo Sol-Gel, Cinética, Energia de Ativação

## ABSTRACT

The sono-hydrolysis of 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane (GPTS) was studied as a function of temperature and concentration of oxalic acid, as a reaction catalyst, by means of a heat flux calorimetric method. A reaction cell and ultrasound applying device was idealized for this purpose. Ultrasound forces dissolution to start the hydrolysis reaction. Alcohol yielded in the hydrolysis accelerates dissolution and furthermore the hydrolysis rate. The GPTS hydrolysis rates were studied in mixtures with GPTS/water molar ratio of 1:5, varying the oxalic acid concentration to 0.1 M, 0.2M, 0.4M, 0.5M, 0.6M, 0.8M, and 1.0M, by fixing the temperature at 25°C. The kinetic model which was found better fitting to the rate equations of GPTS sono-hydrolysis was a rate equation model of order 3/4 regarding to GPTS and first order regarding to water. This rate equation model was adopted for the study of the GPTS hydrolysis as a temperature function. The hydrolysis rates were then studied at the temperatures 5°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, and 50°C, by fixing the oxalic acid concentration at 0.3M. The hydrolysis rate constants were found to be in reasonable agreement with the Arrhenius equation. An activation energy of  $\Delta E = (20 \pm 2)$  kJ/mol was estimated for the process.

**Keywords:** GPTS, sono-hydrolysis, Sol-Gel Process, Kinetics, Activation Energy

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	Esquema da reação de hidrólise do GPTS. ....	4
<b>Figura 2</b>	Esquema da célula de reação com fluxo de água termostaticado .....	6
<b>Figura 3</b>	Gráfico da temperatura $T$ em função do tempo $t$ de hidrólise do GPTS para várias concentrações de ácido oxálico.....	9
<b>Figura 4</b>	Gráfico ilustrando a sigmóide ajustada para a correção da linha de base para uma amostra genérica.....	10
<b>Figura 5</b>	Gráfico de $\Delta T$ em função do tempo $t$ de hidrólise do GPTS depois da correção pela linha de base. ....	11
<b>Figura 6</b>	Teste do modelo de cinética química de 2ª ordem.....	13
<b>Figura 7</b>	Teste do modelo de cinética química de pseudo-1ª ordem.....	14
<b>Figura 8</b>	Ajuste linear para a determinação do valor fracionário de $n$ adotando o modelo cinético de constante de velocidade de $n$ -ésima ordem com relação ao GPTS e primeira ordem com relação à água .....	16
<b>Figura 9</b>	Gráfico de $[(dC/dt)/(B_0-3C)]$ em função de $(A_0-C)^{3/4}$ em escala log-log. As curvas foram deslocadas verticalmente para uma melhor visualização.....	17
<b>Figura 10</b>	Gráfico de $T$ em função do tempo durante a hidrólise do GPTS para diferentes temperaturas de base.....	18
<b>Figura 11</b>	Dados de $\Delta T$ em função de $t$ para as várias temperaturas iniciais depois da correção da linha de base. ....	19
<b>Figura 12</b>	Gráfico das velocidades de reação $dC/dt$ em função do tempo de hidrólise para as várias temperaturas estudadas .....	20
<b>Figura 13</b>	Gráfico representando a quantidade reagida $[C]$ em função do tempo ..	21
<b>Figura 14</b>	Gráfico para a determinação das constantes de velocidade $k$ do modelo cinético de equação de velocidade $dC/dt = k[A_0-C]^{3/4}[B_0-3C]$ .....	22
<b>Figura 15</b>	Gráfico tipo Arrhenius para as constantes de velocidade $k$ .....	23

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem  $k'$  em função da concentração de ácido oxálico .....14
- Tabela 2** Constante de velocidade  $k$  de ordem 3/4 com relação ao GPTS e ordem 1 com relação à água, em função da concentração de ácido oxálico ..... 17
- Tabela 3** Constantes de velocidade  $k$  de ordem 3/4 com relação ao GPTS e ordem 1 com relação à água em função da temperatura .....23

# SUMÁRIO

<b>MOTIVAÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Processo Sol-gel.....	1
1.2 Hidrólise e Policondensação.....	3
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>5</b>
3.1 Calorímetro .....	5
3.2 Preparação de amostras.....	5
3.3 Cinética Química .....	7
3.3.1 Primeira Ordem .....	7
3.3.2 Segunda Ordem .....	7
3.3.3 Pseudo-1ª Ordem.....	8
3.3.4 n-ésima Ordem.....	8
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>8</b>
4.1 Efeito da Concentração do Ácido Oxálico.....	8
4.1.1 Velocidade de Hidrólise em Função da Concentração de Ácido.....	8
4.1.2 Modelo Cinético.....	12
4.2 Variando a Temperatura do Banho Termostatizado .....	18
4.2.1 Velocidade de hidrólise em função de $T$ .....	18
4.2.2 Modelo Cinético e Energia de Ativação.....	21
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>24</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>25</b>

## MOTIVAÇÃO

A motivação deste trabalho está na possibilidade de mensurar parâmetros cinéticos capazes de fornecer dados importantes sobre a velocidade de reação de hidrólise do 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) catalisada por ácido oxálico sob estimulação ultrassônica. Tais informações permitem melhor controle do processo visando à otimização das condições de hidrólise, tanto com relação ao poder catalítico desejado do ácido catalisador quanto à temperatura favorável para a obtenção de sonogéis derivados de GPTS com boas propriedades finais. As propriedades do produto final para as aplicações específicas dependem essencialmente das condições das reações de hidrólise e policondensação do GPTS. A variação da concentração do ácido catalisador e da temperatura de base para a sono-hidrólise devem contribuir para o entendimento e descrição da cinética do processo e aumentar as possibilidades de otimização.

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Processo Sol-gel

O processo sol-gel tem sido extensivamente estudado, objetivando a obtenção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos, através de uma rotina que passa pelas etapas de preparação, gelificação de um sol e remoção do solvente [1].

Os alcóxidos de silício são precursores orgânicos extremamente importantes para o processo sol-gel na obtenção de materiais à base de sílica. As principais vantagens na utilização de alcóxidos na rotina sol-gel estão na possibilidade de obtenção de material de alta pureza e na diversidade de dopagem com praticamente qualquer material, em virtude das temperaturas relativamente baixas envolvidas no processo. Géis de sílica têm sido utilizados como matrizes próprias para dopagem com complexos centros para uma variedade de íons metálicos [2,3] e para o encapsulamento de uma variedade de compostos orgânicos [4] e inorgânicos [5,6], com interesses ópticos, mecânicos e eletrônicos.

O processo sol-gel global da sílica envolve as reações de hidrólise de um alcóxido de silício (com produção de silanol e álcool) e de condensação (com produção de ligações Si-O-Si e liberação de água ou álcool), seguido de gelificação, envelhecimento e secagem dos géis [7,8].

As variações nas condições de síntese do processo sol-gel, tais como valores de  $r = [\text{água}]/[\text{alcóxido}]$ , o tipo e concentração do catalisador, solvente, a temperatura e pressão, combinadas com variações nas condições de remoção do solvente, possibilitam uma variedade de estruturas e propriedades nos produtos polissilicatos resultantes [9-11]. As principais aplicações do processo sol-gel são na obtenção de géis volumétricos [9], fibras [10], filmes finos [10] e pós finamente divididos [11].

A síntese de híbridos via sol-gel resulta no crescimento de domínios ricos em sílica na matriz polimérica, resultado de interações moleculares e ligações covalentes durante as reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos precursores. 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) é um importante tri-alcóxido de silício porque reúne as propriedades do alcóxido com as do grupo epoxi associado ao radical orgânico. GPTS é largamente usado como agente para fortalecer a interação entre os domínios orgânicos e inorgânicos através da abertura das ligações do grupo epoxi presente, normalmente por radiação UV, promovendo a ligação molecular [12-14]. Este alcóxido tem sido aplicado em diversas áreas, como membranas condutoras de prótons; filmes protetores de corrosão e risco; aplicações ópticas [15], devido principalmente à capacidade de ligação entre os domínios orgânicos e inorgânicos.

O ultrassom é um método alternativo para dar início à reação de hidrólise do alcóxido sem a necessidade de se utilizar solventes alcoólicos [16-18]. Como o alcóxido e a água são imiscíveis [19], a taxa de hidrólise é praticamente zero no início do processo de mistura com o ultrassom. O Ultrassom atua causando uma espécie de arranque eficaz para a reação misturando rapidamente o alcóxido e a água, aumentando assim a área eficaz de contato entre eles. O próprio álcool que é produzido após o início da hidrólise ajuda a dissolução mútua do alcóxido e água, aumentando a taxa de reação durante a ação externa do ultrassom [20].

## 1.2 Hidrólise e Policondensação

Três reações são geralmente usadas para descrever o processo sol-gel envolvendo os alcóxidos de silício [1,9].



