



Susana Martins Ferreira

# REVESTIMENTO E REFORÇO DE AEROGÉIS À BASE DE SÍLICA COM ELASTÓMEROS

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

Julho de 2015



Susana Martins Ferreira

# REVESTIMENTO E REFORÇO DE AEROGÉS À BASE DE SÍLICA COM ELASTÓMEROS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

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

**Supervisor:**

Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães  
Professor Doutor António Alberto Torres Portugal

Coimbra  
2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Fotografia de capa: Imagem SEM do aerogel A\_95M5D\_C\_S15 (ampliação 10000).



“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”

Simone de Beauvir

# AGRADECIMENTOS

Após a realização deste trabalho, quero agradecer a todos os que de certa forma contribuíram para a conclusão do mesmo.

À Doutora Luísa Durães pelo apoio, disponibilidade e partilha de conhecimentos ao longo de todo percurso.

Ao Doutor António Portugal pela amabilidade e orientação cedida.

À Engenheira Telma Matias pela recetividade às questões colocadas, respondendo sempre da melhor forma.

Aos meus pais pela motivação, amor e pelos sacrifícios que passaram, que permitiram a conclusão desta fase.

Aos meus irmãos Célia, Ana, Paula e Miguel pelo carinho e incentivo ao longo destes anos.

E finalmente ao Telmo, que sempre me apoiou e compreendeu todas as minhas ausências.

# RESUMO

Este trabalho teve como objetivo incorporar polisiloxanos na rede do xerogel/aerogel à base de sílica produzido a partir do MTMS (metiltrimetoxisilano), reforçando-o mecanicamente para reduzir a libertação de pó característica destes materiais. Para tal, foram implementadas três estratégias tendo sempre por base a tecnologia sol-gel. A primeira baseou-se na síntese do xerogel e seu posterior revestimento com o elastómero PDMS (polidimetilsiloxano) por *dip coating*. A segunda e terceira estratégias consistiram na adição dos co-precusores HTPDMS (polidimetilsiloxano com terminação hidroxilo) e DMDMS (dimetildimetoxisilano), respetivamente, ao sistema precursor com MTMS. O DMDMS pode ser visto como um monómero do PDMS e o objetivo com a sua utilização seria obter cadeias de polidimetilsiloxano no interior do gel. O HTPDMS, por sua vez, funciona como aditivo de reforço da rede de sílica.

Na aplicação do revestimento de PDMS, de forma a diminuir a sua viscosidade, foi utilizado o solvente ciclo-hexano. Testaram-se várias concentrações de PDMS no solvente, de forma a diminuir a espessura do filme formado e, conseqüentemente, a massa volúmica *bulk* do xerogel revestido. No que diz respeito à adição de HTPDMS e DMDMS como co-precusores, foram testadas várias razões molares MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS, assim como diferentes razões solvente/precursor, e ainda o recurso ao surfactante CTAB. Inicialmente, na etapa final da tecnologia sol-gel utilizou-se secagem evaporativa, mas numa fase posterior passou-se para uma extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, de forma a remover o surfactante adicionado.

A avaliação da massa volúmica *bulk*, monoliticidade e observação da quantidade de sobrenadante presente nos géis foram os aspetos chave de seleção das amostras mais promissoras para uma posterior análise/caracterização mais detalhada.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permitiram constatar que, relativamente aos xerogéis revestidos, as bandas vibracionais originadas por amostras do interior do xerogel revestido eram semelhantes às resultantes de um xerogel não revestido. Já os espectros referentes à superfície das amostras revestidas apresentaram elevada similaridade com um espectro típico de PDMS. Foi possível confirmar, recorrendo à microscopia eletrónica de varrimento (SEM), que de facto o PDMS ficou apenas na superfície da amostra, como era pretendido. As imagens de SEM permitiram ainda concluir que a amostra produzida com maior diluição de PDMS aparenta ter um revestimento pouco coeso e com fraca adesão às partículas mais interiores.

Para os sistemas precursores MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS, a análise de FTIR permitiu confirmar a presença dos co-precursores pela maior intensidade das bandas de vibração relativas às ligações C-H e Si-R. A análise SEM também permitiu verificar que a adição de HTPDMS provoca o crescimento das partículas secundárias de sílica, adquirindo o gel uma estrutura menos rendilhada, o que evita a libertação de pó. Na adição de DMDMS, a estrutura passa a apresentar partículas de forma cúbica, que se ligam numa espécie de “ponte”, a unir partículas esféricas da rede do gel. Estas unidades paralelepípedicas indicam que o DMDMS favorece a formação de sílica semelhante às estruturas poliédricas oligoméricas de silsesquioxanos.

A elevada hidrofobicidade conferida pelos grupos metilo não hidrolisáveis do MTMS e pelos grupos metilo do polisiloxano foi confirmada pela medição do ângulo de contacto às amostras dos diferentes sistemas. O ângulo de contacto variou entre 130° e 150°.

Em termos de condutividade térmica, a amostra referente ao sistema precursor MTMS/HTPDMS possui uma maior capacidade isolante ( $0,039 \pm 0,001 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), quando comparada com as restantes. Nos xerogéis com revestimento, observou-se que o revestimento induzia um aumento desta propriedade em relação ao xerogel sem revestimento ( $0,042 \pm 0,001 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), entre  $0,047$  e  $0,053 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para a amostra com menor e maior quantidade de PDMS, respetivamente.

No que se refere à caracterização mecânica das amostras revestidas com PDMS, apenas a amostra revestida com menor quantidade de PDMS sofreu rutura, tendo as outras retomando a sua forma inicial. Comparativamente com a amostra de referência não revestida, as amostras revestidas possuem menor flexibilidade, mas maior resistência à compressão. A adição de HTPDMS ao MTMS revelou-se ser uma via muito promissora, possibilitando a combinação perfeita entre boa flexibilidade e resistência à compressão.

Para finalizar, no teste de inspeção visual de libertação de pó é notório que efetivamente os revestimentos conseguem eliminar por completo a libertação de pó, qualquer que seja a quantidade de PDMS utilizada. Contudo, esta via conduz a um aumento significativo da massa volúmica *bulk*, de cerca de  $90 \text{ kg/m}^3$ , na mostra sem revestimento, para aproximadamente  $150 \text{ kg/m}^3$  nas amostras com menor concentração de PDMS no revestimento. Relativamente aos sistemas de adição de co-precursores, a adição de HTPDMS revelou-se uma opção bastante eficaz na diminuição da libertação de pó, relativamente à formulação derivada de MTMS e também em relação aos materiais obtidos com o sistema MTMS/DMDMS.

Palavras-chave: Aerogéis de sílica, sol-gel, reforço mecânico, redução de pó, MTMS, polisiloxano.

# ABSTRACT

This work aimed to incorporate polysiloxanes in silica based xerogels/aerogels produced from MTMS (methyltrimethoxysilane), in order to mechanically reinforce them and reduce, in this way, particle shedding which is characteristic, of these type of materials.

Three strategies were implemented on sol-gel technology. The first one consisted the xerogel synthesis and its subsequent coating with PDMS (polydimethylsiloxane) elastomer using dip coating. The second and third strategies consisted in the addition of the co-precursors HTPDMS (hidroxy-terminated polydimethylsiloxane) and DMDMS (dimethoxydimethylsilane), respectively, to the precursor system with MTMS. DMDMS can be seen as a monomer of PDMS and the point of its use was to obtain PDMS chains in the network of the gel. The HTPDMS works as an strengthening agent in the silica network.

In the application of the PDMS coating, to decrease its viscosity, cyclohexane was used as solvent. Several tests were run, varying the PDMS concentration in the solvent, in order to decrease the thickness of the film and, consequentially, the density of the coated xerogel.

Concerning the HTPDMS and DMDMS co-precursors, many tests were done with different MTMS/HTPDMS and MTMS/DMDMS molar ratios, with different ratios solvent/precursor, and with the addition of the surfactant CTAB. Initially, in the end step of the sol-gel technology, was an evaporative drying process used, but in a later stage the use of supercritical CO<sub>2</sub> extraction was followed, so as to remove the added surfactant.

The evaluation of the bulk density, monolithicity and supernatant amount of liquid in the gels were the key aspects in the samples selection for a further analysis/characterization.

The Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) allowed to see that relatively to the coated xerogels, the vibration bands were similar between the inner part of a coated xerogel and a non-coated one. The spectra of the samples surfaces however presented a high similarity to the typical PDMS spectrum. It was possible to confirm, using Scanning Electron Microscope (SEM) that, in fact, the PDMS stayed in the samples surface as intended. The SEM images allowed also to conclude that the sample produced with the higher PDMS dilution appears to have a coating with low cohesion and little adherence to the inner particles.

For the MTMS/HTPDMS and MTMS/DMDMS precursor systems, the FTIR analysis allowed to confirm the presence of the co-precursors by the increased intensity of the vibration bands relative

to the C-H and Si-R bonds. The SEM analysis also allowed to observe that the addition of HTPDMS induces the growth of the secondary silica particles, which avoids the particle shedding. For DMDMS addition, the structure presents cubic shaped particles that make a sort of a "bridge", joining the spherical particles of the gel network. These parallelepiped units show that the mixing of DMDMS results in a silica structure similar to the polyhedral oligomeric structures of silsesquioxanes.

The high hydrophobicity given by the non-hydrolysable methyl groups of MTMS, and also by the polysiloxane methyl groups, was confirmed by the measurement of the contact angle of the samples. The contact angle fluctuated ranged between 130°C and 150°C, without significant discrepancy between samples.

In what refers to the thermal conductivity, the selected sample of the precursor system MTMS/HTPDMS contains a higher insulation capacity ( $0,039 \pm 0,001 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), when compared to the other samples. In the coated xerogels, it was observed that the coating led to an increase in this property when compared to the uncoated xerogel ( $0,042 \pm 0,001 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), between 0,047 and  $0,053 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  for the sample with less and highest amount of PDMS, respectively.

Regarding the mechanical behavior of the samples, only the sample coated with the less amount of PDMS was broken during the test while the others retained their original shape. Comparatively to the uncoated sample, the coated ones show less flexibility but more compression strength. The addition of HTPDMS to MTMS proved to be a very promising strategy allowing the perfect combination between good flexibility and compression strength.

Finally from the visual inspection test of dust release, it is notorious that the coatings succeeded to completely eliminate the particle shedding, independently of the PDMS amount. However, this strategy leads to an increase of the bulk density, from about  $90 \text{ kg/m}^3$ , in the uncoated sample, to about  $150 \text{ kg/m}^3$  in the samples with the less concentration of PDMS in coating.

Relatively to the systems with addition of co-precursors, the addition of HTPDMS has revealed to be an effective way to avoid particle shedding when compared to the MTMS derived formulation and also to the materials obtained with DMDMS co-precursor.

Keywords: Silica aerogels, sol-gel, mechanical reinforcement, particle shedding, MTMS, polysiloxane.

# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	I
RESUMO .....	II
ABSTRACT .....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABELAS .....	XI
ACRÓNIMOS.....	XII
NOMENCLATURA.....	XIII
1 Introdução .....	1
1.1 Objetivos do trabalho.....	1
1.2 Motivação .....	1
1.3 Organização da dissertação.....	2
2 Tecnologia sol-gel.....	3
2.1 Conceitos iniciais.....	3
2.2 Preparação do gel (química sol-gel).....	4
2.2.1 Hidrólise com catálise ácida .....	5
2.2.2 Condensação com catálise básica .....	5
2.2.3 Gelificação.....	7
2.2.4 Parâmetros de processamento .....	7
2.3 Envelhecimento.....	9
2.4 Lavagem do gel.....	10
2.5 Secagem .....	10
2.6 Etapas adicionais .....	12
2.7 Revestimento dos xerogéis/aerogéis.....	12
2.7.1 Tipos de polímeros .....	12
2.7.2 Silicones .....	14
2.7.3 Poldimetilsiloxano (PDMS).....	15

2.7.4	Adesão .....	16
2.7.5	Técnica de revestimento .....	17
3	Estado da arte .....	21
4	Técnicas de caracterização .....	25
4.1	Caracterização química.....	25
4.2	Caracterização física .....	27
4.3	Caracterização térmica.....	28
4.4	Caracterização mecânica .....	29
5	Materiais e métodos .....	31
5.1	Procedimento experimental 1- Revestimento dos xerogéis com PDMS .....	31
5.1.1	Síntese do xerogel .....	31
5.1.2	Revestimento do xerogel .....	32
5.2	Procedimento experimental 2- Síntese de xerogéis/aerogéis com sistema precursor MTMS/HTPDMS .....	33
5.3	Procedimento experimental 3- Síntese de xerogéis/aerogéis com o sistema precursor MTMS/DMDMS.....	34
5.4	Sumário dos xerogéis e aerogéis preparados .....	36
5.5	Análise e Caracterização das amostras .....	38
5.5.1	Caracterização química.....	38
5.5.2	Caracterização física.....	39
5.5.3	Caracterização térmica .....	39
5.5.4	Caracterização mecânica .....	39
5.5.5	Inspeção visual .....	40
6	Resultados e discussão.....	41
6.1	Seleção inicial das amostras .....	41
6.1.1	Revestimento dos xerogéis com PDMS.....	41
6.1.2	Xerogéis/aerogéis com o sistema precursor MTMS/HTPDMS .....	45
6.1.3	Xerogéis/aerogéis obtidos com o sistema precursor MTMS/DMDMS .....	47
6.2	Caracterização por FTIR das amostras mais promissoras.....	50
6.2.1	Xerogéis revestidos com PDMS.....	50

6.2.2	Aerogéis obtidos com o sistema precursor MTMS/HTPDMS .....	52
6.2.3	Aerogéis obtidos com o sistema precursor MTMS/DMDMS.....	54
6.3	Hidrofobicidade das amostras selecionadas.....	55
6.4	Observação da microestrutura das amostras - SEM .....	57
6.4.1	Xerogéis revestidos com PDMS.....	57
6.4.2	Aerogéis obtidos com o sistema precursor MTMS/HTPDMS .....	59
6.4.3	Aerogéis obtidos com o sistema precursor MTMS/DMDMS.....	60
6.5	Condutividade térmica dos xerogéis/aerogéis selecionados .....	62
6.6	Propriedades mecânicas dos materiais selecionados .....	64
6.6.1	...Xerogéis revestidos com PDMS .....	64
6.6.2	Aerogéis obtidos com os sistemas precursores MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS ...	66
6.7	Inspeção visual da libertação de pó das amostras.....	67
6.7.1	Xerogéis revestidos com PDMS.....	68
6.7.2	Aerogéis obtidos com os sistemas precursores MTMS/HTPDMS e MTMS/HTPDMS..	68
7	Conclusão .....	71
8	PERSPETIVAS FUTURAS.....	75
9	BIBLIOGRAFIA.....	77
	Anexo A – Indexação de picos/bandas de FTIR nos espectros obtidos.....	80
	Anexo B – Tratamento dos dados do teste de compressão .....	83