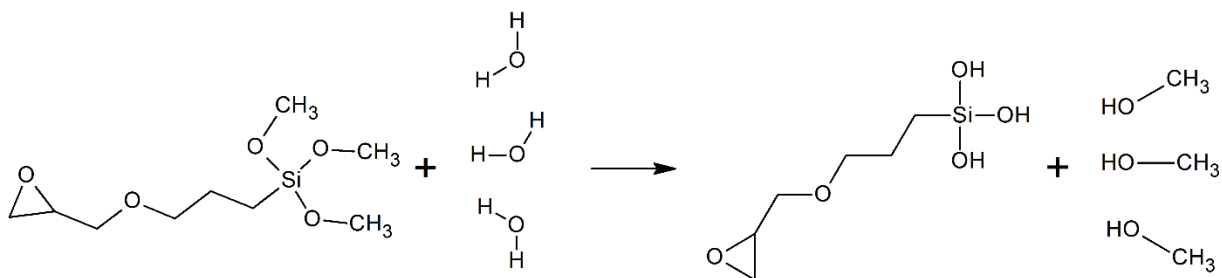
A reação de hidrólise (Eq. 1) envolve a troca dos grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). Posteriormente, as reações de condensação (Eqs. 2 e 3), que envolvem os grupos silanol (Si-OH), produzem ligações siloxano (Si-O-Si), além de produtos como álcool (Eq. 2) ou água (Eq. 3).

A estrutura e as propriedades do produto final dependem fortemente das condições iniciais de preparação como a quantidade de água, temperatura inicial e tipo do catalisador (ácido oxálico, por exemplo). A hidrólise do GPTS pode ocorrer até se completar integralmente, ou seja, até que todos os grupos OR tenham sido substituídos por OH.

No caso específico do GPTS a reação de hidrólise (Eq.1) pode ser escrita como:



A Eq. 4 referencia uma reação estequiométrica de hidrólise do GPTS, onde R' é um radical com um grupo epoxi e R é o radical metila. Na Fig. 1 pode-se acompanhar o processo de hidrólise do GPTS segundo representação estrutural dos compostos envolvidos.



**Figura 1** Esquema da reação de hidrólise do GPTS.

Todas as medidas foram feitas com razão molar  $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{GPTS}]$  maior que 5. Nestas condições, é possível considerar que a água em excesso permite a reação completa de hidrólise do GPTS, antes de qualquer significativa reação de policondensação. Sob várias condições experimentais, a condensação se inicia antes mesmo que a hidrólise se complete integralmente. Porém, neste trabalho, todas as análises são feitas considerando que a hidrólise do GPTS ocorre rápida e totalmente, sem significativa reação de policondensação durante o tempo relativamente curto de estimulação ultrassônica.

## 2 OBJETIVOS

Neste trabalho, a cinética de hidrólise do GPTS é estudada *"in situ"* sob estimulação ultrassônica através de um método por calorimetria de fluxo. A cinética de hidrólise é estudada em função da concentração do ácido catalisador da reação de hidrólise (neste estudo, o ácido oxálico) e da temperatura do banho térmico externo responsável pela troca térmica com o calorímetro. Os parâmetros cinéticos que regem a hidrólise do GPTS catalisada por ácido oxálico, bem como a energia de ativação associada, são estudados a partir de medições da velocidade de hidrólise em função do tempo de ultrasonificação.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Calorímetro

Em estado estacionário, a potência fornecida pelo ultrassom se iguala à potência de refrigeração pelo banho circulante de água externo (e demais perdas), de modo que a temperatura da mistura no calorímetro atinge um valor estacionário de referência.

No instante em que o ácido catalisador da reação é adicionado à mistura reagente, sob ação de ultrassom em estado estacionário com o banho circulante externo termostatizado, a potência instantânea de liberação de calor da reação de hidrólise provoca um incremento  $\Delta T$  de temperatura na mistura reagente, que é registrado função do tempo  $t$ . Se a velocidade de reação é  $d[C]/dt$ , onde  $[C]$  é a concentração do produto de hidrólise, então  $d[C]/dt$  é simplesmente proporcional a  $\Delta T$ , desprezando os efeitos de retenção de calor devido às capacidades caloríficas associadas em comparação com o elevado fluxo de calor envolvido no processo.

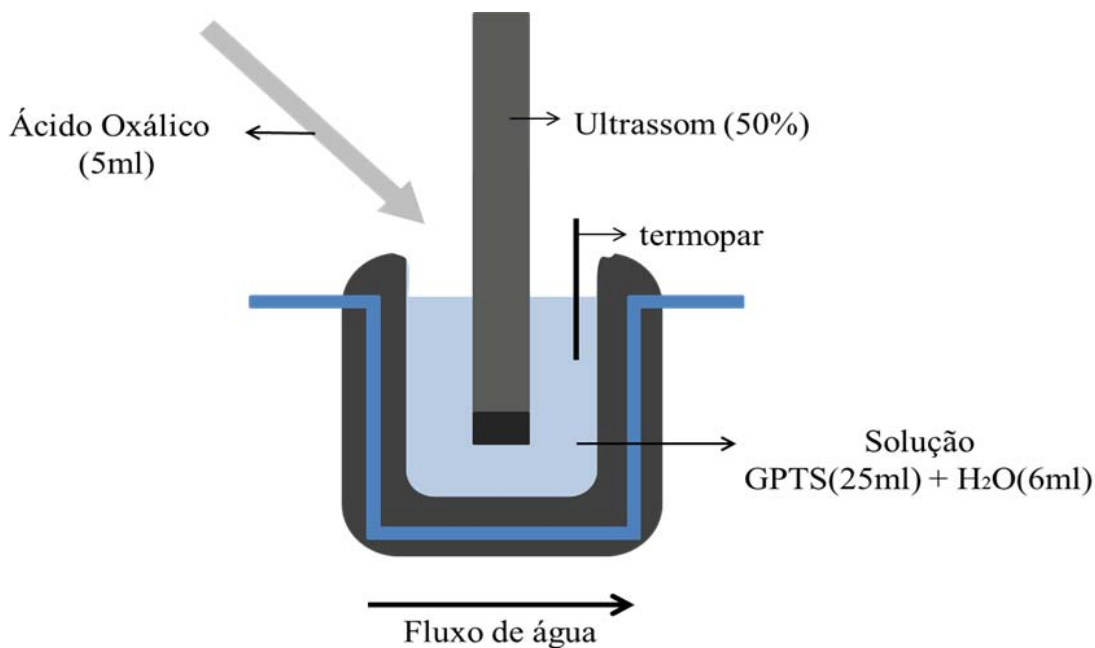
Nestas condições, se  $A_0$  é a concentração inicial do GPTS, então a velocidade de hidrólise  $d[C]/dt$  em função do tempo  $t$ , em unidades absolutas de  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , será dada por:

$$d[C]/dt = A_0 \Delta T / \int_0^{\infty} \Delta T dt \quad (5)$$

Variando-se a concentração do ácido oxálico, podemos variar a velocidade de reação. Variando-se a temperatura do banho termostatizado externo, podemos variar a temperatura de estado estacionário e portanto a temperatura média da reação de hidrólise no frasco do calorímetro.

#### 3.2 Preparação de amostras

A célula de reação consiste de um recipiente cilíndrico, de aproximadamente 40ml de volume interno, feito em aço inoxidável de pequena espessura, aberto na parte superior. O dispositivo permite a circulação de alto fluxo de água termostatizada nas paredes exteriores do cilindro, conforme mostra a Fig. 2.



**Figura 2** Esquema da célula de reação com fluxo de água termostaticado

O Ultrassom (100W Unique) é aplicado à mistura líquida dentro da célula do calorímetro através de uma ponta de titânio de 13mm de diâmetro movida por transdutor acoplado a um dispositivo eletrostrictivo operado a 20kHz-100W.

O GPTS foi misturado em água destilada na célula de reação do calorímetro. A temperatura da mistura reagente é monitorada instantaneamente através de um pequeno termopar cromel-constantan mergulhado na mistura reagente.

Numa primeira etapa, a hidrólise do GPTS foi estudada variando-se a concentração de ácido oxálico (catalisador da reação). Neste estudo, 5 ml de ácido oxálico (pré-termostaticado com a temperatura da célula de reação em 25°C), com concentrações variadas de 0,1M; 0,2M; 0,4M; 0,6M; 0,8M e 1,0M, foram adicionados a uma mistura de 25 ml de GPTS e 6 ml de água deionizada, já em estado estacionário de fluxo de calor com aplicação continuada de ultrassom. A adição do ácido dispara a reação de hidrólise gerando um incremento de temperatura que é registrado em função do tempo. A razão molar GPTS/água usada foi de cerca de 1:5.

Numa segunda etapa, depois de uma avaliação cuidadosa dos resultados, repetiu-se o experimento para variadas temperaturas de base, escolhendo-se as temperaturas de 5°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C e 50°C, fixando a concentração do ácido oxálico em 0,3M.

### 3.3 Cinética Química

Em um estudo cinético, a velocidade de uma reação mede a rapidez que um reagente é consumido ou um produto é formado. A ordem de uma reação é a soma dos expoentes aos quais estão elevadas as concentrações na equação de velocidade, e a ordem em relação a uma espécie é o expoente da concentração dessa espécie na equação de velocidade [21].

Uma reação global de reagentes A e B gerando os produtos C e D pode ser escrita na seguinte forma



onde  $k$  é a constante de velocidade para a formação de C (ou D). A equação de velocidade para formação de C, por exemplo, é uma relação através de  $k$  entre a velocidade de formação de C ( $d[C]/dt$ ), e uma função das concentrações dos reagentes  $[A]$  e  $[B]$ . A forma funcional das concentrações  $[A]$  e  $[B]$  define em geral a ordem da reação. Algumas ordens das reações mais comuns são descritas a seguir.