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representação esquemática do processo sol-gel.....	4
<b>Figura 2</b> - Reação de hidrólise para o precursor MTMS (Bhagat <i>et al.</i> , 2007). .....	5
<b>Figura 3</b> - Reação de condensação da sílica, para o caso do precursor MTMS (Bhagat <i>et al.</i> , 2007). .....	6
<b>Figura 4</b> - Mecanismos que ocorrem durante o envelhecimento: (a) re-precipitação de sílica dissolvida a partir da superfície das partículas secundárias. (b) dissolução de partículas pequenas e sua precipitação em maiores (adaptado de Dorcheh e Abassi., 2008). .....	10
<b>Figura 5</b> - Representação esquemática da secagem evaporativa e supercrítica num diagrama de equilíbrio P-T (adaptado de Durães <i>et al.</i> , 2010).....	11
<b>Figura 6</b> - Diagrama representativo de tensão – extensão ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) para as diferentes famílias de polímeros.....	13
<b>Figura 7</b> - Representação da estrutura molecular genérica de um silicone.....	14
<b>Figura 8</b> - Representação da estrutura molecular do polidimetilsiloxano. ....	15
<b>Figura 9</b> - Representação da reação que ocorre durante o processo de cura do PDMS (adaptado de Archer, 2007).....	16
<b>Figura 10</b> - Representação da técnica dip coating.....	18
<b>Figura 11</b> - Padrões de fluxo durante o processo de revestimento por imersão em que $U_0$ corresponde à velocidade de emersão do substrato, $S$ é o ponto de estagnação, $\delta$ a camada limite, $h_0$ representa a espessura do filme formado (adaptado de Schneller <i>et al.</i> , 2013).....	18
<b>Figura 12</b> - Medição do ângulo de contato $\theta$ entre uma gota de líquido e uma superfície. ....	26
<b>Figura 13</b> - Representação dos diversos ângulos de contacto.....	27
<b>Figura 14</b> - Esquema representativo do teste de compressão uniaxial. ....	29
<b>Figura 15</b> - Representação esquemática do revestimento dos xerogéis por imersão.....	33
<b>Figura 16</b> - Célula de alta pressão testada para caixas de Petri.....	43
<b>Figura 17</b> - Espectros de FTIR referentes às amostras X_100M_S25, PDMS, X_100M_Rev_4 (superfície e interior da amostra) e X_100M_Rev_12 (superfície e interior da amostra). ....	51
<b>Figura 18</b> - Espectros de FTIR referentes às amostras A_100M_C_S20 e A_75M25H_C_S20. ....	53
<b>Figura 19</b> - Espectros de FTIR referentes às amostras obtidas com o sistema precursor MTMS/DMDMS com e sem surfactante, (A_90M10D_C_S15, A_95M5D_C_S15 e A_95M5D_S15) e comparação com as amostras sem DMDMS com e sem surfactante (A_100M_C_S20 e X_100M_S25).....	54
<b>Figura 20</b> - Micrografias dos xerogéis revestidos com PDMS: (A) interior da amostra X_100M_S25_Rev_4, (B) interface PDMS/xerogel na amostra X_100M_S25_Rev_4, (C) interior	

da amostra X_100M_S25_Rev_12, (D) interface PDMS/xerogel na amostra X_100M_S25_Rev_12. ....	57
<b>Figura 21</b> - Interface do xerogel revestido com PDMS: (A) amostra X_100M_S25_Rev_4, com ampliação 200x e (B) amostra X_100M_S25_Rev_12, com ampliação 2000x.....	58
<b>Figura 22</b> - Micrografias das amostras sem e com HTPDMS: (A) A_100M_C_S20 e (B) A_75M25H_C_S20, com de ampliação 500x; (C) A_100M_C_S20 e (D) A_75M25H_C_S20, com ampliação de 5000x (continuação). ....	60
<b>Figura 23</b> - Micrografias das amostras sem e com DMDMS: (A) A_100M_C_S20 e (B) A_95M5D_C_S15. ....	61
Figura 24 - Micrografias das amostras com DMDMS, sem e com surfactante: (A) A_95M5D_S15 e (B) A_95M5D_C_S15.....	62
<b>Figura 25</b> - Diagramas tensão - deformação das amostras revestidas X_100M_S25_Rev_4, X_100M_S25_Rev_8 e X_100M_S25_Rev_12, e sem revestimento (X_100M_S25).....	64
<b>Figura 26</b> - Diagramas de tensão-deformação das amostras com e sem os co-precusores HTPDMS e DMDMS (com ou sem surfactante). ....	66
<b>Figura 27</b> - Resultados do teste de inspeção visual de libertação de pó dos xerogéis sem revestimento e com revestimento.....	68
<b>Figura 28</b> - Resultados do teste de inspeção visual de libertação de pó dos aerogéis sintetizados com os co-precusores HTPDMS e DMDMS, em comparação com o aerogel derivado de MTMS. ....	69

# ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Trabalhos de literatura em que se modifica a estrutura de sílica com polisiloxanos....	21
<b>Tabela 2</b> - Razões molares MTMS:TMOS para a síntese de xerogéis. ....	32
<b>Tabela 3</b> - Razões molares MTMS:HTPDMS para a síntese de xerogéis. ....	34
<b>Tabela 4</b> - Razões molares MTMS:DMDMS para a síntese de xerogéis.....	35
<b>Tabela 5</b> - Razões molares MTMS:DMDMS para a síntese de aerogéis.....	35
<b>Tabela 6</b> -Sumário das várias sínteses realizadas no revestimento dos xerogéis com PDMS no âmbito do procedimento experimental 1. ....	36
<b>Tabela 7</b> - Sumário das várias sínteses realizadas com o sistema precursor MTMS/HTPDMS no âmbito do procedimento experimental 2. ....	37
<b>Tabela 8</b> - Sumário das várias sínteses realizadas com o sistema precursor MTMS/DMDMS no âmbito do procedimento experimental 3. ....	37
<b>Tabela 9</b> - Aspeto típico e densidade dos xerogéis obtidos com o sistema MTMS/TMOS.....	41
<b>Tabela 10</b> - Aspeto típico e massa volúmica <i>bulk</i> das amostras de xerogel revestidas com PDMS. ....	44
<b>Tabela 11</b> - Aspeto típico dos xerogéis/aerogéis obtidos com o sistema MTMS/HTPDMS, respetivas massas volúmicas <i>bulk</i> , monoliticidade e existência de sobrenadante no gel. ....	46
<b>Tabela 12</b> - Aspeto típico dos xerogéis/aerogéis obtidos com o sistema MTMS/DMDMS, respetivas massas de <i>bulk</i> , monoliticidade e existência de sobrenadante no gel.....	48
<b>Tabela 13</b> - Ângulos de contacto obtidos nas diferentes amostras seleccionadas .....	56
<b>Tabela 14</b> - Resultados obtidos para a condutividade térmica dos xerogéis/aerogéis sintetizados. ....	63
<b>Tabela 15</b> - Propriedades mecânicas sem e com revestimento com PDMS.....	65
<b>Tabela 16</b> - Propriedades mecânicas das amostras com os co-precusores HTPDMS e DMDMS. Comparação com a amostra derivada apenas de MTMS. ....	67
<b>Tabela 17</b> - Resumo das propriedades medidas nas amostras derivadas de MTMS, sem e com revestimento, e derivadas dos sistemas precusores MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS. ....	72

# ACRÓNIMOS

APD	Secagem à pressão atmosférica
ATR	Refletância Total Atenuada
CTAB	Brometo de cetil trimetil amónio
DMDMS	Dimetildimetoxisilano
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
HCl	Ácido clorídrico
HTPDMS	Polidimetilsiloxano com terminação hidróxido
HTSCD	Secagem supercrítica a elevada temperatura (High Temperature Supercritical Drying)
IPA	Isopropanol
ISS	Estação Espacial Internacional
KBr	Brometo de potássio
LTSCD	Secagem supercrítica a baixa temperatura (Low Temperature Supercritical Drying)
MTMS	Metiltrimetoxisilano
PCBs	Placas de circuito impresso
PDMS	Polidimetilsiloxano
PVD	Deposição física de vapor (Physical Vapour Deposition)
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento (Scanning Electron Microscope)
SFD	Secagem com fluidos supercríticos
TEOS	Tetraetilortosilicato
THF	Tetrahidrofurano
TMOS	Tetrametilortosilicato

# NOMENCLATURA

$g$	Aceleração da gravidade	$\text{m s}^{-2}$
$\gamma$	Módulo de <i>Young</i>	Pa
$\gamma_{\text{SL}}$	Tensão interfacial entre a gota e o sólido	$\text{N m}^{-1}$
$\gamma_{\text{SV}}$	Tensão superficial entre o sólido e vapor saturado	$\text{N m}^{-1}$
$\gamma_{\text{LV}}$	Tensão superficial entre a gota e o vapor saturado	$\text{N m}^{-1}$
$\eta$	Viscosidade do líquido	$\text{Pa s}^{-1}$
$h_0$	Espessura do filme	m
$k$	Condutividade térmica	$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\rho_{\text{bulk}}$	Massa volúmica <i>bulk</i>	$\text{kg m}^{-3}$
$U_0$	Velocidade de emersão	$\text{m s}^{-1}$
$\varepsilon$	Deformação	%
$\theta$	Ângulo de contacto	°

# 1 Introdução

## 1.1 Objetivos do trabalho

O objetivo deste trabalho incidiu na tentativa de incorporar polisiloxanos na rede do xerogel/aerogel à base de sílica, produzido a partir do precursor MTMS (metiltrimetoxisilano), de forma a reforçá-lo mecanicamente para reduzir a libertação de pó característica destes materiais. Para tal, três vias diferentes foram seguidas. A primeira consistiu na síntese do xerogel e posterior revestimento, utilizando o elastómero PDMS (polidimetilsiloxano), recorrendo à técnica de revestimento por imersão (*dip coating*). A segunda estratégia incidiu na síntese de xerogéis/aerogéis adicionando o co-precursor HTPDMS (polidimetilsiloxano com terminação hidroxilo). Por último, tentou-se obter cadeias de polisiloxanos no interior do gel recorrendo ao co-precursor DMDMS (dimetildimetoxisilano), que pode ser visto como um monómero do PDMS.

De modo a averiguar se os materiais sintetizados possuíam as propriedades desejadas, foram utilizadas várias técnicas de caracterização, designadamente medição da massa volúmica *bulk*, microscopia eletrónica de varrimento (SEM), medida da condutividade térmica e do ângulo de contato, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, teste de compressão e o teste de inspeção visual.

## 1.2 Motivação

A síntese sol-gel representa uma das mais importantes estratégias de bottom-up para a síntese de materiais nanoestruturados. Este tipo de síntese oferece muitas vantagens quando comparada aos métodos tradicionais, nomeadamente elevada pureza e homogeneidade dos produtos, baixas temperaturas de processamento, controlo da microestrutura do produto final, assim como, desenvolvimento de materiais com propriedades à medida da aplicação.

Tomando o caso particular dos xerogéis e aerogéis à base de sílica sintetizados a partir do precursor MTMS, estes possuem propriedades muito interessantes e únicas. Em particular apresentam baixa massa volúmica *bulk* ( $\sim 59 \text{ Kg/m}^3$ ) e condutividade térmica ( $\sim 0,036 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), alta porosidade (95%) e área superficial ( $\sim 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), alta flexibilidade e hidrofobicidade ( $< 140^\circ$ ) conferidas pela presença do grupo metilo que não sofre hidrólise (Durães *et al.*, 2013).

Apesar de exibirem essas propriedades bastante positivas e atraentes, eles são frágeis, sobretudo porque possuem uma estrutura rendilhada muito fina, o que provoca a libertação de muito pó por separação das unidades estruturais dos limites da rede (menos ligados). Este fato pode representar um fator impeditivo do seu uso em determinadas aplicações, particularmente em aplicações para isolamento no Espaço.

Alguns exemplos de aplicações de aerogéis no espaço são: isolamento térmico e estrutural para dispositivos/veículos de re-entrada e para Marte, para dispositivos de naves espaciais e tanques criogénicos; revestimentos de painéis solares; revestimentos semi-flexíveis para cabos e placas de circuito eletrónico (PCBs); recolha de detritos cósmicos/espaciais; isolamento acústico para naves espaciais e para a Estação Espacial Internacional (ISS); janelas para instrumentos óticos (Durães *et al.*, 2012).

O polidimetilsiloxano é um polímero de silicone que pertence à família dos elastómeros, exibindo as propriedades particulares de ser estável termicamente numa larga gama de temperaturas e de ser flexível. Assim, a principal motivação deste trabalho é aditivar/revestir os xerogéis/aerogéis obtidos a partir de MTMS que não libertem pó, mas sem que isso represente um aumento significativo na densidade ou na condutividade térmica ou redução drástica de flexibilidade. Para esse propósito, considerou-se como adequada a utilização do elastómero PDMS para revestimento dos géis ou recurso aos co-precusores HTPDMS e DMDMS para reforço mecânico da rede de sílica.

### 1.3 Organização da dissertação

A dissertação encontra-se dividida em 8 capítulos, ilustrando o desenrolar de todo o percurso realizado ao longo do semestre. Inicialmente o Capítulo 2 pretende elucidar alguns conceitos sobre a tecnologia sol-gel, nomeadamente as etapas e parâmetros processuais que afetam as propriedades finais do gel. É também apresentado alguns conceitos relacionados com polímeros e a técnica de *dip coating*. No Capítulo 3 é apresentado o estado da arte, que pretende documentar trabalhos publicados sobre a área de estudo. Segue-se o Capítulo 4 onde se encontra descrito as técnicas de caracterização utilizadas na análise das amostras sintetizadas. No Capítulo 5 é apresentado os materiais e métodos utilizados no procedimento experimental e no Capítulo 6 encontram-se os resultados e discussão dos mesmos. Para finalizar o Capítulo 7 expõe as conclusões retiradas e no Capítulo 8 as perspetivas futuras.

## 2 Tecnologia sol-gel

Neste capítulo será feita uma abordagem à metodologia sol-gel. Posteriormente são descritos conceitos relacionados com polímeros e em particular os elastómeros. Este capítulo encerra com apresentação da técnica de *dip coating*, elucidando alguns conceitos relacionados com mesma.

### 2.1 Conceitos iniciais

Designa-se por sol uma dispersão de partículas coloidais estável num fluido. Um sistema constituído pela estrutura rígida de partículas coloidais interligadas ou de cadeias poliméricas capaz de reter a fase líquida nos seus interstícios é definida por gel. A síntese de materiais cerâmicos iniciando o processo com a preparação e gelificação do sol, e procedendo por último à remoção do solvente e catalisadores, designa-se por tecnologia sol-gel.

Os aerogéis foram produzidos pela primeira vez em 1932 por Kistler, fazendo uso de solvente no estado supercrítico, numa das suas primeiras tentativas de substituir o líquido dos poros do gel por ar. Nos últimos anos, os aerogéis de sílica têm recebido especial atenção devido às suas extraordinárias propriedades, que os tornam atraentes para múltiplas aplicações, algumas destas já existentes ou outras com elevado potencial de sucesso, em diversas áreas tecnológicas. Estes aerogéis são um material nanoestruturado, com área de superfície e porosidade elevadas, reduzida densidade e constante dielétrica e excelente capacidade de isolamento térmico (Dorcheh e Abbasi, 2008).

O isolamento térmico em janelas e barreiras acústicas e os suportes catalíticos são alguns exemplos de aplicação dos aerogéis de sílica. Na forma de monólito, têm sido amplamente utilizados na física de alta energia, em detetores de radiação Cherenkov. Podem ainda ser utilizados em estudos de ondas de choque, confinamentos inerciais e dispositivos radioluminescentes e captura de micrometeoritos (Dorcheh e Abbasi, 2008).

A tecnologia sol-gel apresenta várias vantagens relativamente ao processo tradicional de obtenção de cerâmicos (vidros, óxidos inorgânicos e compósitos) entre as quais se podem destacar o recurso a baixas temperaturas, baixo consumo de energia, utilização de equipamentos simples, manipulação da composição química do produto à escala molecular e a possibilidade de controlo apertado da microestrutura, propriedades, forma e superfície dos materiais. É também possível obter produto

com elevada homogeneidade, o que resulta da utilização de um meio líquido com concentrações controladas. Devido ao recurso a precursores quimicamente preparados, obtém-se geralmente uma elevada pureza no produto final. Relativamente às desvantagens, as mais relevantes assentam no elevado custo de alguns dos precursores de sílica e na lenta cinética do processo, limitando por vezes a sua aplicação a nível industrial.

Todos os métodos de produção de xerogéis ou aerogéis envolvem sempre as etapas de preparação e secagem do gel, figura 1. No entanto, etapas adicionais podem ser implementadas de modo a melhorar/manipular a estrutura do produto final ou para resolver alguma dificuldade processual. Na seção seguinte, serão descritas as etapas envolvidas na preparação de xerogéis/aerogéis.

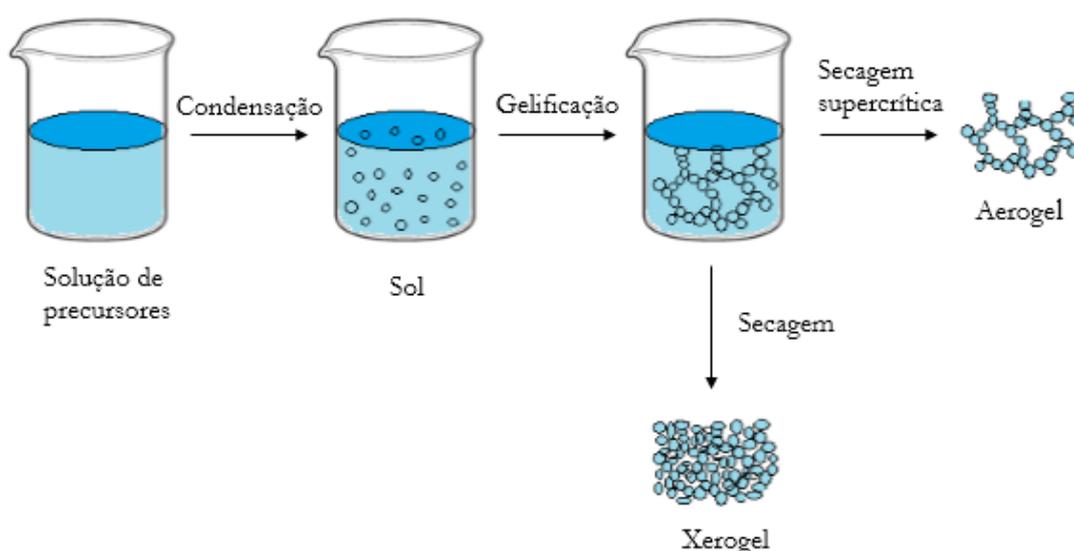


Figura 1- Representação esquemática do processo sol-gel.

## 2.2 Preparação do gel (química sol-gel)

Os xerogéis/aerogéis podem ser sintetizados a partir de uma grande variedade de precursores, tais como alcóxidos de metal, sais de metal ou materiais poliméricos. No entanto, na preparação dos xerogéis/aerogéis de sílica os alcóxidos de silício são os mais frequentemente utilizados.

A água e os alcoxisilanos são quase imiscíveis, sendo para tal imprescindível adicionar um solvente capaz de homogeneizar a mistura. De entre os existentes, os mais usados são os álcoois, acetona, tetrahidrofurano e o dioxano.

A técnica mais frequente para a síntese de géis de sílica a partir de alcóxidos consiste numa catálise ácida seguida de catálise básica (Bisson *et al.*, 2003). As reações de hidrólise e condensação continuamente a ocorrer permitem obter o crescimento das partículas esféricas nanométricas (coloides), sendo o diâmetro controlado a partir do pH, do tipo de solvente ou pela concentração de um agente de nucleação (Bisson *et al.*, 2003).

### 2.2.1 Hidrólise com catálise ácida

Este passo inicia-se com a preparação de uma solução contendo o precursor diluído num solvente, que funciona como agente homogeneizante (Brinker e Scherer, 1990). A hidrólise do precursor é promovida adicionando uma certa quantidade de água e mantendo o meio em condições ácidas, através de um catalisador ácido. Na reação de hidrólise, as moléculas de água presentes na solução ácida atacam os átomos de oxigénio ligados aos grupos alquilo do precursor, ocorrendo a libertação de um álcool e a formação de grupos hidroxilo, que estabelecem os locais de ligação durante as reações de condensação. Este processo ocorre num período de tempo variável, dependendo da reatividade do precursor. Um exemplo de reação de hidrólise utilizando o precursor MTMS, estudado no presente trabalho, encontra-se representado na figura 2.

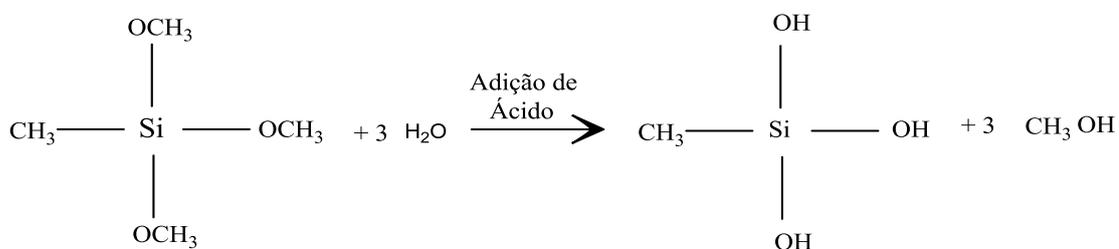


Figura 2- Reação de hidrólise para o precursor MTMS (Bhagat *et al.*, 2007).

### 2.2.2 Condensação com catálise básica

Após a ocorrência da hidrólise com catálise ácida, segue-se a etapa de condensação com catálise básica. Neste passo é adicionado ao sistema um catalisador básico, que torna o meio neutro ou alcalino, favorecendo a condensação das espécies hidrolisadas que se encontram na solução, criando ligações siloxano (Si-O-Si) e libertando água (figura 3). Esta adição é efetuada de forma lenta, sob agitação, a temperatura controlada (Bhagat *et al.*, 2007).

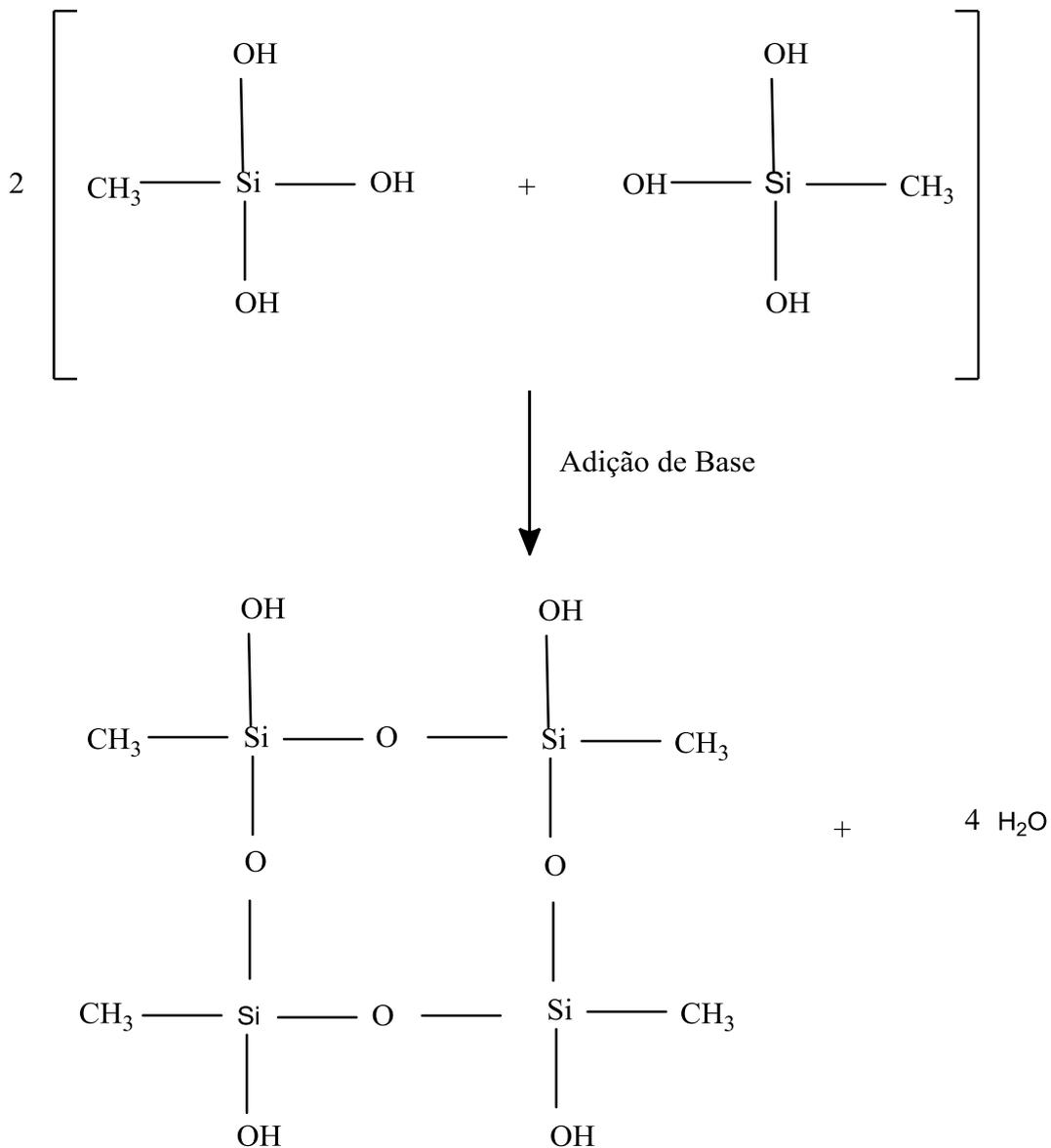


Figura 3- Reação de condensação da sílica, para o caso do precursor MTMS (Bhagat *et al.*, 2007).

A catálise ácida da hidrólise e a catálise básica da condensação são as condições mais frequentemente utilizadas e benéficas para a obtenção géis monolíticos de sílica altamente porosos, pois permitem controlar separadamente estas reações. No entanto, a hidrólise pode ocorrer com catálise básica e a condensação com catálise ácida (Brinker e Scherer, 1990).

Como produto final, após a realização das reações de hidrólise e condensação, tem-se uma dispersão de partículas coloidais em solução - sol.

### 2.2.3 Gelificação

Após a adição do catalisador básico ocorre a etapa de gelificação. A presença do catalisador desencadeia a ligação das nanopartículas que estão presentes no sol, conduzindo à formação de uma matriz tridimensional, ou seja, ocorre a formação de um gel. Este fenómeno também é conhecido por reticulação. No decorrer desta etapa, a viscosidade aumenta de forma acentuada até ao ponto de gel ou tempo de gelificação. É necessário ter em atenção que este tempo sofre influência direta de um conjunto de fatores, tais como o pH, temperatura, concentrações, que podem conduzir a uma maior ou menor duração (Brinker e Scherer, 1990).

### 2.2.4 Parâmetros de processamento

A alteração dos parâmetros cinéticos das reações de hidrólise e condensação definem diretamente as propriedades estruturais do gel. Assim, o controlo destes possibilita que diferentes mecanismos de crescimento das partículas possam ocorrer. Portanto, o processo sol-gel é relativamente complexo, sendo necessário ter em atenção a reatividade do precursor, natureza do catalisador e do solvente, razão molar  $H_2O/Si$ , pH da solução, pressão e temperatura. Uma vez que estes influenciam e determinam as características do produto final (Guo *et al.*, 1999).

- **Reatividade do precursor**

A eletronegatividade, a sensibilidade e estrutura dos alcóxidos de metal ou metalóide são fatores que influenciam a reatividade do precursor (Klabunde, 2001). A reatividade destes alcóxidos depende da presença dos grupos eletronegativos, proporcionando ataques nucleófilos ao átomo do metal ou metalóide. Assim sendo, a adição nucleófila dos grupos hidroxilos a estes átomos eletrófilos pode ocorrer, originando o aumento do número de coordenação do metal. Outro aspeto importante é a sensibilidade dos alcóxidos, sendo que esta diminui com o aumento do tamanho do grupo OR. Grupos OR menores originam maior reatividade do alcóxido. Por último, relativamente à estrutura dos alcóxidos de metal, quanto maior o número de ligantes coordenados em torno do átomo de metal, mais lenta é a hidrólise.

A utilização de alcóxidos de silício proporciona a formação de redes ramificadas e aleatórias, uma vez que o Si possui ligação 50 % covalente - 50% iónica. Esta propriedade permite obter uma distribuição mais alargada do ângulo de ligação Si-O-Si. Em modo comparativo, os metais possuem um carácter iónico mais elevado e a flexibilidade da ligação M-O-M é menor, originando uma menor aleatoriedade da rede.

- **Natureza do catalisador**

Para a realização de uma hidrólise e condensação mais rápidas e completas dos precursores de sílica, recorre-se à utilização de catalisadores (Brinker e Scherer, 1990). Os mais utilizados no processo sol-gel são o ácido clorídrico, nítrico, oxálico, acético e o hidróxido de amónia. Na hidrólise com catálise ácida, o grupo alcóxido é rapidamente protonado, favorecendo o ataque do átomo de silício pela água. Para concentrações equivalentes, utilizando um catalisador básico, a hidrólise ocorre mais lentamente.

Relativamente à condensação com catalisadores ácidos, ocorre a protonação de grupos silanóis, tornando o silício mais eletrófilo; por sua vez, na presença de um catalisador básico, um grupo desprotonado gera um ataque nucleófilo.

- **Natureza do solvente**

Com a finalidade de evitar uma separação de fases líquido-líquido na fase inicial da reação de hidrólise, é necessário adicionar um solvente ao sistema (Brinker e Scherer, 1990). Os solventes dividem-se em polares (como por exemplo a água e os álcoois) ou apolares (como por exemplo o dioxano). A polaridade é uma característica importante, pois permite delimitar a aptidão que o solvente tem para dissolver espécies polares ou apolares. Os solventes polares retardam a condensação catalisada em meio básico e favorecem a condensação catalisada em meio ácido. Por sua vez, os solventes apolares apresentam o efeito contrário.

- **Razão molar H<sub>2</sub>O/Si**

A variação da razão molar H<sub>2</sub>O/Si no intervalo de 1 a 25 permite a obtenção de uma gama alargada de microestruturas, assim como proporciona uma diversificada aplicação do produto final (Brinker e Scherer, 1990). Podem-se obter fibras, monólitos, películas finas ou partículas coloidais.

- **Influência do pH**

O processo de polimerização pode ser dividido em três grupos de pH, tendo por base o ponto isoelétrico da sílica que se situa a pH igual a 2 (Brinker e Scherer, 1990).

Para valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, a reação de hidrólise realiza-se de forma incompleta e a solubilidade da sílica é pequena. Nestas condições, ocorrem essencialmente reações de condensação entre grupos silanóis protonados e espécies neutras, originando a formação de uma rede pouco ramificada.