#### 3.3.1 Primeira Ordem

Em reações de primeira ordem a velocidade da reação é proporcional à concentração de um único reagente  $[A]$  elevado à primeira potência [21]

$$d[C]/dt = k[A] \quad (7)$$

Neste caso, a constante de velocidade  $k$  tem dimensão de  $s^{-1}$ .

#### 3.3.2 Segunda Ordem

Em reações de segunda ordem, a velocidade da reação depende das concentrações de dois reagentes, ambos elevados à primeira potência, neste caso GPTS  $[A]$  e água  $[B]$ . A equação de velocidade para a reação de segunda ordem pode ser escrita como [21]:

$$d[C]/dt = k[A][B] \quad (8)$$

A constante de velocidade  $k$  representa uma constante de velocidade de 2ª ordem em unidades absolutas de  $M^{-1}s^{-1}$ .

### 3.3.3 Pseudo-1ª Ordem

Analisando a equação para uma reação de segunda ordem, se a concentração de um dos reagentes for constante sua concentração pode ser incluída na constante de taxa  $k$ , resultando em uma pseudo constante  $k'$ . A equação de velocidade pode ser escrita em termos dessa constante de velocidade de pseudo-primeira ordem  $k'$  dada por

$$d[C]/dt = k'[A] \quad (9)$$

Neste caso, a constante de velocidade  $k'$  de pseudo-primeira ordem tem dimensão de  $s^{-1}$ .

### 3.3.4 n-ésima Ordem

Em caso de uma reação de ordem fracionária podemos usar uma equação de velocidade, que é de ordem n-ésima com relação à concentração de  $A$  e de primeira ordem com relação à concentração de  $B$  e que tem uma constante de velocidade  $k$ . Neste caso a equação de velocidade pode ser escrita na forma

$$d[C]/dt = k[A]^n[B] \quad (10)$$

A constante de velocidade  $k$  tem dimensão de  $M^{-n} s^{-1}$ .

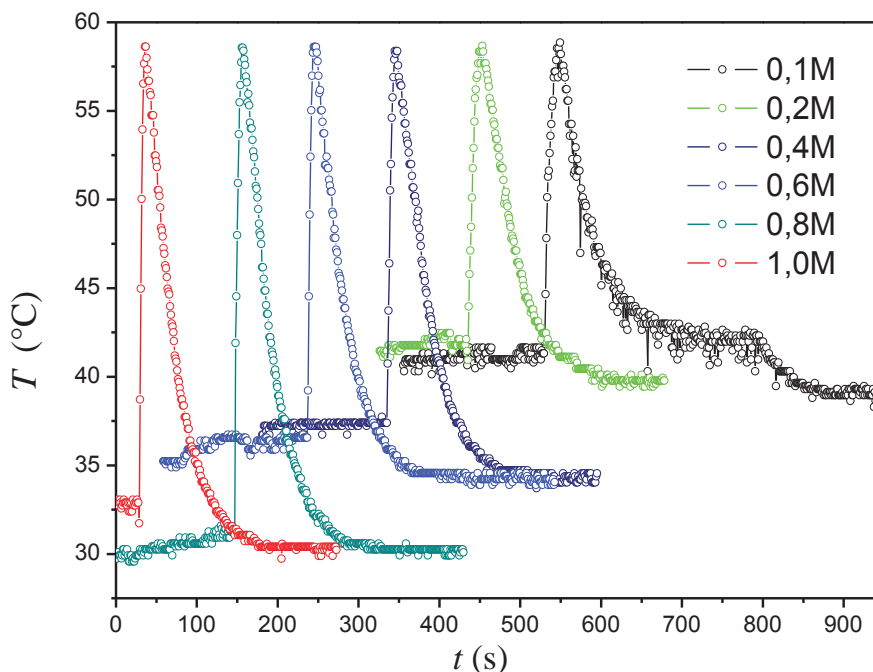
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Efeito da Concentração do Ácido Oxálico

#### 4.1.1 Velocidade de Hidrólise em Função da Concentração de Ácido

O ultrassom é aplicado durante todo o processo experimental. Inicialmente, é necessário que a temperatura da mistura reagente (GPTS + água) atinja um valor constante ( $T_R$ ) associado ao estado estacionário de troca de calor cedido pelo ultrassom com o banho termostatizado externo. Nestas condições, o ácido oxálico é adicionado dando início instantaneamente à reação de hidrólise do GPTS. A

liberação de calor da reação de hidrólise dá origem a um pico de temperatura, que é medido em função do tempo de reação  $t$ . A Fig. 3 mostra os gráficos dos picos de temperaturas associados à hidrólise do GPTS em função da concentração de ácido oxálico.

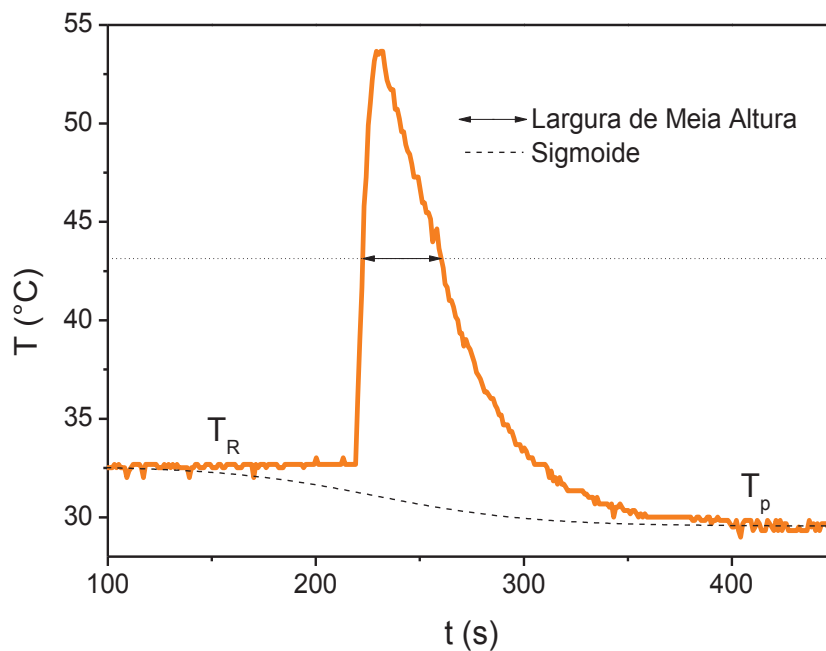


**Figura 3** Gráfico da temperatura  $T$  em função do tempo  $t$  de hidrólise do GPTS para várias concentrações de ácido oxálico. As curvas foram deslocadas verticalmente e horizontalmente para melhor visualização.

Na Fig. 3 observa-se que há uma diferença na temperatura de estado estacionário da mistura reagente antes da reação ( $T_R$ ) e a temperatura final de estado estacionário do sol após a reação ( $T_P$ ), o que dificulta a definição da linha de base para o tratamento de dados para a determinação da velocidade de hidrólise  $d[C]/dt$ . Uma solução é ajustar a linha de base usando uma sigmóide de acordo com o procedimento ilustrado na Fig. 4. A sigmóide foi ajustada a cada uma das curvas usando os seguintes parâmetros a serem ajustados: a temperatura inicial  $T_R$  da mistura reagente, a temperatura final  $T_P$  do produto hidrolisado, o tempo  $t_0$  de pico, e a largura de meia altura  $\Delta t$  do pico. A ideia é obter a melhor sigmóide que se ajusta às duas linhas de base com taxa de elevação determinada pela velocidade do pico. A sigmóide que define a melhor linha de base foi ajustada em cada caso pela seguinte equação

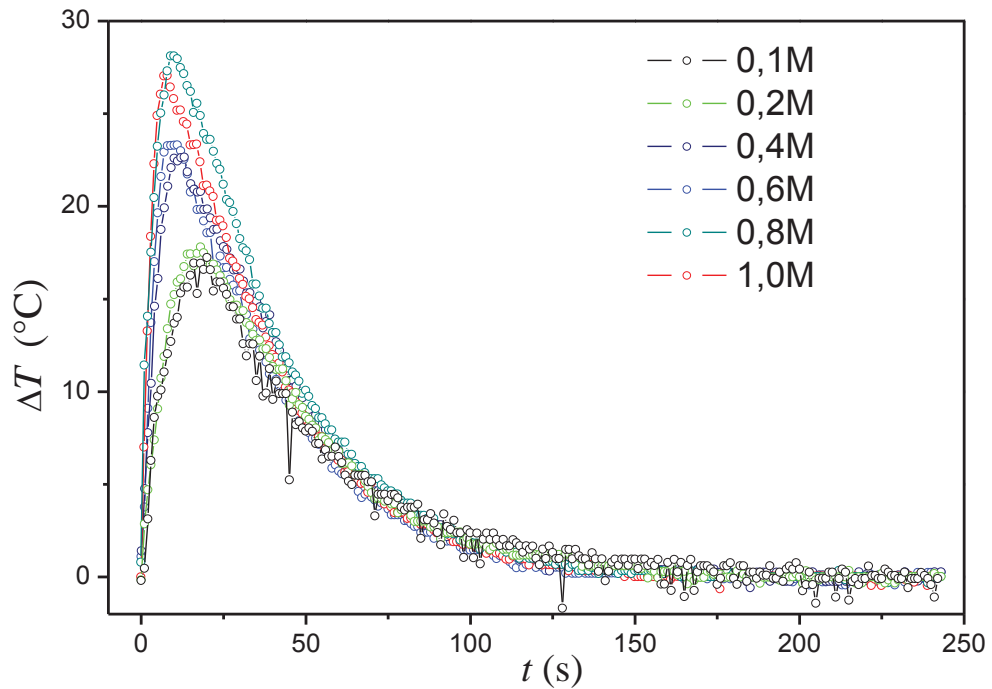
$$f(t) = T_P + (T_R - T_P) / [1 + e^{(t-t_0)/\Delta t}] \quad (11)$$

Dessa forma, a diferença  $\Delta T = T - f(t)$  é simplesmente proporcional à velocidade de reação  $dC/dt$ , de forma que o gráfico  $\Delta T$  em função de  $t$  tem a mesma linha de base para todas as concentrações de ácido oxálico. Este método foi aplicado para correção da linha de base de todas as curvas primárias obtidas neste trabalho.