Quando o pH se situa entre 2 e 7, o aumento da concentração de  $\text{OH}^-$  proporciona o aumento da velocidade de condensação e por, sua vez, o crescimento de partículas ocorre por adição contínua de espécies de menor peso molecular a espécies mais condensadas e pela agregação das espécies condensadas, formando cadeias e redes.

Por último, quando a polimerização ocorre a pH superior a 7, surge a formação de géis com microestruturas constituídas por partículas coloidais de dimensões consideráveis, uma vez que a pH elevado o tamanho das partículas aumenta principalmente devido à adição de monómeros às partículas mais condensadas. Para precursores menos reativos (como exemplo os trialcoxilanos), esta fronteira desloca-se pra valores de pH superiores a 7, surgindo estruturas altamente ramificadas mesmo a pH 10-12.

- **Influência da temperatura e pressão**

A temperatura e pressão induzem um efeito direto na velocidade reacional. Relativamente à temperatura, quanto maior esta for, mais elevada será a velocidade de hidrólise. Por sua vez, quanto maior for a pressão, mais rápida será a velocidade de policondensação.

## 2.3 Envelhecimento

Antes da secagem, os géis podem ser submetidos a um processo de envelhecimento, tendo por objetivo reforçar mecanicamente a estrutura da rede sólida formada durante o processo (Gurav *et al.*, 2010). O envelhecimento pode envolver mais condensação, dissolução e precipitação de partículas do sol ou transformações de fase, uma vez que as reações químicas que ocorrem durante o processo de gelificação ainda não estão totalmente terminadas. Estes fenómenos provocam o espessamento das ligações entre as partículas e o preenchimento dos poros (Gurav *et al.*, 2010).

Durante o envelhecimento, ocorrem dois mecanismos que podem afetar a estrutura e as propriedades do gel: (a) o engrossamento dos pescoços pela re-precipitação de sílica dissolvida a partir da superfície das partículas secundárias; (b) a dissolução de partículas pequenas e sua precipitação em maiores. Estes mecanismos realizam-se simultaneamente, mas a velocidades diferentes, conforme se pode observar na figura 4 (Dorcheh e Abbasi, 2008).

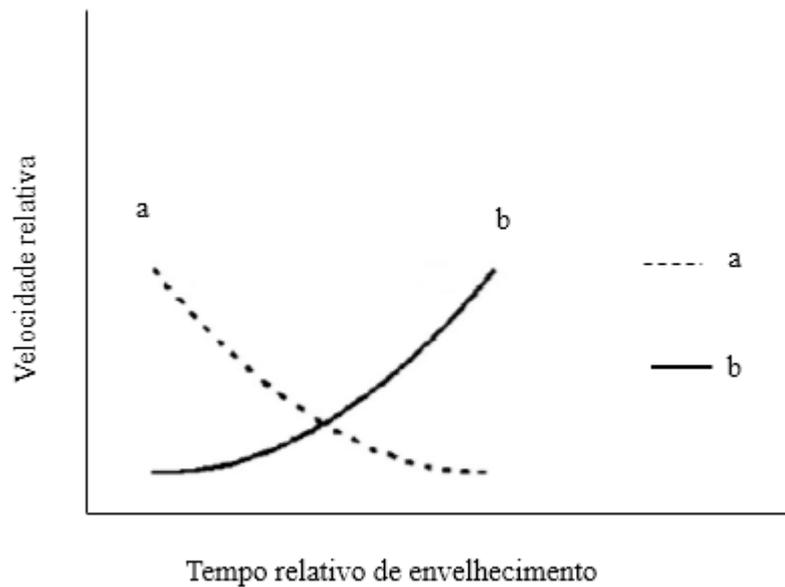


Figura 4- Mecanismos que ocorrem durante o envelhecimento: (a) re-precipitação de sílica dissolvida a partir da superfície das partículas secundárias. (b) dissolução de partículas pequenas e sua precipitação em maiores (adaptado de Dorcheh e Abbasi, 2008).

## 2.4 Lavagem do gel

Em alguns casos, no decorrer da síntese do processo sol-gel, é necessário realizar a lavagem do gel, com o objetivo de remover subprodutos indesejáveis. Para se proceder à lavagem é necessário em primeiro lugar escolher um solvente que dissolva por completo o subproduto que se pretende remover. De seguida, procede-se à adição do solvente selecionado ao gel e à sua posterior remoção através de vácuo ou sob pressão, num processo contínuo ou em descontínuo, à temperatura ambiente ou a uma temperatura superior de modo a elevar a solubilidade do subproduto no solvente. Esta etapa pode ser também utilizada como um meio de substituição de solvente durante a síntese ou antes da secagem do gel.

## 2.5 Secagem

A secagem é a fase mais importante e crítica da tecnologia sol-gel. Dependendo da técnica usada para a obtenção do produto final, os géis resultantes podem ser classificados como xerogéis, aerogéis ou criogéis.

Na **secagem à pressão atmosférica (APD)** ou a uma pressão muito próxima desta, o gel é colocado numa estufa a uma temperatura próxima à do ponto de ebulição do solvente utilizado. Os poros do gel tendem a colapsar devido às tensões de capilaridade desenvolvidas pelo recuo das interfaces líquido-gás (Gurav *et al.*, 2010). Este fenómeno origina uma diminuição do volume dos poros, gerando uma rede mais densa. No final deste processo é obtido um xerogel.

Na **secagem com fluidos supercríticos (SFD)** ou extração supercrítica o fluido é removido dos poros acima da temperatura crítica e da pressão crítica do líquido, isto é como um gás, sem provocar o esmagamento dos poros, pois não há formação de meniscos (interfaces líquido-sólido-vapor) e nem tensões de superfície específicas da secagem à pressão atmosférica (Gurav *et al.*, 2010). Nestas condições o líquido é facilmente removido da matriz tridimensional sólida sem que esta se destrua pelos gradientes de pressão capilar.

Existem dois tipos de secagem supercrítica: a secagem a alta temperatura (HTSCD) e a baixa temperatura (LTSCD), sendo esta última a realizada na fase experimental deste trabalho. Na LTSCD, o solvente que se encontra no gel é dissolvido num fluido que possui um ponto crítico próximo da temperatura ambiente, sendo normalmente escolhido o CO<sub>2</sub>, por este se ajustar a essa condição (Dorcheh e Abbasi, 2008). O aerogel é o produto resultante desta via de secagem.

A figura 5 representa esquematicamente a secagem evaporativa e supercrítica num diagrama P-T (Durães *et al.*, 2010).

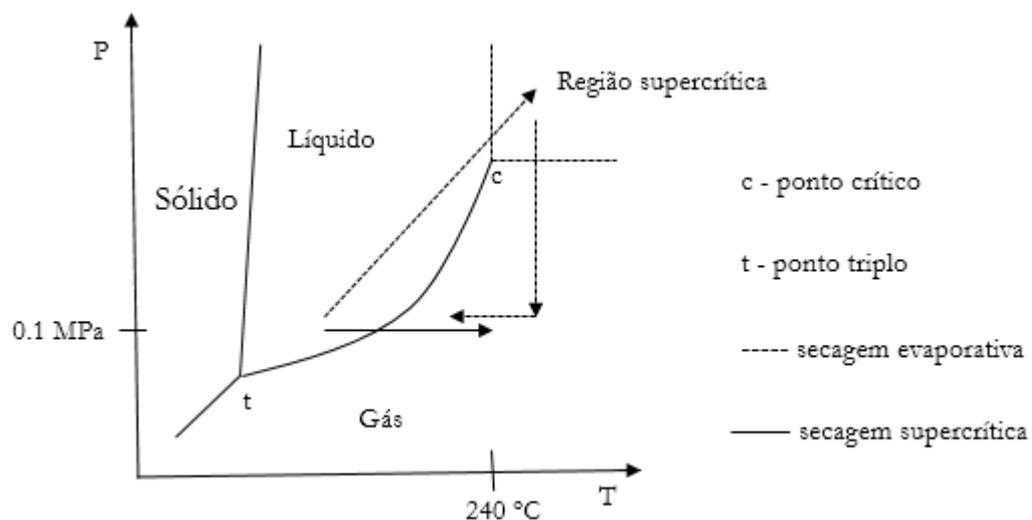


Figura 5- Representação esquemática da secagem evaporativa e supercrítica num diagrama de equilíbrio P-T (adaptado de Durães *et al.*, 2010).

Por último, através de um **processo de congelamento** da fase líquida do gel e de uma posterior extração do solvente por sublimação sob vácuo, impedindo o aparecimento de forças capilares associadas à tensão superficial do líquido, é obtido um criogel (Gurav *et al.*, 2010). Neste tipo de secagem, tal como na secagem supercrítica, não ocorre o esmagamento dos poros, no entanto, o período de envelhecimento tem que ser ampliado de modo a estabilizar a rede sólida. É importante salientar, que esta rede pode ser destruída pela cristalização do solvente nos poros (Gurav *et al.*, 2010).

## 2.6 Etapas adicionais

Após a etapa de secagem, o produto obtido pode ser submetido a etapas adicionais. A desidratação ou também conhecida por estabilização química, um dos possíveis processos adicionais, permite efetuar um tratamento térmico ao produto final, de modo a remover impurezas retidas, a água adsorvida ou promover a remoção dos grupos hidroxilo das extremidades. A realização desta etapa afeta as propriedades de hidrofobicidade do gel, devido à remoção dos grupos hidroxilo na superfície, originando um gel hidrofóbico.

O segundo processo opcional consiste na densificação do gel, de forma a reduzir a área de superfície, originando o fecho dos poros.

## 2.7 Revestimento dos xerogéis/aerogéis

Dado que neste trabalho se pretende limitar a libertação de pós dos xerogéis/aerogéis obtidos a partir de MTMS através de revestimento/reforço, recorrendo a elastómeros flexíveis, far-se-á agora referência ao polímero selecionado, polidimetilsiloxano, e à técnica para a sua deposição na superfície dos xerogéis/aerogéis.

### 2.7.1 Tipos de polímeros

De acordo com as suas características mecânicas, os polímeros podem ser divididos em três categorias: termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros.

Em termos de propriedades mecânicas, de uma forma geral, os materiais poliméricos têm baixa resistência à tração/compressão, sendo a sua deformação normalmente elástica e depois plástica. Por exemplo, os elastómeros sofrem grandes deformações elásticas, enquanto os termoplásticos

sofrem uma transição frágil-dúctil quando se ultrapassa a temperatura de transição vítrea (Callister, 2007). O diagrama tensão - extensão ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) é representativo para cada material e na figura 6 é possível visualizar o comportamento típico de cada classe de polímeros.

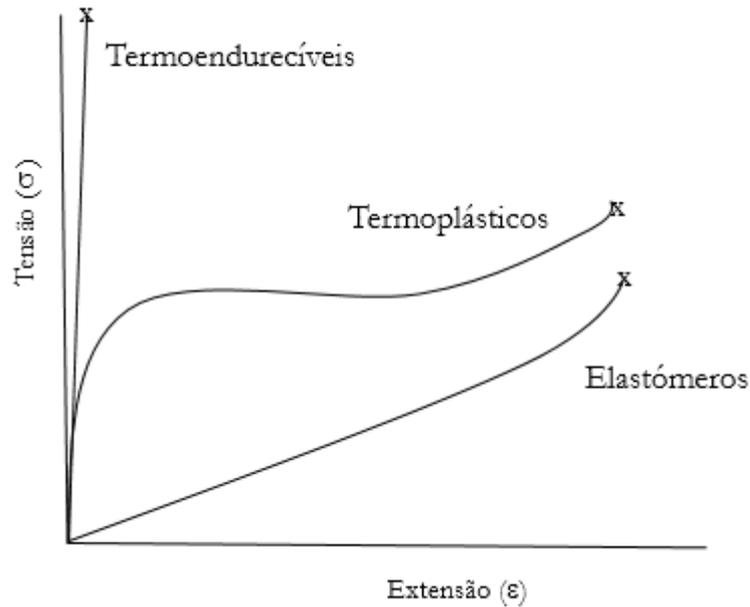


Figura 6- Diagrama representativo de tensão – extensão ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) para as diferentes famílias de polímeros.

Relativamente aos termoplásticos, estes representam a maioria dos polímeros que se encontram no mercado, apresentando a particularidade de poderem ser fundidos várias vezes (Callister, 2007). Dependendo do tipo de plástico, alguns podem mesmo ser dissolvidos em diversos solventes. Estes polímeros, à temperatura ambiente, podem ser maleáveis, rígidos ou até mesmo frágeis e podem ser reciclados. Exemplos comuns de polímeros termoplásticos são: o polietileno, o poliestireno, entre outros.

Por outro lado, os termoendurecíveis, também conhecidos por termorrígidos, são bastante rígidos e frágeis, no entanto, muito resistentes e estáveis a variações de temperatura. Estes são polímeros de rede e a maioria incluem borrachas vulcanizadas, epóxis e algumas resinas de poliéster (Callister, 2007).

Para finalizar, os elastômeros apresentam elevada elasticidade, adquirida após o processo de reticulação, podendo em condições normais, deformar-se e voltar rapidamente ao seu estado inicial, após a remoção da força responsável pela deformação.

## 2.7.2 Silicones

Os silicones são polímeros de elevada massa molecular, designados vulgarmente por siloxanos. São formados por cadeias constituídas por ligações iónico-covalentes (ligações siloxano) e grupos orgânicos ligados aos átomos de silício, figura 7. O grupo orgânico na figura 7 é representado por R, e este pode ser um metilo, etilo ou fenilo.

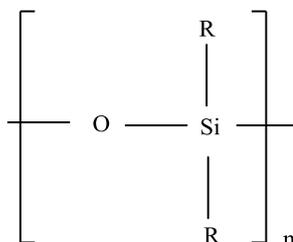


Figura 7- Representação da estrutura molecular genérica de um silicone.

Os silicones exibem propriedades muito particulares, tais como: estabilidade térmica sobre uma variada gama de temperatura, baixa tensão superficial, baixa constante dielétrica, baixa temperatura de transição vítrea e elevada hidrofobicidade (Alexandru *et al.*, 2011). Apresentam também plasticidade e capacidade de lubrificação. Para finalizar, exibem ainda elevada flexibilidade, resistência ao ataque químico e ultravioleta (Somasundaran *et al.*, 2006). É de referir que estas são apenas algumas propriedades e variam de acordo com o grupo orgânico R presente.

A estabilidade dos polímeros de silicone é explicada pela elevada energia das ligações Si-O. A ligação química entre os átomos de silício e oxigénio (Si-O) é polarizada, porque a eletronegatividade do silício, 1,8, é inferior à eletronegatividade do carbono, 2,5. Esta ligação iónico-covalente apresenta uma energia de 452 KJ/mol. Relativamente à ligação entre os átomos de silício e carbono (Si-C) a energia possui um valor mais baixo, ~318 KJ/mol, um pouco menor que a ligação C-C.

São várias as áreas onde o silicone é aplicado, estimando-se que existam mais de 3 000 produtos de silicone comerciais (Clarson *et al.*, 2003). Abaixo segue-se a indicação de apenas algumas delas, tendo em atenção a sua representatividade.

- ✓ Indústria eletrónica, para proteção e isolamento, por exemplo de equipamentos;
- ✓ Indústria têxtil, para revestimento de tecidos, como por exemplo, tecidos resistentes ao fogo;
- ✓ Saúde e estética, onde silicone é utilizado em cirurgias e cremes;
- ✓ Aditivo em tintas, aumentando a aderência;

- ✓ Vedante, com aplicações diversas na área da construção civil, como por exemplo, juntas de azulejos, proteções de telhas e tijolos, impedindo a absorção de água;
- ✓ Flúidos e lubrificantes, para lubrificação de agulhas hipodérmicas;
- ✓ Revestimentos, para papel (post-its).

### 2.7.3 Polidimetilsiloxano (PDMS)

O polidimetilsiloxano é o polímero de silicone mais comum e o mais utilizado industrialmente. Apresenta uma cadeia linear de átomos de silício e oxigénio, com radicais metilo ligados aos átomos de silício, figura 8.

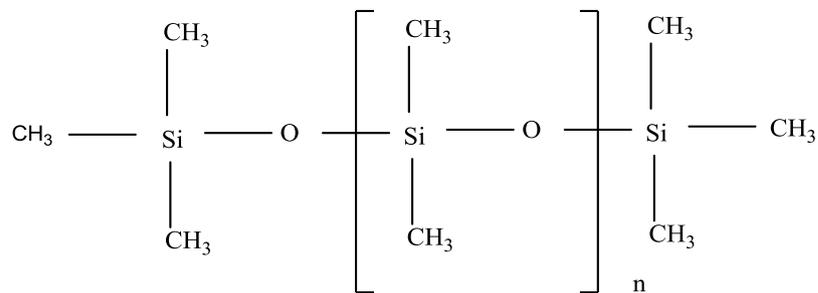


Figura 8 - Representação da estrutura molecular do polidimetilsiloxano.

O PDMS é considerado quimicamente inerte, estável termicamente, permeável a gases e facilmente manuseado e manipulado à temperatura ambiente. Este material apresenta também propriedades isotrópicas (Mata *et al.*, 2005).

A elevada mobilidade da cadeia do siloxano proporciona uma baixa temperatura de transição vítrea, característica já referida anteriormente, permitindo que o PDMS permaneça fluido a baixas temperaturas (Alexandru *et al.*, 2011).

- **Cura química do PDMS**

O PDMS necessita de um processo adicional na aplicação, designado por cura química. O processo de cura ou também conhecido por reticulação consiste numa reação química que proporciona a formação de várias ligações entre as cadeias adjacentes do polímero. O PDMS pode ser sintetizado a partir de um *kit* composto pelo pré-polímero (base) e o agente de cura com platina (catalisador).

Estes podem ser misturados em diferentes proporções, passando o PDMS de um estado líquido a borracha (Mata *et al.*, 2005). A platina acelera o processo de cura na reação de hidrossiliação que

ocorre entre o polímero hidreto siloxano e o polímero vinil siloxano. O resultado é uma ponte de etilo entre os dois polímeros e a formação do silicone, figura 9 (Archer, 2001).

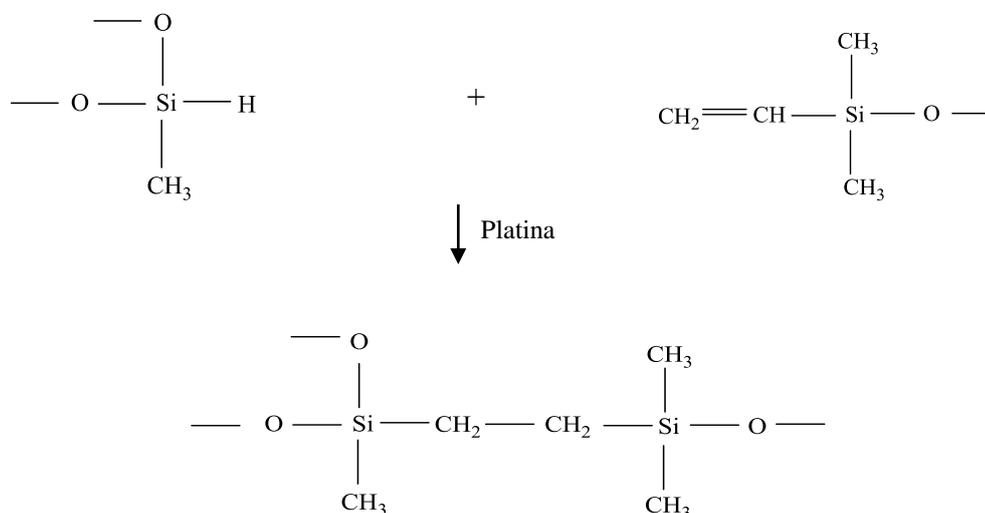


Figura 9 - Representação da reação que ocorre durante o processo de cura do PDMS (adaptado de Archer, 2001).

A utilização da platina oferece uma série de vantagens, e entre elas podem destacar-se os diferentes tempos e temperaturas de cura e a não formação de subprodutos.

Por sua vez, a inibição da reação de cura pode ocorrer na presença de certos aditivos, substratos ou ainda atmosferas que contenham elementos, tais como: estanho, enxofre, fósforo e azoto.

A combinação da base com o agente de cura deve ser realizada em proporções corretas, com o objetivo de adquirir tempos de vida e de cura reprodutíveis.

#### 2.7.4 Adesão

A adesão corresponde à propriedade da matéria na qual duas superfícies permanecem unidas quando entram em contato, mantendo-se ligadas por forças intermoleculares ou ligações secundárias. Esta propriedade é da maior importância quando se pretende a aplicação de revestimentos.

A adesão pode ocorrer de diversas formas e com diferentes tempos de aderência, dependendo de fatores como, por exemplo, a preparação prévia da superfície, tipo de adesivo e ainda a compatibilidade entre o adesivo e a superfície. Normalmente, quanto mais forte for a ligação entre o substrato e o adesivo, mais tempo a adesão entre ambas se obterá, sendo esta propriedade útil em determinados casos.

O desempenho de um adesivo é muitas vezes dependente do tipo de substrato ao qual é aplicado, estando a sua de recetibilidade relacionada diretamente com a sua capacidade de ser molhável pelo adesivo. Quando a molhabilidade é baixa, a adesão é fraca, o que significa que o substrato não aceita o revestimento. Em contrapartida, se a molhabilidade é elevada, significa que o revestimento é bem aceite pelo substrato, ou seja, a adesão é forte.

O primeiro critério na escolha do revestimento assenta na compatibilidade que este apresenta com o substrato. Quando um substrato apresenta uma energia de superfície baixa, e é repulsiva na interação com o adesivo (revestimento) deve-se tornar a superfície mais reativa antes de se aplicar o revestimento. De forma a melhorar a aderência de um revestimento sobre o substrato pode então modificar-se quimicamente a superfície de forma a aumentar a sua reatividade e compatibilidade. A segunda forma assenta no conceito de adição de promotores de adesão.

Tomando o caso particular dos promotores de adesão, os *primers*, são o meio utilizado para atingir tal objetivo. Estes são agentes de acoplamento que contém dois grupos reativos, um que vai reagir com o substrato e o outro que, por sua vez, vai reagir com o revestimento.

### **2.7.5 Técnica de revestimento**

Para o revestimento dos xerogéis/aerogéis deste trabalho, o *dip coating* foi a técnica selecionada. Dos vários métodos de revestimento por deposição de filmes finos, o *dip coating* representa o processo mais antigo, e também o mais utilizado industrialmente.

Esta técnica é de realização simples e consiste na imersão e emersão de forma a produzir um filme aderido ao substrato (Schneller *et. al.*, 2013). De um modo geral, a sua execução pode ser resumida em três passos. Numa primeira fase a amostra é colocada na solução a uma velocidade constante, seguida de um determinado tempo de espera, de modo a que haja tempo suficiente para que o revestimento se realize por completo. A segunda fase consiste em retirar o substrato a velocidade constante, arrastando uma camada fina da solução sobre o substrato. O excesso de líquido é escorrido através da superfície. A última fase consiste na evaporação do solvente a partir do fluido, formando um filme.

A figura 10 esquematiza de forma genérica a técnica de *dip coating*.

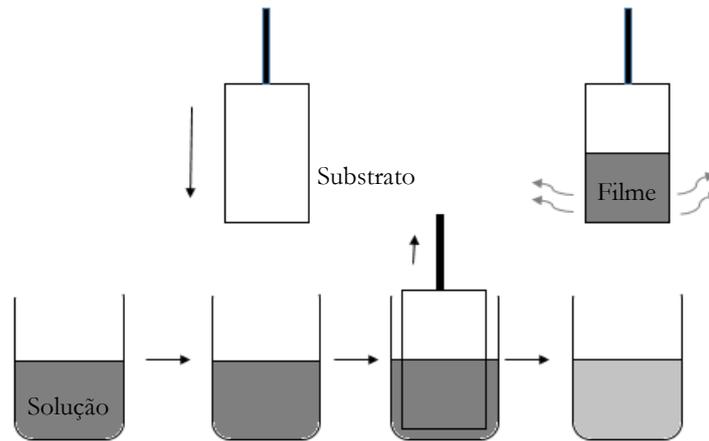


Figura 10 - Representação da técnica dip coating.

Este é um método simples, mas numa visão mais detalhada dos processos que ocorrem a nível microscópico durante o revestimento é possível permitir compreender os fundamentos químicos e físicos envolvidos entre a solução e o filme depositado.

Quando o substrato é retirado a velocidade constante, arrasta o líquido do interior da camada limite do fluido, que acima da superfície da solução se divide em duas, reenviando a camada exterior novamente para a solução.

Após o ponto de estagnação (S), figura 11, o fluxo em movimento para cima é equilibrado pela evaporação. A partir desse instante a posição e o perfil do filme permanecem estacionários em relação à superfície da solução.

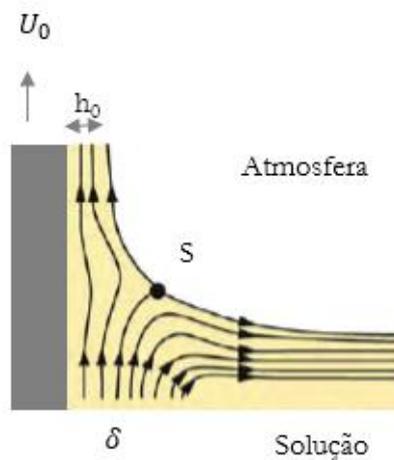


Figura 11 - Padrões de fluxo durante o processo de revestimento por imersão em que  $U_0$  corresponde à velocidade de emersão do substrato, S é o ponto de estagnação,  $\delta$  a camada limite,  $h_0$  representa a espessura do filme formado (adaptado de Schneller *et. al.*, 2013).

Quando a velocidade a que o substrato é retirado da solução e a viscosidade do líquido são suficientemente elevadas para diminuir a curvatura do menisco gravitacional, a espessura do filme formado ( $h_0$ ) corresponde à espessura que equilibra a força de atrito viscoso ( $\eta U_0$ ) e a força da gravidade ( $\rho g$ ), equação 1.

$$h_0 = c_1(\eta U_0/\rho g)^{1/2} \quad (1)$$

Em que  $\rho$  é a massa volúmica *bulk* do líquido,  $g$  a aceleração da gravidade,  $c_1$  uma constante com valor de 0,8 para líquidos newtonianos,  $U_0$  é a velocidade com que o substrato é emerso e  $\eta$  representa a viscosidade do líquido.

Quando a velocidade do substrato e a viscosidade do líquido são baixas, o modelo é redefinido é tendo em conta a tensão superficial líquido-vapor ( $\gamma_{LV}$ ) e a espessura do filme pode ser calculada pela relação de Landau e Levich, equação 2.

$$h_0 = 0,94 \frac{(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

Após o processo de revestimento estar concluído, é necessário submeter a amostra a um tratamento de calor, para que a reticulação se processe por completo, passando o elastómero do estado líquido a borracha.



### 3 Estado da arte

Na fase inicial desta dissertação foram pesquisados e analisados os artigos científicos que poderiam ter semelhanças com a metodologia que se pretendia aplicar, para atingir os objetivos já explicitados no capítulo 1. A pesquisa recaiu sobre a utilização do precursor MTMS em conjunto com polisiloxanos. No entanto, não se encontraram trabalhos científicos que encaixassem neste perfil, sendo a única exceção a via de adição da unidade de repetição do dimetildimetoxisilano, isto é, o DMDMS, ao MTMS, como estudado por (Hayase *et al.*, 2011), tabela 1. Por sua vez, existem alguns artigos publicados onde utilizam o precursor TEOS em conjunto com polisiloxanos (PDMS e HTPDMS). Neste capítulo serão apresentados três exemplos em que se utiliza o TEOS com polisiloxanos, tabela 1, com implementação de técnica sol-gel, descritas nos artigos Guo *et al.*, 1999, Kim *et al.*, 2003 e Li e Weng, 2014.

Tabela 1 - Trabalhos de literatura em que se modifica a estrutura de sílica com polisiloxanos.

Autores	Sistema químico	Procedimento e condições experimentais	Principais resultados e conclusões
Hayase <i>et al.</i> , 2011	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Precursores MTMS DMDMS</li> <li>• Surfactante CTAC;</li> <li>• Catalisadores Ácido acético; Ureia.</li> <li>• Solvente 2-Propanol</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dissolução do ácido acético, ureia e CTAC e posterior adição do precursor MTMS (hidrólise do MTMS);</li> <li>• DMDMS adicionado depois de ter ocorrido a hidrólise do MTMS, sob agitação, durante 15 minutos;</li> <li>• Envelhecimento a 60°C durante 4 dias;</li> <li>• Lavagem do gel a 60°C durante 8 horas em três passos: No 1º passo, utilização de 50% de 2-propanol e 50% de água (em volume). No 2º e 3º passo, utilização de 2-propanol;</li> <li>• Secagem supercrítica a 80°C e 14 MPa durante 10 horas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• O CTAC permitiu que a separação de fases fosse suprimida, proporcionando a formação de uma rede aleatória;</li> <li>• 0,2 g de CTAC permitiu obter aerogéis flexíveis;</li> <li>• Não ocorreu nenhuma alteração a nível micrométrico com o aumento da quantidade de CTAC;</li> <li>• O aerogel conseguiu recuperar 80% da sua forma original após compressão;</li> <li>• Sendo <math>w</math> a razão molar MTMS/DMDMS: Quando <math>w=2</math>, o gel torna-se opaco. Quando <math>w= [1,2-1,6]</math>, ocorre alteração na microestrutura pelo aumento da hidrofobicidade. Quando <math>w &gt; 2,5</math>, não ocorre gelificação;</li> <li>• Baixa densidade (0,115 g/cm<sup>3</sup>).</li> </ul>

Tabela 1- Trabalhos de literatura em que se modifica a estrutura de sílica com polisiloxanos (continuação).