**Figura 4** Gráfico ilustrando a sigmoide ajustada para a correção da linha de base para uma amostra genérica.

A Fig. 5 mostra os resultados obtidos de  $\Delta T$  em função de  $t$  depois da correção pela linha de base. A origem da escala de tempo ( $t=0$ ) na Fig. 5 foi fixada exatamente no início da reação de hidrólise (ou para o exato instante de adição do ácido catalisador).



**Figura 5** Gráfico de  $\Delta T$  em função do tempo  $t$  de hidrólise do GPTS depois da correção pela linha de base.

A velocidade da reação  $d[C]/dt$  foi obtida a partir dos dados mostrados na Fig. 5 utilizando a Eq. 5, usando a concentração inicial de GPTS a reagir  $A_0$  como parâmetro de normalização. A quantidade reagida  $C$  em função do tempo  $t$  foi obtida por integração da Eq. 5 entre  $t = 0$  e  $t$ . Dessa forma:

$$C = A_0 \int_0^t \Delta T dt / \int_0^\infty \Delta T dt \quad (12)$$

A integral da curva  $\Delta T$  em  $t$  entre  $t = 0$  e infinito foi determinada em função da concentração de ácido oxálico. O valor dessa integral é proporcional à quantidade total de GPTS reagido no processo. Em geral, a quantidade total reagida aumenta discretamente com a concentração de ácido oxálico.

#### 4.1.2 Modelo Cinético

Para interpretar os dados precisamos adotar algum modelo cinético que se ajuste bem as curvas experimentais.

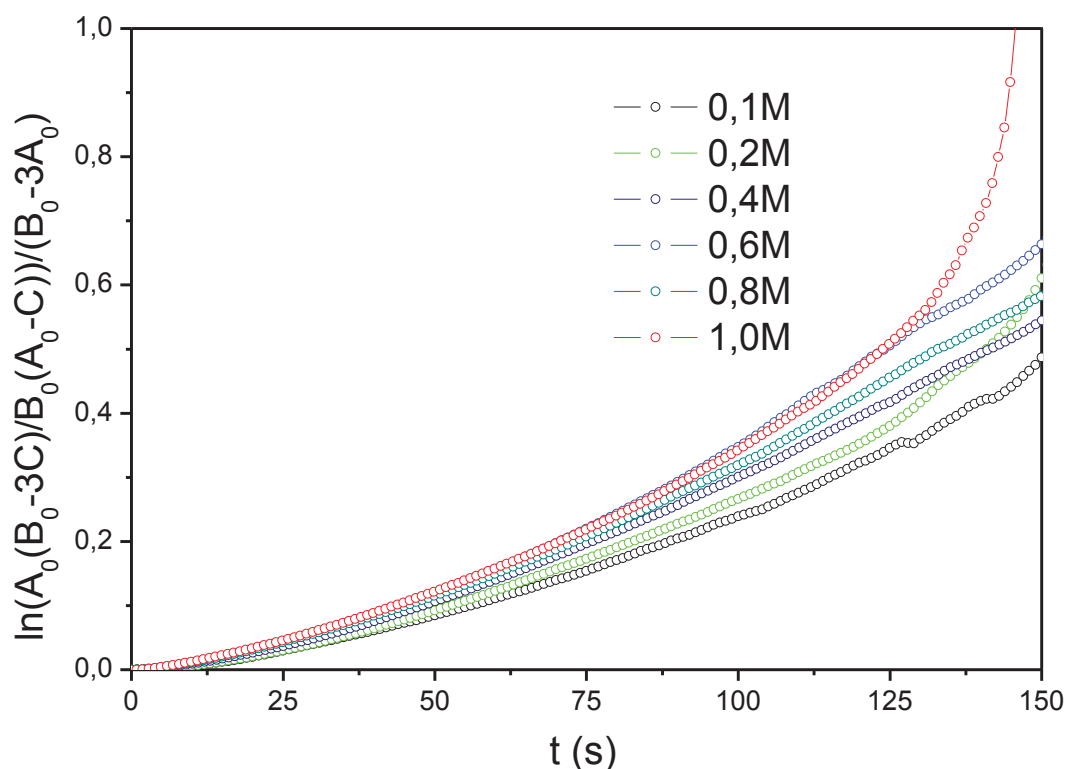
A reação de hidrólise para o GPTS (Eq 4) pode ser associada à Eq. 6, onde  $A$  representa GPTS,  $B$  a água,  $C$  o  $R'Si(OH)_3$ ,  $D$  o metanol, e  $k$  é a constante de velocidade da reação de hidrólise.

Inicialmente  $A$  e  $B$  não podem reagir por causa da imiscibilidade entre o GPTS e a água [18]. O ultrassom, quando aplicado, causa a emulsão dos reagentes forçando o início muito rápido da reação entre  $A$  e  $B$ . Talvez o próprio álcool produzido na reação aumente a dissolução mútua do GPTS e água aumentando ainda mais a velocidade da reação, de forma que o sistema atinge rapidamente um estágio no qual a reação pode ser considerada homogênea. As considerações a seguir são baseadas num modelo de reação homogênea.

Em qualquer instante da reação, a soma das concentrações de GPTS e  $R'Si(OH)_3$  ( $[A]+[C]$ ) é sempre igual à quantidade inicial de GPTS a reagir  $A_0$ , enquanto que a soma das concentrações de água ( $[B]$ ) e 3 vezes a de  $R'Si(OH)_3$  ( $3[C]$ ) é igual à quantidade inicial de água  $B_0$ . Então, em qualquer instante  $t$  da reação temos as seguintes restrições:  $[A]=A_0-[C]$  e  $[B]=B_0-3[C]$ . O fator 3 tem origem na estequiometria e se deve ao fato do GPTS ser um trialcóxido capaz de produzir três  $R'Si(OH)_3$  em sua hidrólise, como mostrado na Eq. 4 e na Fig. 1.

Considerando os modelos de equações de velocidade que envolvem ambas as concentrações de reagentes ( $[A]$  e  $[B]$ ), conforme descritos nas seções anteriores, localizamos o modelo de segunda ordem  $\{d[C]/dt = k(A_0-[C])(B_0-3[C])\}$ , o de pseudo-primeira ordem  $\{d[C]/dt = k(A_0-[C])\}$  e de  $n$ -ésima ordem com relação ao GPTS  $\{d[C]/dt = k(A_0-[C])^n(B_0-3[C])\}$ .

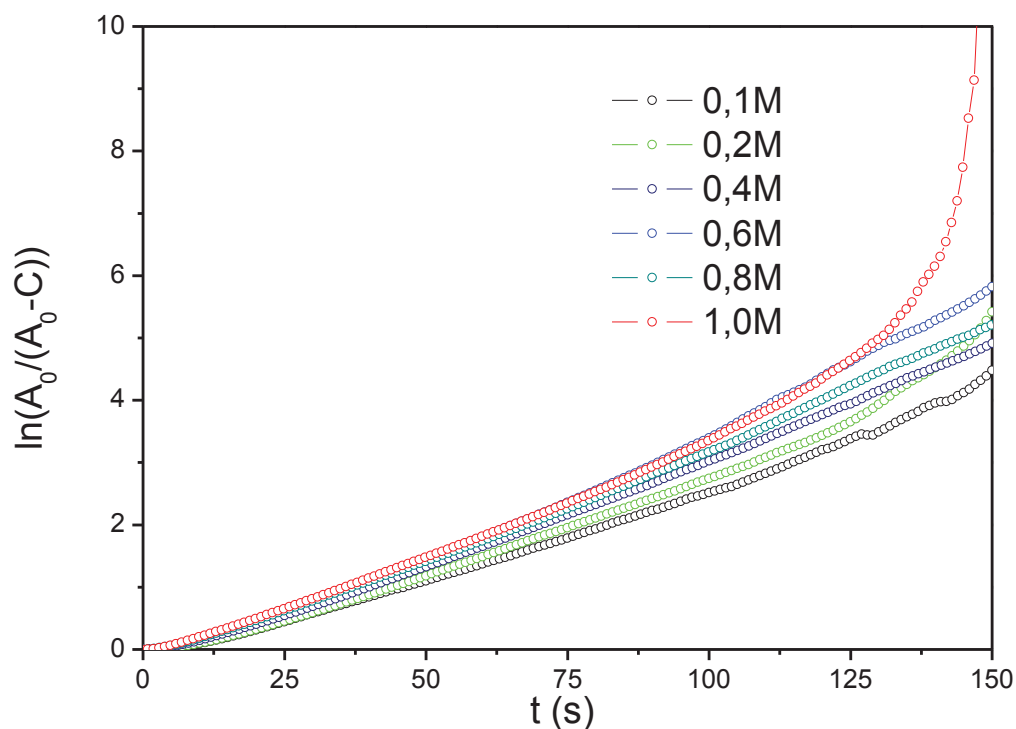
A Fig. 6 mostra o teste do modelo cinético de equação de velocidade de 2ª ordem. Integrando a equação de velocidade  $d[C]/dt = k(A_0-[C])(B_0-3[C])$  resulta em  $\ln\{A_0(B_0-3C)/B_0(A_0-C)\} = (B_0-3A_0)kt$ , de forma que o gráfico de  $\ln\{A_0(B_0-3C)/B_0(A_0-C)\}/(B_0-3A_0)$  em função de  $t$  deveria ser uma linha reta com inclinação  $k$ . A Fig. 6 mostra que o modelo de equação de velocidade de 2ª ordem não se ajusta bem aos dados experimentais porque não se observa uma região claramente linear nestes gráficos.