<p style="text-align: center;">Guo <i>et al.</i>, 1999</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Precursores HTPDMS TEOS</li>   <li>• Solventes THF 2-propanol</li>   <li>• Catalisador HCl</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Preparação e mistura de duas soluções: (A) TEOS/HTPDMS/2-Propanol/THF com razão molar 0,02:1:6,27:1,67; (B) H<sub>2</sub>O/HCl com razão molar 9:0,63;</li>   <li>• Hidrólise durante 90 min a 80°C;</li>   <li>• Envelhecimento à temperatura ambiente durante 7 dias;</li>   <li>• Secagem à temperatura ambiente durante 7 dias seguido de secagem adicional a 60°C durante 48 horas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mantendo as composições fixas da solução A e B e variando o tempo de reação entre 90, 60 e 30 min, verificou-se que o maior tempo de reação origina um xerogel uniforme e opaco. Com 60 e 30 min o xerogel apresentou duas fases distintas;</li>   <li>• Com tempos de reação de 90 min, a partícula apresenta estrutura porosa, com tamanho na gama micra (aproximadamente 1,5 micra). Com menores tempos de reação (60 min) a estrutura apresenta partículas na escala nano;</li>   <li>• Mantendo um tempo de reação de 60 min e o peso molecular do HTPDMS utilizado inicialmente, mas variando a razão molar H<sub>2</sub>O:TEOS=9,6:3, o tempo de gelificação aumentou. No entanto, esta alteração proporcionou a formação de xerogéis opacos, indicando a incorporação do PDMS na rede do gel;</li>   <li>• Uma razão molar H<sub>2</sub>O:TEOS= 3 é insuficiente para realização completa da hidrólise;</li> </ul>
<p style="text-align: center;">Kim <i>et al.</i>, 2003</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Precursores TEOS/PDMS</li>   <li>• Solventes IPA THF</li>   <li>• Catalisadores HCl NH<sub>4</sub>OH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo sol-gel em dois passos para síntese de xerogéis;</li>   <li>• Utilização de uma razão SiO<sub>2</sub>: PDMS= 90:10;</li>   <li>• Razão molar: TEOS:THF:IPA:HCl 1:1:4:0,03;</li>   <li>• Razão molar: H<sub>2</sub>O/TEOS=4;</li>   <li>• Hidrólise durante 1 h a 30°C, seguida de refluxo durante 60 min a 30°C;</li>   <li>• Gelificação à temperatura de 50°C;</li>   <li>• Envelhecimento durante 2 dias a 100°C. Secagem durante 32 h a 100°C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• O tamanho do poro aumenta de 15 a 36Å, com o aumento da fração molar de catalisador básico no intervalo 0,28 a 0,5;</li>   <li>• A porosidade aumenta com o aumento da quantidade de catalisador básico adicionado ao sistema;</li>   <li>• A temperatura de transição vítrea do PDMS diminui a pH superior 7,02.</li> </ul>

Tabela 1 - Trabalhos de literatura em que se modifica a estrutura de sílica com polisiloxanos (continuação).

Li e Wen, 2014	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Precursores TEOS, HTPDMS MTMS</li> <li>N-β-aminoetil-γ-aminopropil-metildimetoxisilano</li> <li>Trimetoxisilano</li> <li>• Solvente: Etanol</li> <li>• Catalisadores Hidróxido de amónio tetrametil</li> <li>Dibutil dilaurato de estanho</li> <li>Hidróxido de amónia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Preparação do nano-SiO<sub>2</sub> por sol-gel: O precursor TEOS foi adicionado gota-a-gota a uma mistura de hidróxido de amónia e etanol a 50°C, durante 2 h. À solução formada foi adicionado o trimetoxisilano, mantendo a agitação por 12 h;</li> <li>• Preparação da SA-HTPDMS a partir de uma reação de policondensação: O catalisador hidróxido de amónio tetrametil é adicionado a uma mistura de HTPDMS e N-β-aminoetil-γ-aminopropil-metildimetoxisilano sob agitação a 90°C durante 5 horas. Posteriormente o catalisador foi lavado com água saturada;</li> <li>• Preparação do revestimento superhidrofóbico: o sol de nano-SiO<sub>2</sub> e uma certa quantidade de SA-HTPDMS diluída em etanol foram misturadas durante 2 h, seguidos da adição MTMS e dibutil dilaurato de estanho;</li> <li>• As razões molares SA-HTPDMS:SiO<sub>2</sub>: MTMS: dibutil dilaurato de estanho 1: 1,5: 0,5: 0,015 foram testadas. O filme é construído por imersão.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Foi sintetizado um revestimento superhidrofóbico através de sílica funcionalizada com grupos epóxido no sistema de cura do SA-HTPDMS;</li> <li>• A razão testada foi a razão ótima;</li> <li>• O revestimento adapta-se bem a temperaturas negativas e é estável a 300°C;</li> <li>• Obtenção de ângulo de contato 154,8 ± 1°.</li> </ul>
----------------	--	--	--

Os procedimentos experimentais adotados para este trabalho, apenas tomaram os trabalhos anteriores como via de orientação para elucidação de detalhes de adição do precursor DMDMS e recurso à utilização de surfactante (Hayase *et al.*, 2011).

Dado que não existem artigos científicos publicados que sintetizem xerogéis/aerogéis a partir do precursor MTMS em conjunto ou revestidos com polisiloxanos (PDMS e HTPDMS), o presente trabalho representa um contributo inovador nesta área.



## 4 Técnicas de caracterização

Após a síntese e revestimento/reforço dos xerogéis/aerogéis, é necessário proceder à caracterização dos mesmos. No âmbito desta dissertação, selecionaram-se as técnicas que se consideram mais relevantes para aferir as características pretendidas para a aplicação destes materiais. Estas técnicas são descritas de seguida.

### 4.1 Caracterização química

- **Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR*)**

A espectroscopia de infravermelho (IV) com transformada de Fourier, com base na vibração dos átomos desta, quando absorvem radiação IV com determinadas frequências características permite identificar os grupos orgânicos de uma molécula (em alguns casos, grupos inorgânicos).

Um espectro na zona do infravermelho vermelho é obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra, e pela determinação da fração de radiação que incide que é absorvida em cada frequência. A radiação absorvida normalmente excita as moléculas para um estado de vibração mais elevado. O comprimento de onda da energia absorvida é função da diferença de energia entre os estados, excitado e fundamental, sendo característico da estrutura molecular de cada material.

No espectro eletromagnético, a faixa de radiação do infravermelho encontra-se entre a gama do visível e das micro-ondas, sendo que a faixa de maior interesse para compostos orgânicos se situa na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Para que uma molécula exiba absorção na região do infravermelho, as suas vibrações moleculares devem originar uma alteração do momento dipolar. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais (*stretching*) e deformações angulares (*bending*). As deformações axiais são variações da distância internuclear dos átomos envolvidos. Por sua vez, as deformações angulares consistem numa mudança do ângulo de ligação com um grupo de átomos ou movimento de um grupo de átomos relativamente aos restantes da molécula.

**Espectroscopia de Reflexão Interna** - Para as amostras cuja a moagem não é possível para posterior formação da pastilha, é utilizada a espectroscopia de Reflexão Interna ou também conhecida por Refletância Total Atenuada (ATR).

Este tipo de espectroscopia mede as mudanças que ocorrem num feixe infravermelho totalmente refletido internamente, quando o feixe entra em contacto com a amostra. Um feixe de infravermelho é dirigido para o cristal (material mais denso), com um índice de refração elevado e um determinado ângulo. Esta reflectância interna cria uma onda evanescente, que ultrapassa a superfície do cristal na amostra em contato com o cristal. Esta técnica caracteriza-se por uma realização e preparação simples.

- **Ângulo de contacto**

O ângulo definido entre um plano tangente a uma gota de líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado é designado por ângulo de contato, figura 12.

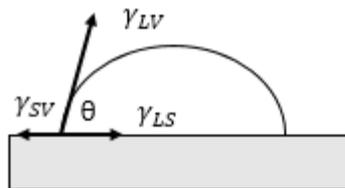


Figura 12 - Medição do ângulo de contato  $\theta$  entre uma gota de líquido e uma superfície.

O ângulo de contacto entre uma gota de um líquido e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas e as forças coesivas do líquido. A Equação de *Young*, representada abaixo (3) permite descrever as interações entre as forças de coesão e adesão e ainda possibilita a medição da energia de superfície.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3)$$

$\gamma_{SV}$  representa a tensão superficial entre o sólido e vapor saturado do líquido. A  $\gamma_{SL}$ , por sua vez, representa a tensão interfacial entre a gota e o sólido e  $\gamma_{LV}$  representa a tensão superficial entre a gota e o vapor saturado do líquido.

É possível verificar a relação entre as tensões superficiais e os diferentes ângulos de contato, figura 13. Quando a tensão interfacial sólido-vapor é inferior à tensão líquido-vapor, forma-se um ângulo de contato superior a  $90^\circ$  e o líquido é não molhante em relação ao sólido (se o líquido for água, diz-se que o sólido é hidrofóbico); quando a tensão interfacial é sensivelmente igual à tensão líquido-vapor, o ângulo de contacto assume um valor de aproximadamente  $90^\circ$ ; já com uma tensão interfacial sólido-vapor superior à tensão líquido-vapor, o ângulo assume um valor inferior a  $90^\circ$ , sendo a gota molhante para esse sólido (superfície hidrofóbica se a gota for água).

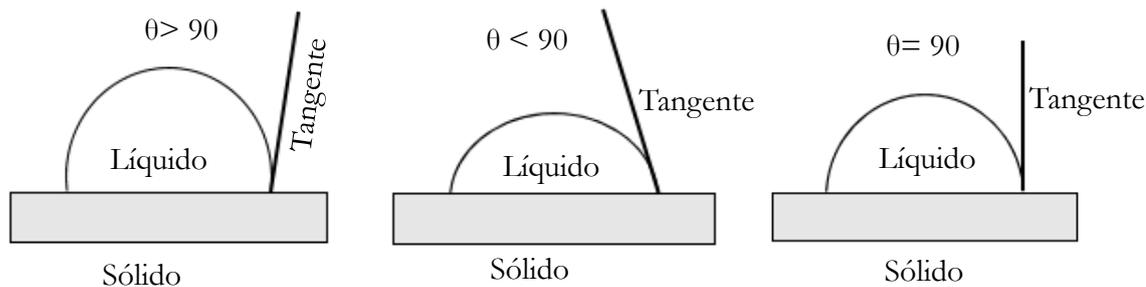


Figura 13 - Representação dos diversos ângulos de contacto.

## 4.2 Caracterização física

- **Massa volúmica *bulk***

A massa volúmica *bulk* é definida como a razão entre a massa e o volume de um corpo, quando se considera o volume que envolve todos espaços vazios incluídos (poros /interstícios), (equação 4).

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{m \text{ (kg)}}{V \text{ (m}^3\text{)}} \quad (4)$$

A medição da massa volúmica do *bulk* é realizada de forma simples. Basta para tal proceder ao corte de formas regulares, sendo de seguida estes medidos e pesados.

- **Microscopia eletrónica de varrimento (*Scanning electron microscope SEM/MEV*)**

A microscopia eletrónica de varrimento permite observar o tamanho de partícula, a morfologia e a topografia da superfície do material em análise. A principal razão da sua utilização assenta na elevada gama de ampliações que variam de 15x a 100 000x (ou superior nos equipamentos mais recentes), e com uma resolução até cerca de 5 nm.

O SEM é constituído por uma coluna de eletrões, uma câmara da amostra, um sistema de vácuo para a eliminação da interação dos eletrões do feixe com as moléculas de gás e ainda por um sistema de controlo eletrónico e de imagem.

A técnica assenta no princípio de incidência de um feixe de eletrões numa área da superfície da amostra, e a posterior recolha dos sinais eletrónicos emitidos pelo material. As amostras são percorridas por um feixe de eletrões acelerado por uma tensão, focado por meio de um sistema de

lentes eletromagnéticas. O feixe eletrônico ao incidir na amostra provoca a emissão de vários tipos de radiação e elétrons, entre os quais, os elétrons secundários. Os elétrons secundários permitem a construção da imagem da amostra, uma vez que sofrem excitação e escapam da superfície, chegando ao detetor.

A partir de um outro tipo de elétrons, os elétrons retrodifundidos, é possível observar alterações na composição do material através de diferentes tonalidades na imagem.

Se o material não for um bom condutor elétrico, os elétrons acumulam-se na superfície, dando origem a um brilho intenso que impossibilita uma boa observação e podem danificar a amostra. Assim, para evitar este fenómeno, neste tipo de materiais isolantes, pode-se aplicar um filme fino de material condutor (por exemplo ouro) sobre a superfície da amostra.

### 4.3 Caracterização térmica

- **Condutividade térmica**

A condutividade térmica quantifica a capacidade dos materiais conduzirem energia térmica, tendo por base a lei de Fourier.

Quando um material possui elevada condutividade térmica, este conduz energia térmica de forma rápida e eficaz, quando comparado com materiais, que possuem baixa condutividade térmica (ou isolantes).

A condutividade térmica é uma propriedade própria de cada material, que depende da pureza do material, da temperatura na qual o sistema se encontra e do seu estado físico.

O método do disco quente, usado neste trabalho, utiliza uma fonte de calor na forma de um disco em dupla espiral de metal eletricamente condutor (níquel) inserida num material eletricamente isolante (por exemplo Kapton). A amostra a analisar é colocada de forma a que fique em contato com ambos os lados da sonda. Por último é aplicada uma corrente elétrica na espiral causando um aumento de temperatura. O calor gerado dissipa-se pelos dois lados da amostra a uma velocidade que depende das características térmicas do material.

Este tipo de equipamento proporciona algumas vantagens, tais como: realização de medições automáticas e rápidas, análise não destrutiva e permite ainda exportação de modo a proporcionar uma fácil análise dos mesmos.

## 4.4 Caracterização mecânica

- Teste de compressão uniaxial

A compressão uniaxial é um dos ensaios mecânicos realizados com frequência em materiais cerâmicos, com o objetivo de avaliar o seu comportamento e propriedades mecânicas quando sujeitos a uma carga.

O teste de compressão baseia-se na aplicação de uma força de compressão a um material, avaliando a reação deste quando sujeito à pressão imposta, figura 14. Os testes caracterizam-se por serem destrutivos, porque a amostra fica danificada ou destruída após a realização dos testes.

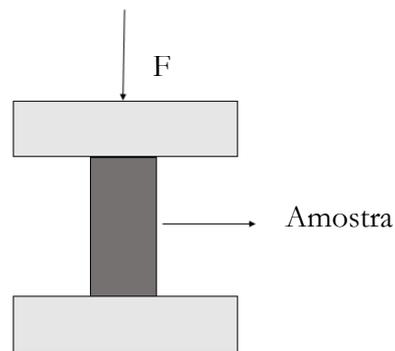


Figura 14 - Esquema representativo do teste de compressão uniaxial.

Com a aplicação da força, a amostra sofre deformação elástica, seguida de deformação plástica. Uma deformação elástica ocorre quando o material, após lhe ser retirada a força consegue recuperar a sua forma inicial. Nesta deformação, os átomos do material mantêm as suas posições na rede. Já a deformação plástica ocorre quando o material é deformado de tal forma que não consegue recuperar completamente as dimensões originais depois da remoção da força.

Do teste de compressão resulta um diagrama de tensão - extensão ( $\sigma$ - $\epsilon$ ), representativo do comportamento do material e constituído por três zonas. Uma região linear que corresponde à região elástica, seguido pela região plástica e por último a zona de rutura.

Na região elástica do diagrama de tensão - extensão verifica-se uma região linear descrita pela lei de Hooke (equação 5).

$$\sigma = E\epsilon \quad (5)$$

O módulo de elasticidade ou módulo de *Young*,  $E$ , representa a rigidez do material, já que o seu valor é tanto maior, quanto maior for a força de ligação entre átomos. Para baixos valores, o material caracteriza-se por ser flexível ou elástico, enquanto os valores elevados indicam a presença de um material rígido.



## 5 Materiais e métodos

Nesta seção serão descritos os três procedimentos experimentais aplicados no âmbito desta dissertação. O **procedimento 1** teve por objetivo sintetizar xerogéis de MTMS para um posterior revestimento com o elastômero PDMS, de forma a que este permitisse eliminar a libertação de pó. O **procedimento 2** teve por finalidade reforçar mecanicamente os xerogéis/aerogéis de MTMS a partir da adição do HTPDMS e conseqüentemente minimizar também a libertação de pó. No **procedimento 3** o objetivo assentou na verificação do efeito que o precursor DMDMS provoca no reforço dos xerogéis/aerogéis sintetizados com MTMS, pois o DMDMS pode ser visto como a unidade de repetição do PDMS.

### 5.1 Procedimento experimental 1- Revestimento dos xerogéis com PDMS

#### 5.1.1 Síntese do xerogel

- **Materiais**

Para a realização desta componente experimental recorreu-se aos precursores metiltrimetoxisilano (MTMS ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ), pureza  $\geq 98\%$ , Aldrich)) e tetrametilortosilicato (TMOS – ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ), pureza  $\geq 99\%$ , Aldrich)), ao catalisador ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ), pureza  $\geq 99.0\%$ (RT), Fluka), ao catalisador básico hidróxido de amónia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25%  $\text{NH}_3$  em  $\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich), ao solvente metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , Pureza  $\geq 99.8\%$ , Aldrich)) e utilizou-se ainda água duplamente destilada.

- **Método**

O processo iniciou-se com a mistura de metanol com MTMS (razão solvente/precursor igual a 25), seguido pela adição do ácido oxálico (0,1 M) em equivalentes de água. Após a adição de uma solução aquosa de hidróxido de amónia (10 M), o gel permaneceu em envelhecimento por aproximadamente 48 horas. Posteriormente, e uma vez terminada a fase de envelhecimento, o gel foi sujeito a vários ciclos de secagem. Primeiro, permaneceu a  $60^\circ\text{C}$  durante 3 dias, seguido por três horas a  $100^\circ\text{C}$ . Como a remoção do solvente ocorreu por secagem evaporativa em estufa, o produto final obtido foi um xerogel.

Foram ainda sintetizadas misturas MTMS/TMOS, de acordo com as razões molares apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - Razões molares MTMS:TMOS para a síntese de xerogéis.

Razão molar MTMS:TMOS (%)
100:0
95:5
98:2
99:1

### 5.1.2 Revestimento do xerogel

- **Materiais**

O PDMS da *Dow Corning*, também conhecido por *Sylgard*<sup>®</sup> 184, foi o elastômero utilizado. O *kit* utilizado possui dois componentes, o pré-polímero (base) e o agente de cura.

Uma vez que o PDMS é bastante viscoso, ao longo do procedimento experimental, recorreu-se à utilização de um solvente, com o objetivo de o dissolver, tornando a sua aplicação sobre a superfície dos xerogéis mais fácil e eficaz. Dos vários solventes existentes, o ciclo-hexano e o acetato de etilo foram os escolhidos.

- **Método**

O objetivo desta etapa consistiu no revestimento dos xerogéis com uma fina camada de elastômero. Numa fase inicial misturou-se a base e o agente de cura numa proporção de 10:1 (base:agente de cura) em peso. De seguida, à mistura formada, foi adicionado o ciclo-hexano, formando uma solução.

Foram testadas várias concentrações de PDMS em ciclo-hexano, de modo a atingir a menor espessura no filme formado (diminuição da viscosidade), reduzindo conseqüente a massa volúmica *bulk* do produto final.

O passo seguinte consistiu na imersão dos xerogéis na solução (figura 15). De forma a facilitar a imersão dos xerogéis a velocidade constante, proporcionando a obtenção de resultados mais reprodutíveis, foi construído um cesto em rede com dimensões adequadas, para a colocação dos xerogéis.

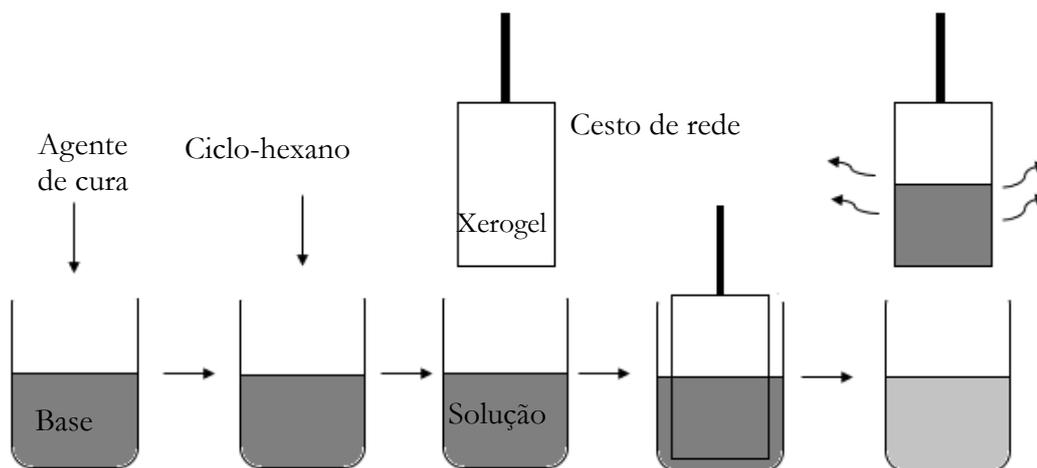


Figura 15 - Representação esquemática do revestimento dos xerogéis por imersão.

Posteriormente à imersão dos xerogéis, que permanecem na solução em média dois segundos, segue-se o período de cura. Neste período, os xerogéis foram colocados a escorrer, sobre uma rede, durante 30 min, e de seguida foram sujeitos a 100°C durante 60 min.

## 5.2 Procedimento experimental 2- Síntese de xerogéis/aerogéis com sistema precursor MTMS/HTPDMS

O procedimento experimental 2 foi aplicado na tentativa de reforçar mecanicamente a estrutura dos xerogéis/aerogéis, diminuindo a libertação de pó característico dos xerogéis sintetizados a partir de MTMS, recorrendo à utilização do co-precursor HTPDMS (polidimetilsiloxano com terminação hidroxilo).

### • Materiais

Para a síntese destes xerogéis/aerogéis foram utilizados os precursores MTMS e o HTPDMS, ambos da Aldrich. Relativamente ao solvente, catalisador ácido e básico, foram os mesmos utilizados no procedimento 1 (seção 5.1).

### • Método

No âmbito deste procedimento foram testadas várias vertentes até atingir resultados promissores. Numa fase inicial começou-se pela síntese de xerogéis, variando a percentagem de MTMS/HTPDMS e a razão solvente/precursor (tabela 3). Todos os xerogéis envelheceram

durante aproximadamente 48 horas, seguidos de ciclos de secagem, 24 horas a 60°C, 2 horas a 100°C e 1 hora a 150°C.

Tabela 3- Razões molares MTMS:HTPDMS para a síntese de xerogéis.

Razão molar MTMS:HTPDMS (%)	Razão solvente/precursor ( <i>S</i> )
75:25	25
90:10	25
95:5	25
90:10	20
95:5	20

De seguida foram sintetizadas amostras com adição de surfactante CTAB (brometo de cetil trimetil amónio) com concentração molar em solução de 0,05, às proporções 75%MTMS:25%HTPDMS e 95% MTMS:5% HTPDMS com  $S=20$ .

Na perspetiva de melhorar as propriedades dos xerogéis obtidos com utilização de surfactante, e para remover este, procedeu-se à adição da etapa de lavagem do gel. O gel permaneceu 3 dias em envelhecimento, sendo de seguida sujeito a lavagem. A lavagem foi efetuada com metanol, durante 4 dias, num recipiente fechado, seguido dos seguintes ciclos de secagem: 3 dias a 60°C, 3 horas a 100°C.

A última via testada foi a síntese de aerogéis, removendo assim o CTAB, na lavagem prévia à secagem do gel, dentro da célula de alta pressão, e para obter materiais com menor densidade. Foram sintetizados aerogéis com 75%MTMS:25%HTPDMS, utilizando CTAB com concentração molar em solução de 0,05 e  $S=20$ . Os géis nesse caso permanecem em envelhecimento durante 3 dias. Antes da secagem é feita uma lavagem aos géis em condições supercríticas, utilizando o metanol como solvente, durante 1 hora a 150 bar. Posteriormente os géis lavados são secos também em condições supercríticas com CO<sub>2</sub>, durante 90 min a 150 bar.

### 5.3 Procedimento experimental 3- Síntese de xerogéis/aerogéis com o sistema precursor MTMS/DMDMS

No procedimento experimental 3 foi explorado o efeito do precursor DMDMS (dimetildimetoxisilano) no reforço da estrutura dos xerogéis/aerogéis sintetizados com MTMS.

- **Materiais**

Nesta parte do trabalho os precursores utilizados foram o MTMS e o DMDMS ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, pureza ≥ 96%, Aldrich). Relativamente ao solvente, catalisador ácido e básico, foram novamente os utilizados no procedimento 1 (seção 5.1).

- **Método**

Neste procedimento experimental foram testadas várias percentagens de MTMS/DMDMS e concentração molar de CTAB em solução de 0,05, começando pela via de síntese de xerogéis (tabela 4). Todos os xerogéis estiveram 2 dias em envelhecimento, seguidos de ciclos de secagem de 24 horas a 60°C e 3 horas a 100°C.

Tabela 4- Razões molares MTMS:DMDMS para a síntese de xerogéis.

Razão molar MTMS:DMDMS (%)	Razão solvente/precursor (S)
50:50	25
75:25	25
80:20	25
85:15	25
90:10	25
95:5	25
50:50	20
75:25	20

Perante a análise contínua dos resultados das sínteses, resolveu-se prosseguir com a síntese de aerogéis. Para tal, foram testadas várias percentagens MTMS:DMDMS/CTAB e diferentes razões solvente/precursor (tabela 5). As amostras sofreram envelhecimento entre 2 e 3 dias, sendo de seguida sujeitas a secagem supercrítica, utilizando as condições já descritas no procedimento 2 (seção 5.2).

Tabela 5- Razões molares MTMS:DMDMS para a síntese de aerogéis.

Razão molar MTMS:DMDMS (%)	Razão solvente/precursor (S)	Concentração molar de CTAB em solução
95:5	25	0,05
95:5	20	0,05
90:10	15	0,06
95:5	15	0,06

Foi ainda sintetizada uma amostra com 95%MTMS:5%DMDMS sem surfactante com S=15 e também uma amostra com 100%MTMS com surfactante e S=20, para posteriores comparações dos resultados de caracterização.

## 5.4 Sumário dos xerogéis e aerogéis preparados

Nesta seção é apresentando um resumo com as várias formulações sintetizadas ao longo do trabalho experimental, tabela 6, 7 e 8. Todas as formulações sintetizadas continham 0,1 M de ácido oxálico e 10 M de base.

Na tabela 6 encontram-se o sumário das várias sínteses realizadas no revestimento dos xerogéis com PDMS no âmbito do procedimento 1. É também apresentado a nomenclatura adotada, razão molar dos precursores e número de réplicas realizado.

Tabela 6- Sumário das várias sínteses realizadas no revestimento dos xerogéis com PDMS no âmbito do procedimento experimental 1.

Referência	Razão molar dos precursores	Nº Réplicas
X_100M_S25	100%MTMS	14
X_95M5T_S25	95%MTMS:5%TMOS	1
X_98M2T_S25	98%MTMS:2%TMOS	1
X_99M1T_S25	99%MTMS:1%TMOS	1
X_100M_S25_Rev	100%MTMS; Revestimento com PDMS.	3
X_99M1T_S25_Rev_4_CH	99%MTMS:1%TMOS; Revestimento com PDMS diluído em ciclo-hexano (1:4 v/v).	3
X_100M_S25_Rev_1_AE	100%MTMS; Revestimento com PDMS diluído em acetato de etilo (1:1 v/v).	3
X_100M_S25_Rev_4	100%MTMS; Revestimento com PDMS diluído em ciclo-hexano (1:4 v/v).	8
X_100M_S25_Rev_8	100%MTMS; Revestimento com PDMS diluído em ciclo-hexano (1:8 v/v).	8
X_100M_S25_Rev_12	100%MTMS; Revestimento com PDMS diluído em ciclo-hexano (1:12 v/v).	4

X (xerogel); A (aerogel); M (MTMS); T (TMOS); S25 (razão solvente/precursor); Rev (revestimento); 4, 8 e 12 (diluição do PDMS em ciclo-hexano); CH (ciclo-hexano); AE (acetato de etilo).

Na tabela 7 encontram-se o sumário das várias sínteses realizadas com o sistema MTMS/HTPDMS no âmbito do procedimento experimental 2. É também apresentado a nomenclatura adotada, razão molar dos precursores, razão molar solvente/precursor, concentração molar de CTAB em solução e o número de réplicas realizado.

Tabela 7- Sumário das várias sínteses realizadas com o sistema precursor MTMS/HTPDMS no âmbito do procedimento experimental 2.

Referência	Razão molar dos precursores	S	Xerogel	Aerogel	Concentração molar CTAB em solução	Nº Réplicas
X_75M25H_S25	75%MTMS:25%HTPDMS	25	✓		-	1
X_90M10H_S25	90%MTMS:10%HTPDMS	25	✓		-	1
X_95M5H_S25	95%MTMS:5%HTPDMS	25	✓		-	1
X_90M10H_S20	90%MTMS:10%HTPDMS	20	✓		-	1
X_95M5H_S20	95%MTMS:5%HTPDMS	20	✓		-	1
X_75M25H_C_S20	75%MTMS:25%HTPDMS	20	✓		0,05	1
X_75M25H_C_L_S20	75%MTMS:25%HTPDMS Com lavagem	20	✓		0,05	1
X_95M5H_C_S20	95%MTMS:5%HTPDMS	20	✓		0,05	1
A_75M25H_C_S20	75%MTMS:25%HTPDMS	20		✓	0,05	2

X (xerogel); A (aerogel); M (MTMS); H (HTPDMS); C (CTAB), L (lavagem); S25 e S20 (razão solvente/precursor).

Na tabela 8 encontram-se o sumário das várias sínteses realizadas com o sistema MTMS/DMDMS no âmbito do procedimento experimental 3. É também apresentado a nomenclatura adotada, razão molar dos precursores, razão molar solvente/precursor, concentração molar de CTAB em solução e o número de réplicas realizado.

Tabela 8- Sumário das várias sínteses realizadas com o sistema precursor MTMS/DMDMS no âmbito do procedimento experimental 3.