**Figura 6** Teste do modelo de cinética química de 2ª ordem.

A Fig. 7 mostra os resultados do teste de um modelo de equação de velocidade de pseudo-primeira ordem com relação ao GPTS  $\{d[C]/dt = k'(A_0 - [C])\}$ . A Integral dessa equação resulta em  $\ln\{A_0/(A_0 - C)\} = k't$ , de forma que um gráfico de  $\ln\{A_0/(A_0 - C)\}$  em função de  $t$  deveria resultar numa reta com inclinação  $k'$ .

As curvas de  $\ln\{A_0/(A_0 - C)\}$  em função de  $t$  apresentadas na Fig. 7 exibem um trecho aproximadamente linear na região intermediária da escala temporal, correspondente à parte principal do pico de hidrólise. O afastamento da linearidade para tempos pequenos é devido ao caráter de reação heterogênea existente no período inicial, em virtude da imiscibilidade entre o alcóxido e a água, para o qual a Eq. 9 de velocidade não poderia ser aplicada. O afastamento da linearidade das curvas em tempos altos pode ser devido aos erros altos associados à medida da taxa de reação na região assintótica da curva  $\Delta T$  em função de  $t$ .



**Figura 7** Teste do modelo de cinética química de pseudo-1ª ordem.

Os valores de  $k'$  foram determinados a partir da inclinação das curvas  $\ln[A_0/(A_0-C)]$  em função de  $t$  na região intermediária de  $t$ . Os valores de  $k'$  são mostrados na Tabela 1 em função da concentração de ácido oxálico.

**Tabela 1** Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem  $k'$  em função da concentração de ácido oxálico.

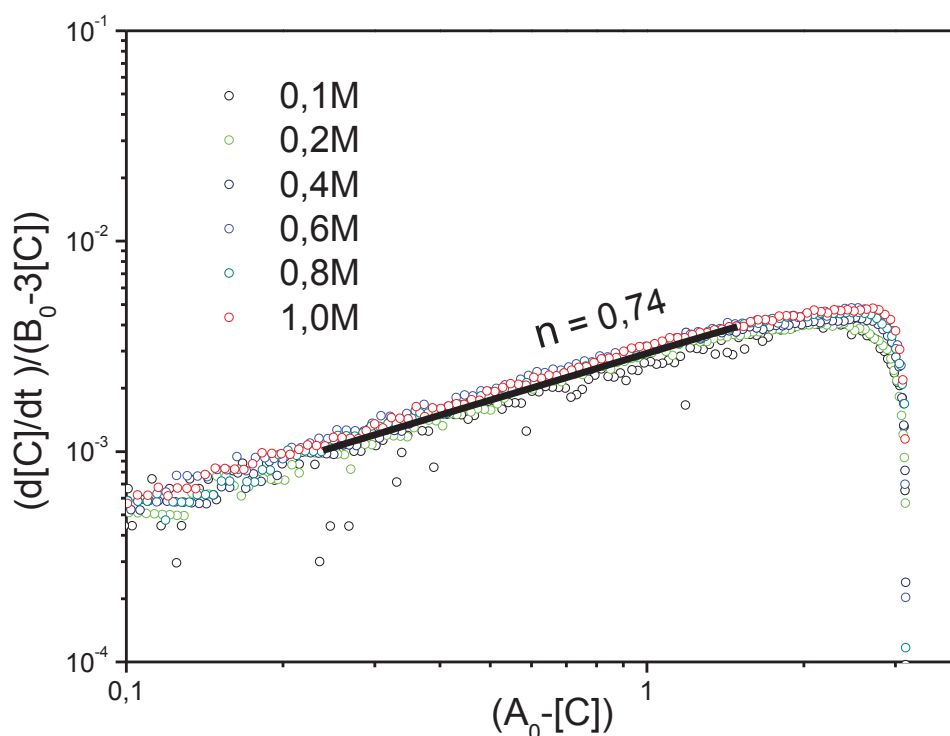
Concentração de ácido oxálico (M)	$k'$ (s <sup>-1</sup> )
0,1	0,027
0,2	0,031
0,4	0,033
0,6	0,035
0,8	0,033
1,0	0,034

Os valores de  $k'$  na Tabela 1 aumentam em geral com a concentração de ácido oxálico e tendem a um valor de saturação na região de altos valores de concentração de ácido oxálico, dentro do intervalo estudado no presente trabalho. Isto sugere que ácido oxálico acelera a reação de hidrólise mas há um limite para o

qual o aumento da concentração do ácido não é mais eficiente para acelerar a reação de hidrólise do GPTS.

O modelo de pseudo-primeira ordem (Fig 7) parece se ajustar melhor do que o modelo de constante de velocidade de 2ª ordem (Fig. 6). No entanto, devido à natureza da reação de hidrólise deveríamos esperar uma equação de velocidade que tem dependência de ambas as concentrações dos reagentes, GPTS e água. Neste sentido, foi também considerada a possibilidade de descrever a equação de velocidade em termos uma reação de ordem  $n$  com relação ao GPTS e de ordem 1 com relação à água, de forma que a equação de velocidade pode ser escrita de acordo com a Eq (10), isto é  $d[C]/dt = k(A_0 - [C])^n(B_0 - 3[C])$  no presente contexto.

Como a ordem da reação não muda conforme é alterada a concentração do ácido, o valor de  $n$  deve ser o mesmo para todas as curvas. O valor de  $n$  foi inspecionado através da construção de gráficos de  $(d[C]/dt)/(B_0 - 3[C])$  em função de  $(A_0 - [C])$  em escala log-log, conforme mostra a Fig. 8. De acordo com a equação de velocidade  $d[C]/dt = k(A_0 - [C])^n(B_0 - 3[C])$ , um gráfico de  $\log\{(d[C]/dt)/(B_0 - 3[C])\}$  em função de  $\log\{(A_0 - [C])\}$  deve ser uma linha reta com inclinação igual a  $n$ . A Fig. 8 mostra que praticamente todas as curvas assim traçadas para todas as concentrações de ácido oxálico apresentam um comportamento único (universal) e apresentam uma região linear central com uma inclinação (valor de  $n$ ) igual a 0,74. O valor experimental de  $n$  foi obtido através do método dos mínimos quadrados levando em conta os pontos de todas as curvas associadas a todas as concentrações de ácido oxálico.



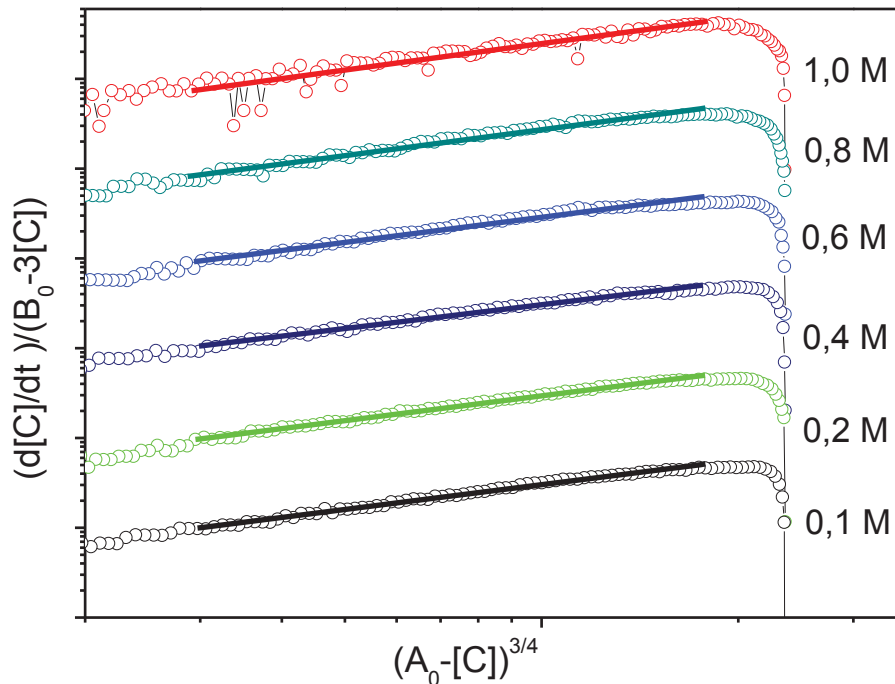
**Figura 8** Ajuste linear para a determinação do valor fracionário de  $n$  adotando o modelo cinético de constante de velocidade de  $n$ -ésima ordem com relação ao GPTS e primeira ordem com relação à água.

O valor de  $n$  encontrado na Fig.8 é aproximadamente igual ao valor  $3/4$ . O valor  $3/4$  é bastante sugestivo por causa da molecularidade do trialcóxido (GPTS tem 3 grupos metoxi que participam da hidrólise em 4 ligações possíveis do silício) que pode desempenhar uma regra mais profunda na ordem da reação e na equação de velocidade de hidrólise. O valor de  $n = 3/4$  junto com a equação de velocidade

$$d[C]/dt = k(A_0 - [C])^{3/4}(B_0 - 3[C]) \quad (13)$$

foram então adotados para análises que se seguem.

Os valores para a constante de velocidade  $k$  foram então determinados a partir do intercepto do gráfico log-log de  $[(d[C]/dt)/(B_0 - 3[C])]$  em função de  $(A_0 - [C])^{3/4}$  (Fig. 9), que, de acordo com a Eq. 13, é uma reta com intercepto igual a  $\log(k)$ . A Tabela 2 mostra os valores de  $k$  medidos em função da concentração de ácido oxálico.



**Figura 9** Gráfico de  $[(dC/dt)/(B_0-3C)]$  em função de  $(A_0-C)^{3/4}$  em escala log-log. As curvas foram deslocadas verticalmente para uma melhor visualização.

**Tabela 2** Constante de velocidade  $k$  de ordem 3/4 com relação ao GPTS e ordem 1 com relação à água, em função da concentração de ácido oxálico.

Concentração de ácido oxálico (M)	$k$ ( $10^{-3}M^{-3/4}s^{-1}$ )
0,1	2,4
0,2	2,7
0,4	3,1
0,6	3,2
0,8	3,2
1,0	2,8

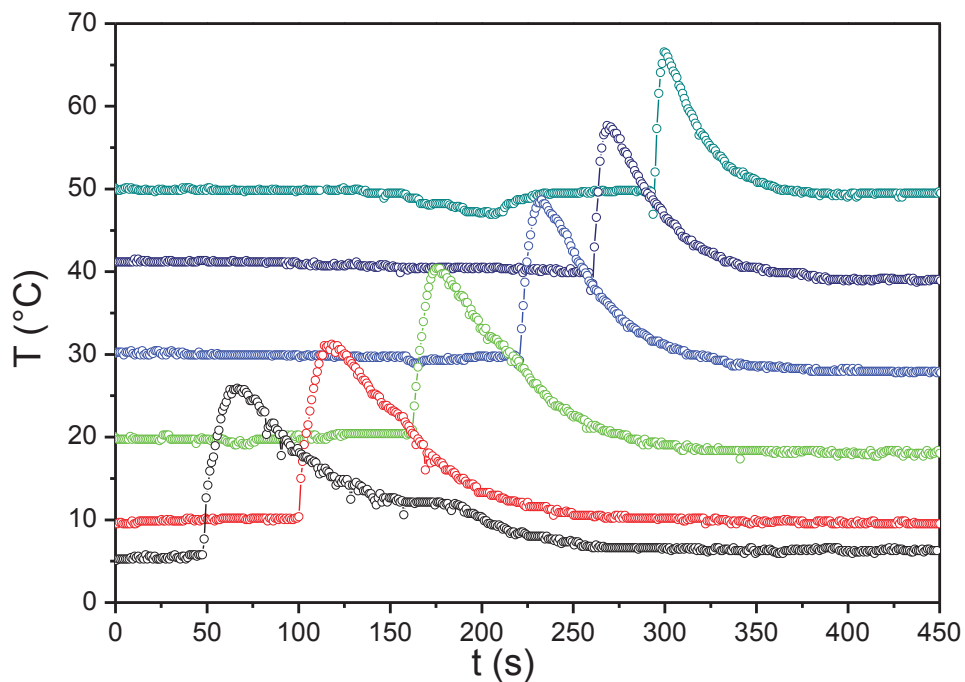
Os valores para a constante de velocidade  $k$  na Tabela 2 do modelo de ordem 3/4 com relação a GPTS e ordem 1 com relação à água seguem aproximadamente o mesmo comportamento qualitativo das constantes de velocidade  $k'$  do modelo de pseudo-primeira ordem da Tabela 1 com relação à concentração de ácido oxálico.

Portanto o valor de  $n = 3/4$  junto com a equação de velocidade  $d[C]/dt = k(A_0 - [C])^{3/4}(B_0 - 3[C])$  parecem descrever bem a cinética de hidrólise do GPTS e foram então adotados para análises que se seguem com variação da temperatura.

## 4.2 Variando a Temperatura do Banho Termostatizado

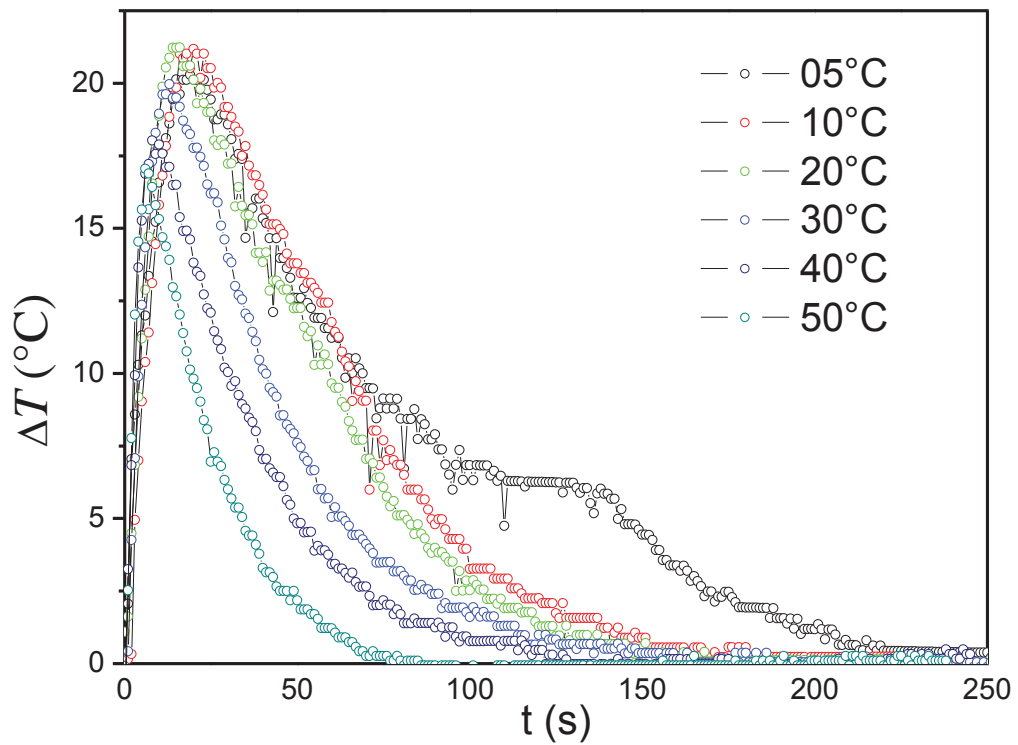
### 4.2.1 Velocidade de hidrólise em função de $T$ .

A Fig. 10 mostra os picos de temperatura associados à hidrólise do GPTS sob estimulação ultrassônica, realizada com concentração fixa de 0,3M de ácido oxálico em várias temperaturas de base do banho circulante externo, a saber: 5 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C e 50 °C.



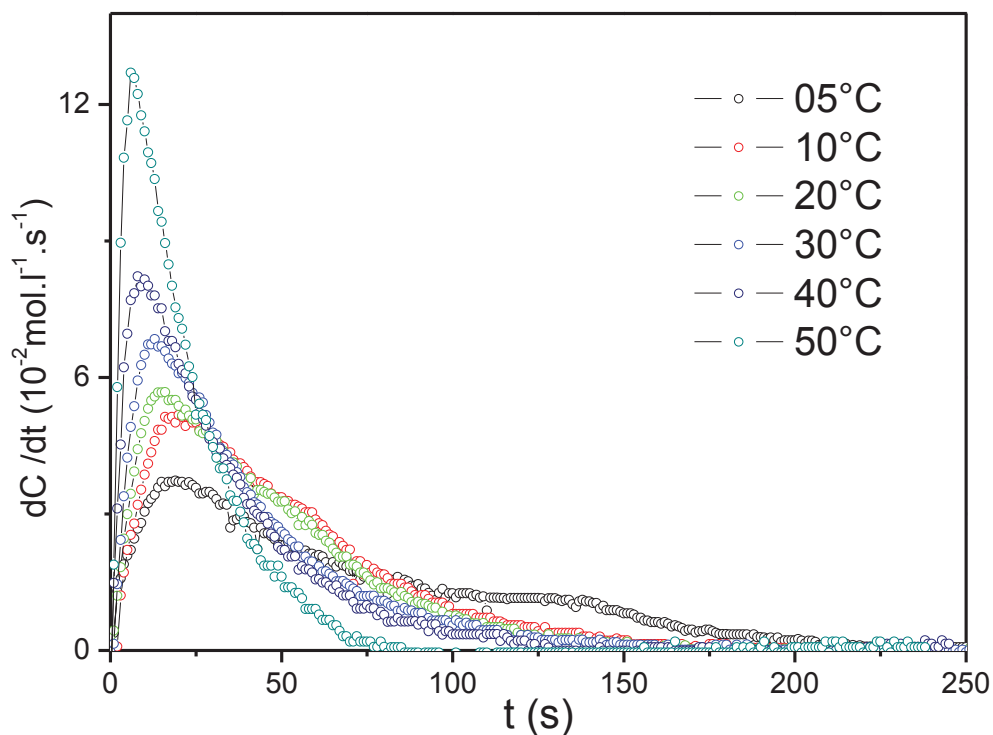
**Figura 10** Gráfico de  $T$  em função do tempo durante a hidrólise do GPTS para diferentes temperaturas de base.

Os picos de temperatura mostrados na Fig. 10 foram corrigidos pela linha de base usando o mesmo procedimento descrito anteriormente através da Eq 11 para a obtenção dos picos  $\Delta T = T - f(t)$  da velocidade de hidrólise. A Fig. 11 mostra os picos de hidrólise  $\Delta T$  em função do tempo  $t$  de aplicação do ultrassom, ajustado para  $t=0$  no instante da adição do ácido oxálico.



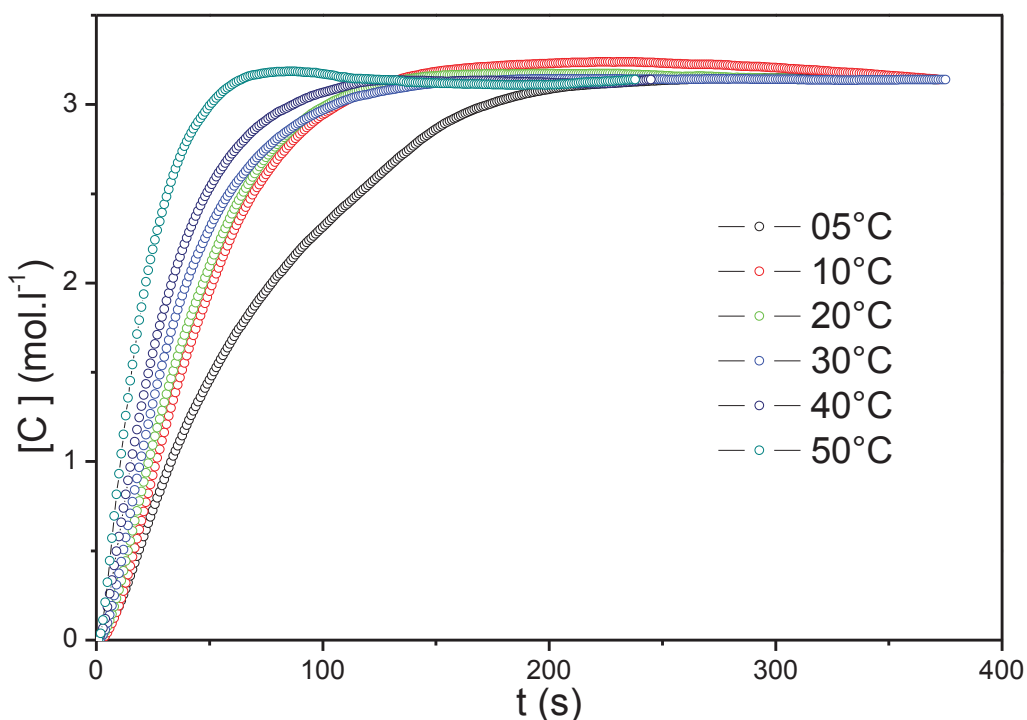
**Figura 11** Dados de  $\Delta T$  em função de  $t$  para as várias temperaturas iniciais depois da correção da linha de base.

As velocidades de reação  $dC/dt$  foram obtidas através da Eq. 5, usando os dados de  $\Delta T$  mostrados na Fig. 11 e a concentração inicial  $A_0$  de GPTS a reagir como parâmetro de normalização. A Fig. 12 mostra os resultados obtidos para as velocidades de reação em função do tempo de hidrólise para as várias temperaturas estudadas.



**Figura 12** Gráfico das velocidades de reação  $dC/dt$  em função do tempo de hidrólise para as várias temperaturas estudadas.

A Fig. 12 mostra que coerentemente as velocidades de hidrólise aumentam com a temperatura. A quantidade hidrolisada  $[C]$  foi obtida pela integração das curvas da Fig. 12 [ou equivalentemente usando a Eq. (12)] e são mostradas nos gráficos da Fig. 13 em função do tempo  $t$  de aplicação do ultrassom. A Fig.13 mostra que, de acordo com o esperado, a reação de hidrólise é acelerada com a temperatura.



**Figura 13** Gráfico representando a quantidade reagida  $[C]$  em função do tempo.

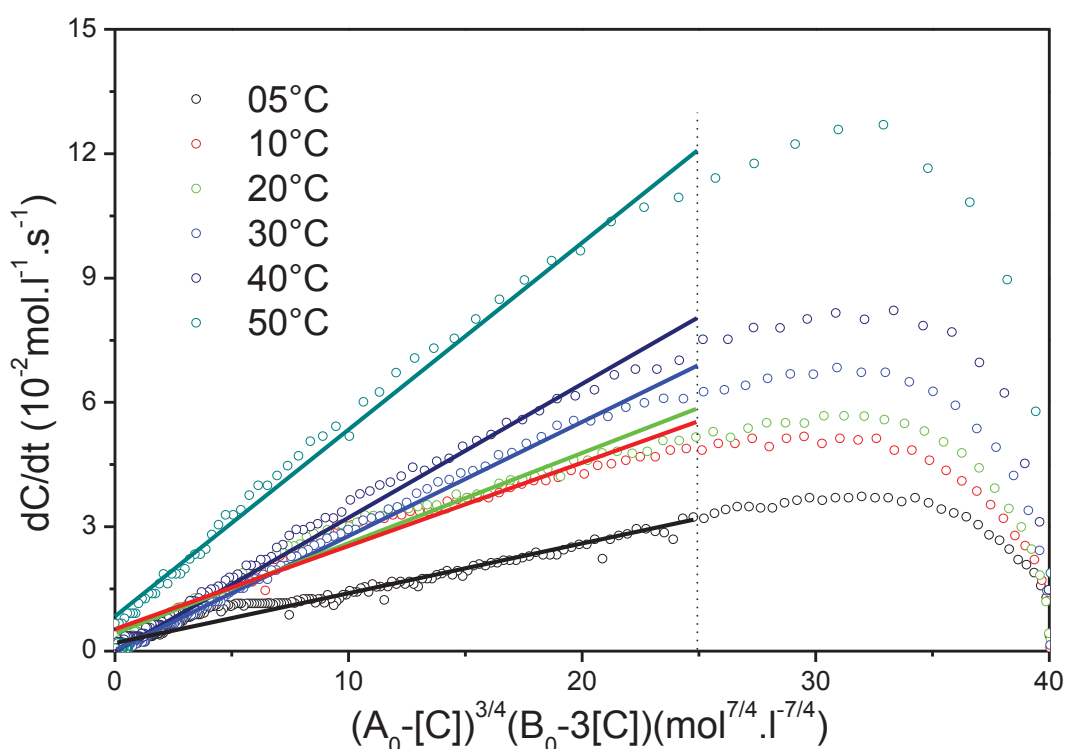
#### 4.2.2 Modelo Cinético e Energia de Ativação

Para interpretar os resultados adequadamente, tomando por base o estudo feito na seção 4.1.2, foi adotado o modelo cinético de equação de velocidade de ordem  $3/4$  com relação ao GPTS e ordem 1 com relação à água, que foi escrita como  $d[C]/dt = k(A_0 - [C])^{3/4}(B_0 - 3[C])$  [Eq. (13)]. Nestas condições, o gráfico de  $d[C]/dt$  em função de  $(A_0 - [C])^{3/4}(B_0 - 3[C])$  deve ser uma reta com inclinação igual à constante de velocidade  $k$ .

A Fig. 14 mostra o gráfico da velocidade de reação  $dC/dt$  em função de  $[A_0 - C]^{3/4}[B_0 - 3C]$  para as várias temperaturas estudadas. O gráfico da Fig. 14 mostra regiões de altos valores de  $[A_0 - C]^{3/4}[B_0 - 3C]$  (entre 30 e 40 na Fig. 14, onde as concentrações dos reagentes são elevadas), onde não há linearidade alguma entre  $d[C]/dt$  e  $(A_0 - [C])^{3/4}(B_0 - 3[C])$ . Estas regiões estão associadas às primeiras etapas da reação, onde a mistura é ainda heterogênea, por causa da imiscibilidade de GPTS e água, e para a qual a equação de velocidade (válida para reação homogênea) não se aplica. A Fig. 14 mostra também que para valores de  $[A_0 - C]^{3/4}[B_0 - 3C]$  entre 0 e 30, que corresponde à etapa final onde a reação entre GPTS e água é homogênea, há

uma relação aproximadamente linear entre  $d[C]/dt$  e  $(A_0-[C])^{3/4}(B_0-3[C])$ , em concordância com a Eq. (13).

As constantes de velocidade  $k$  foram então obtidas por ajuste linear da Eq. 13 aos dados experimentais de  $d[C]/dt$  em função de  $(A_0-[C])^{3/4}(B_0-3[C])$ , na região de  $(A_0-[C])^{3/4}(B_0-3[C])$  entre 0 e 25, conforme ilustra a Fig. 14. De acordo com a eq. (13), os valores de  $k$  são dados pelos valores das inclinações dessas mencionadas retas. A Tabela 3 mostra os valores da constante de velocidade  $k$  obtidos para todas as temperaturas estudadas.



**Figura 14** Gráfico para a determinação das constantes de velocidade  $k$  do modelo cinético de equação de velocidade  $dC/dt = k[A_0-C]^{3/4}[B_0-3C]$ .

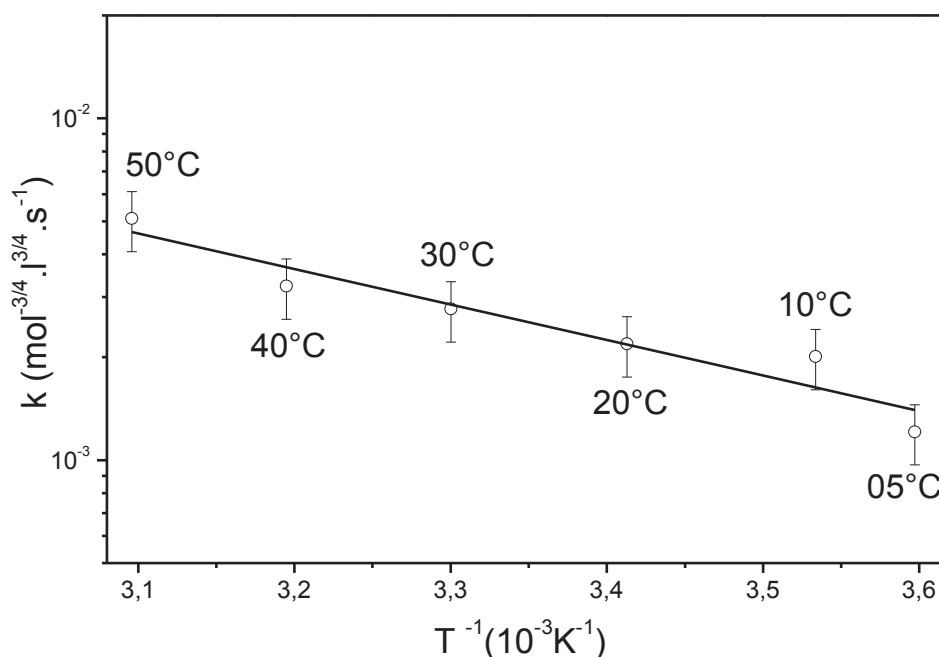
**Tabela 3** Constantes de velocidade  $k$  de ordem 3/4 com relação ao GPTS e ordem 1 com relação à água em função da temperatura.

$T_0$ (°C)	$k$ ( $10^{-3}M^{-3/4}.s^{-1}$ )
05	1,2
10	2,0
20	2,2
30	2,8
40	3,2
50	5,1

Geralmente a constante de velocidade  $k$  de uma reação termicamente ativada segue uma relação do tipo Arrhenius, que pode ser escrita na forma

$$k = k_0 \exp(-\Delta E/RT) \quad (14)$$

onde  $\Delta E$  é a energia de ativação,  $R$  a constante dos gases,  $T$  a temperatura absoluta e  $k_0$  um fator de frequência. De acordo com a Eq. 14, um gráfico de  $\log(k)$  em função de  $1/T$  deve ser uma reta com inclinação igual  $-\Delta E/\ln(10)R$ . A Fig. 15 mostra que os valores da constante de velocidade  $k$  se ajustam razoavelmente bem à equação de Arrhenius (Eq. 14).



**Figura 15** Gráfico tipo Arrhenius para as constantes de velocidade  $k$ .

Os dados experimentais da Fig. 15 foram ajustados por uma reta através do método dos mínimos quadrados e o coeficiente angular  $-\Delta E/\ln(10)R$  foi determinado. A energia de ativação foi então estimada a partir da inclinação da reta resultando no valor  $\Delta E = (20 \pm 2)$  kJ/mol.

Este valor de energia de ativação para hidrólise do GPTS catalisada por ácido oxálico e estimulada por ultrassom é menor do que o valor encontrado (36,4 kJ/mol) [22] para a energia de ativação de hidrólise do TEOS catalisada por ácido clorídrico e estimulada por ultrassom. Este valor é entretanto próximo do valor 24,5 kJ/mol [23] encontrado para a hidrólise do TMOS estimulada por ultrassom e catalisada pelo próprio ácido oxálico [23]. Estes resultados podem ser considerados concordantes porque a hidrólise do TMOS é geralmente mais rápida do que a do TEOS, e no GPTS há 3 grupos methoxi enquanto no TMOS há 4 grupos methoxi.

## 5 CONCLUSÕES

O modelo cinético que melhor se ajusta às equações de velocidade de hidrólise do GPTS, estimulada por ultrassom, é um modelo de equação de velocidade de ordem 3/4 com relação ao GPTS e de ordem 1 com relação à água.

Com o aumento da concentração do ácido oxálico, no intervalo de concentrações estudado, a constante de velocidade aumenta; no entanto, a velocidade de hidrólise satura rapidamente.

A velocidade de hidrólise do GPTS catalisada por ácido oxálico e estimulada por ultrassom concordantemente aumenta com a temperatura. As constantes de velocidade de hidrólise em função da temperatura obedecem razoavelmente a equação de Arrhenius. Uma energia de ativação  $\Delta E = (20 \pm 2)$  kJ/mol foi estimada para hidrólise do GPTS catalisada por ácido oxálico e estimulada por ultrassom.

## REFERÊNCIAS

1. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing**. Gulf Professional Publishing, 1990.
2. MORITA, M.; KAJIYAMA, S.; RAU, D.; SAKURAI, T.; IWAMURA, M. Luminescence of closed shell molecular complex centers in nanoporous sol-gel SiO<sub>2</sub> glasses. **Journal of Luminescence**, v. 102–103, p. 608–613, 2003.
3. SUJATHA DEVI, P.; GANGULI, D. Vanadia-silica xerogels: optical and structural properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 336, n. 2, p. 128–134, 2004.
4. PARVATHY RAO, A.; VENKATESWARA RAO, A. Luminiscent dye Rhodamine 6G doped monolithic and transparent TEOS silica xerogels and spectral properties. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, n. 2, p. 121–129, 2003.
5. CHEN, W.; ZHANG, J.; CAI, W. Sonochemical preparation of Au, Ag, Pd/SiO<sub>2</sub> mesoporous nanocomposites. **Scripta Materialia**, v. 48, n. 8, p. 1061–1066, 2003.
6. FENG, Y.; YAO, R.; ZHANG, L. Electronic properties of nanocrystalline tin oxide dispersed in monolithic mesoporous silica. **Physica B: Condensed Matter**, v. 350, n. 4, p. 348–352, 2004.
7. BRINKER, C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1–3, p. 31–50, 1988.
8. ASSINK, R. A.; KAY, B. D. Sol-gel kinetics I. Functional group kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 99, n. 2–3, p. 359–370, 1988.
9. BRINKER, C. .; KEEFER, K. .; SCHAEFER, D. .; ASHLEY, C. . Sol-gel transition in simple silicates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, n. 1, p. 47–64, 1982.
10. STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968.
11. SAKKA, S.; KAMIYA, K.; MAKITA, K.; YAMAMOTO, Y. Formation of sheets and coating films from alkoxide solutions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63, n. 1–2, p. 223–235, 1984.
12. ROBERTSON, M. A.; RUDKIN, R. A.; PARSONAGE, D.; ATKINSON, A. Mechanical and Thermal Properties of Organic/Inorganic Hybrid Coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 1-3, p. 291–295, 2003.

13. LIU, Y.-L.; SU, Y.-H.; LAI, J.-Y. In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan–silica hybrid membranes with using  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent. **Polymer**, v. 45, n. 20, p. 6831–6837, 2004.
14. PENG, F.; LU, L.; SUN, H.; et al. Hybrid Organic–Inorganic Membrane: Solving the Tradeoff between Permeability and Selectivity. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 26, p. 6790–6796, 2005.
15. CAIUT, J. M. A.; ROCHA, L. A.; SIGOLI, F. A.; et al. Aluminoxane–epoxy–siloxane hybrids waveguides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42–44, p. 4795–4799, 2008.
16. DONATTI, D. A.; RUIZ, A. I.; VOLLET, D. R. A dissolution and reaction modeling for hydrolysis of TEOS in heterogeneous TEOS–water–HCl mixtures under ultrasound stimulation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, n. 3, p. 133–138, 2002.
17. DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R. Effects of HCl on the ultrasound catalyzed TEOS hydrolysis as determined by a calorimetric study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 208, n. 1–2, p. 99–104, 1996.
18. VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; CAMPANHA, J. R. A kinetic model for the ultrasound catalyzed hydrolysis of solventless TEOS-water mixtures and the role of the initial additions of ethanol. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 57–63, 1996.
19. SAKKA, S.; YOKO, T. Fibers from gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147–148, p. 394–403, 1992.
20. RAMÍREZ-DEL-SOLAR, M.; DE LA ROSA-FOX, N.; ESQUIVIAS, L.; ZARZYCKI, J. Kinetic study of gelation of solventless alkoxide-water mixtures. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1–3, p. 40–44, 1990.
21. RUSSELL, J. B. **Química geral**. Makron Books, 1994.
22. DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R. A calorimetric study of the ultrasound-stimulated hydrolysis of solventless TEOS-water mixtures. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 4, n. 2, p. 99–105, 1995.
23. VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; IBAÑEZ RUIZ, A.; MACETI, H. Effect of the temperature on the TMOS sono-hydrolysis and a study of the structure of the resulting aged sonogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 324, n. 3, p. 201–207, 2003.