Referência	Razão molar dos precursores	S	Xerogel	Aerogel	Concentração molar de CTAB em solução	Nº Réplicas
X_50M50D_S25	50%MTMS:50%DMDMS	25	✓		0,05	1
X_75M25D_C_S25	75%MTMS:25%DMDMS	25	✓		0,05	1
X_80M20D_C_S25	80%MTMS:20%DMDMS	25	✓		0,05	1
X_85M15D_C_S25	85%MTMS:15%DMDMS	25	✓		0,05	1
X_90M10D_C_S25	90%MTMS:10%DMDMS	25	✓		0,05	1
X_95M5D_C_S25	95%MTMS:5%DMDMS	25	✓		0,05	1
X_50M50D_C_S20	50%MTMS:50%DMDMS	20	✓		0,05	1
X_75M25D_C_S20	75%MTMS:25%DMDMS	20	✓		0,05	1
A_95M5D_C_S25	95%MTMS:5%DMDMS	25		✓	0,05	3
A_95M5D_C_S20	95%MTMS:5%DMDMS	20		✓	0,05	3
A_90M10D_C_S15	90%MTMS:10%DMDMS	15		✓	0,06	2
A_95M5D_C_S15	95%MTMS:5%DMDMS	15		✓	0,06	2
A_100M_C_S20	100%MTMS	20		✓	0,05	1
A_95M5D_S15	95%MTMS:5%DMDMS	15		✓	-	2

X (xerogel), A (aerogel), M (MTMS), D (DMDMS) C (CTAB), S25, S20 e S15 (razão solvente/precursor).

## 5.5 Análise e Caracterização das amostras

Nesta seção serão descritos os procedimentos utilizados nas técnicas de caracterização das amostras.

### 5.5.1 Caracterização química

- FTIR

Para a realização da análise FTIR é necessário preparar pastilhas com 7 mm de diâmetro, devendo estas ser finas e transparentes. Para preparação destas pastilhas foi necessário moer a amostra com o auxílio do almofariz. De seguida moeu-se KBr e este foi misturado à amostra já moída na proporção de 0,20 mg de amostra para 80 mg de KBr. Para finalizar, a pastilha foi prensada numa prensa hidráulica. A mistura de amostra com KBr permaneceu na estufa durante 24 horas a 60°C, de forma a remover humidade absorvida na amostra. Antes da realização da análise, foi analisada uma pastilha com KBr apenas, de forma a obter o branco, para que este fosse subtraído aos espectros das amostras, reduzindo os efeitos das alterações que possam ocorrer no meio de análise e na matriz da pastilha.

Em ATR não foi necessário nenhuma preparação/moagem prévia da amostra.

A análise FTIR em KBr e ATR foram realizadas no espectrofotómetro *Jasco, FT/IR 4200*, com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e na gama de números de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e 4000 a 550 cm<sup>-1</sup> para cada modo, respetivamente.

- Ângulo de contacto

A medição do ângulo de contato foi efetuada com o objetivo de avaliar a hidrofobicidade das amostras utilizando o equipamento *Contact Angle system OCA 20* da *Dataphysics*.

Na determinação do ângulo de contacto a amostra foi colocada num suporte, aplicando-se de seguida uma gota de água sobre a amostra. O ângulo de contacto foi depois determinado usando o software OCA 20. As medições foram efetuadas em várias zonas da superfície da amostra, medindo cerca de oito gotas, calculando-se de seguida a média e o seu desvio padrão.

### 5.5.2 Caracterização física

- **Massa volúmica *bulk***

A medição da massa volúmica *bulk* baseou-se no corte de quatro seções da amostra na forma de paralelepípedos e sua posterior pesagem e medição. A medição do comprimento, altura e largura dos pedaços de amostra realizou-se com o auxílio do micrómetro. Após a medição destas dimensões, foi possível determinar o respetivo volume, e conseqüentemente, a massa volúmica.

- **SEM**

Na microscopia eletrónica de varrimento, a amostra foi colocada sobre uma fita de carbono, num suporte metálico, sendo de seguida aplicado um filme de ouro, através de um sistema PVD (*Physical Vapour Deposition*). A aplicação do filme demora cerca de 10 segundos e tem por objetivo aumentar a condutividade elétrica da amostra, que neste caso é isolante. Foram usadas ampliações variadas (entre 200x a 10000x).

As amostras foram medidas no ZEISS MERLIN Compact VP Compact, *Field emission scanning electron microscopy* (FE-SEM) no LED & MAT do instituto Pedro Nunes.

### 5.5.3 Caracterização térmica

- **Condutividade térmica**

Para a medição da condutividade térmica das amostras de forma cilíndrica, foi necessário cortá-las com 1,5 cm de diâmetro e 5 cm de espessura. As amostras revestidas com elastómero foram utilizadas na sua forma integral (original). Duas partes da mesma amostra com as mesmas dimensões foram colocadas em contato com a sonda, eletricamente condutora, de modo a que esta ficasse no centro. Com a passagem da corrente elétrica, ocorreu o aumento da temperatura na sonda, seguindo-se o registo da condutividade térmica do material.

A medição da condutividade térmica foi realizada no equipamento *TPS2500 Thermal Constants Analyser*, da *Hot Disk*.

### 5.5.4 Caracterização mecânica

- **Teste de compressão uniaxial**

O teste de compressão uniaxial consistiu na aplicação de uma força externa que provocou uma tensão compressiva na amostra em análise, sendo as dimensões desta medidas ao longo do tempo

em função da carga aplicada. As amostras para análise tinham aproximadamente dois 2 cm de comprimento. Da realização do teste foi possível calcular para cada amostra, a sua resistência à compressão, módulo de *Young* e a tensão máxima até à rutura.

Estes testes foram realizados no Instituto Pedro Nunes, no Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materiais (LED & MAT).

### **5.5.5 Inspeção visual**

Foi realizado um teste de inspeção visual com o objetivo de avaliar a libertação de pó das amostras sintetizadas, usando um papel preto como fundo de contraste.

Foram cortados pequenos pedaços de material com dimensões aproximadamente iguais ou forma semelhante; estes foram arrastados uma vez sobre o fundo preto com o auxílio de uma espátula, fotografando de seguida o rasto de pó.

## 6 Resultados e discussão

A seleção inicial das amostras teve por base a análise dos resultados de massa volúmica *bulk*, observação do aspeto visual das amostras (monoliticidade) e quantidade de líquido sobrenadante presente nos géis. Posteriormente foi realizada uma análise/caracterização mais detalhada (FTIR, ângulos de contacto, SEM, condutividade térmica, teste de libertação de pó e compressão uniaxial) às amostras que se mostraram mais promissoras.

### 6.1 Seleção inicial das amostras

#### 6.1.1 Revestimento dos xerogéis com PDMS

Após a preparação dos xerogéis sintetizados apenas a partir do precursor MTMS (X\_100M\_S25), verificou-se que estes sofriam um ligeiro encolhimento, que é típico da secagem evaporativa, além de que também libertavam pó no manuseamento.

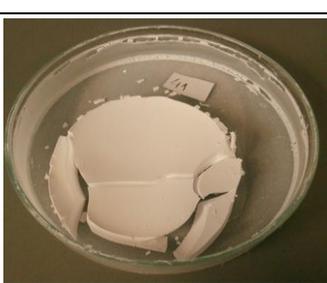
Com base nos resultados observados nas amostras X\_100M\_S25, em relação ao encolhimento, optou-se por juntar ao sistema pequenas quantidades do co-precursor TMOS para reforçar a rede, testando-se diferentes percentagens: X\_95M5T\_S25, X\_98M2T\_S25, X\_99M1T\_S25.

Na tabela 9 estão representadas as várias amostras sintetizadas com as respetivas massas volúmicas *bulk*.

Tabela 9- Aspeto típico e densidade dos xerogéis obtidos com o sistema MTMS/TMOS.

Referência	Fotografia	Massa volúmica <i>bulk</i> (kg/m <sup>3</sup> )
X_100M_S25		91,3 ± 3,5 <sup>a</sup>
X_95M5T_S25		581,3

Tabela 9 - Aspeto típico e densidade dos xerogéis obtidos com o sistema MTMS/TMOS (continuação).

X_98M2T_S25		380,4
X_99M1T_S25		112,9

<sup>a</sup> Cálculo do erro com intervalo de confiança 95%, com base nas 14 réplicas realizadas.

Contudo, por outro lado, sabe-se que a adição de TMOS leva à presença de mais grupos OH na rede, o que potencia o encolhimento dos géis em secagem evaporativa com álcoois; este efeito pode sobrepor-se ao reforço da coesão da rede.

De facto a amostra X\_95M5T\_S25, após a etapa de secagem, encolheu bastante e rachou, além de possuir excessiva rigidez. Esta rigidez é proveniente dos 5% de TMOS utilizados, uma vez que este possui 4 grupos alcóxidos hidrolisáveis em comparação com os três presentes no MTMS, o que leva a maior organização e densidade da rede de sílica.

Diminuindo a quantidade de TMOS em 3% (X\_98M2T\_S25), o nível de rigidez diminui um pouco, mas a estrutura do xerogel sofreu ainda rutura e encolhimento após a secagem. Perante tais resultados, optou-se por uma redução de 4% à quantidade de TMOS inicialmente utilizada (X\_99M1T\_S25). Nesta síntese a amostra manteve uma estrutura coesa, pouco danificada e flexível, assim como uma baixa densidade relativamente às amostras anteriores (X\_95M5T\_S25, X\_98M2T\_S25). No entanto, a massa volúmica ainda foi relativamente elevada em relação às tipicamente observadas nos xerogéis obtidos de MTMS, o que se justifica pelo ainda significativo da amostra. Logo, mesmo uma pequeníssima quantidade de TMOS conduz a alterações muito significativas na rede de sílica, induzidas pela organização que impõem os tetraedros de silicato adicionados.

Perante os resultados observados nas formulações para revestimento com PDMS optou-se por não adicionar TMOS.

Uma outra vertente analisada de forma breve neste procedimento, com o objetivo de diminuir a densidade dos materiais, foi a síntese de aerogéis em caixas de Petri, utilizando uma célula de alta pressão maior na instalação de secagem por fluidos supercríticos (scCO<sub>2</sub>) figura 16. Após alguns testes, conseguiu-se efetivamente um aerogel com menor massa volúmica *bulk* (63,6 kg/m<sup>3</sup>) relativamente ao xerogel X\_100M\_S25, mas apresentava uma estrutura algo frágil uma vez que as propriedades operatórias de secagem ainda não estavam otimizadas. Devido às grandes quantidades de CO<sub>2</sub> necessárias nesta secagem e elevado tempo de operação para que a amostra ficasse totalmente seca, não se considerou esta via viável tendo em consideração o período do trabalho de dissertação.



Figura 16 - Célula de alta pressão testada para caixas de Petri.

Dado que nenhuma das alternativas anteriores se mostrou adequada, optou-se por realizar várias réplicas da amostra X\_100M\_S25 selecionando as que possuíam menor densidade (média apresentada na tabela 9) para a implementação do revestimento com PDMS.

Na fase de revestimento, a utilização do acetato de etilo para diluir o PDMS, foi logo abandonada, uma vez que após a imersão os xerogéis começaram a fragmentar. Por outro lado, a aplicação do ciclo-hexano como solvente do PDMS, revelou-se muito útil, permitindo a formação de uma camada mais fina de PDMS sobre os xerogéis. Quando se utiliza o PDMS sem diluição, o xerogel revestido (X\_100M\_S25\_Rev) adquire um aspeto gelatinoso/borrachoso, com massa volúmica *bulk* demasiado elevada, atingindo cerca de 600 kg/m<sup>3</sup>. À medida que se diminuiu a concentração de PDMS no solvente, observou-se uma menor massa volúmica *bulk* dos xerogéis revestidos, ainda que a variância permaneça sempre elevada. Desta forma, a amostra X\_100M\_S25\_Rev\_12 é a mais leve de todas (152,63 ± 29,7 kg/m<sup>3</sup>). Na tabela 10 apresenta-se as várias amostras revestidas com as respetivas densidades, em comparação com a amostra revestida com PDMS não diluído em solvente (X\_100M\_S25\_Rev).

Tabela 10 - Aspeto típico e massa volúmica *bulk* das amostras de xerogel revestidas com PDMS.

Referência	Fotografia	Massa volúmica <i>bulk</i> (Kg/m <sup>3</sup> )
X_100M_S25_Rev		599,6 ± 115,8 <sup>a</sup>
X_100M_S25_Rev_4		226,0 ± 32,7 <sup>b</sup>
X_100M_S25_Rev_8		166,2 ± 17,3 <sup>b</sup>
X_100M_S25_Rev_12		151,2 ± 16,2 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Cálculo do erro com intervalo de confiança 95%, com base nas 3 réplicas realizadas.

<sup>b</sup> Cálculo do erro com intervalo de confiança 95%, com base nas 8 réplicas realizadas.

<sup>c</sup> Cálculo do erro com intervalo de confiança 95%, com base nas 4 réplicas realizadas.

Verificou-se que algumas réplicas da amostra X\_100M\_S25\_Rev\_12, após a cura do PDMS formaram um fole (acumulação de ar) na superfície, evidenciado descolamento do revestimento. A ocorrência deste fato permitiu concluir que possivelmente existe uma concentração máxima de solvente a adicionar ao PDMS, de modo a manter as propriedades de adesão do PDMS ao xerogel bem como uma boa reticulação do PDMS.

### 6.1.2 Xerogéis/aerogéis com o sistema precursor MTMS/HTPDMS

Primeiramente, decidiu-se adicionar HTPDMS ao sistema precursor, substituindo diferentes frações de MTMS neste sistema (mantendo o número total de moles de Si). As amostras assim preparadas, X\_75M25H\_S25, X\_90M10H\_S25, X\_95M5H\_S25, com o mesmo procedimento utilizado para o MTMS, caracterizaram-se pela presença de grandes quantidades de líquido sobrenadante e estrutura extremamente frágil (pouco coesa).

Optou-se, então, pela redução da quantidade de solvente utilizado (de  $S=25$  para  $S=20$ ), sintetizando-se as amostras X\_90M10H\_S20 e X\_95M5H\_S20, mas nenhuma das formulações se mostrou promissora, apresentando características semelhantes às amostras anteriormente preparadas. Também se verificou que ocorreu separação de fases, levando a que o HTPDMS ficasse acumulado na superfície do xerogel e no tubo de ensaio usado para a síntese. Esta observação permitiu concluir que possivelmente os xerogéis apenas possuíam na sua constituição o precursor MTMS.

Na tabela 11 encontra-se, para efeitos ilustrativos, as amostras X\_95M5H\_S25 e X\_95M5H\_S20.

De forma a evitar a separação de fases, adicionou-se o surfactante CTAB ao sistema. Para além da adição de surfactante, conclui-se também que seria melhor adicionar o HTPDMS depois da adição da base, uma vez que este possui grupos hidroxilos nos terminais da cadeia de siloxano, não sendo necessário portanto passar pela etapa de hidrólise, onde retardaria a velocidade de hidrólise do MTMS. Sintetizaram-se dois tipos de amostras com estas alterações: X\_75M25H\_C\_S20 e X\_95M5H\_C\_S20.

Da análise da amostra X\_75M25H\_C\_S20 verificou-se que esta exibia uma estrutura em monólito bem desenvolvida, sem presença de sobrenadante, mas rígida e com elevado grau de encolhimento. A amostra X\_95M5H\_C\_S20 apresentou uma estrutura um pouco danificada, no entanto também monolítica e sem presença de sobrenadante, mas igualmente rígida e encolhida como a amostra X\_75M25H\_C\_S20. Relativamente às massas volúmicas *bulk* a amostra X\_75M25H\_C\_S20 possui um menor valor ( $103 \text{ kg/m}^3$ ) comparativamente à amostra X\_95M5H\_C\_S20 ( $113,6 \text{ kg/m}^3$ ).

Como o aspeto da rigidez só surgiu quando se utilizou o CTAB na síntese, o passo seguinte consistiu em remover o surfactante da estrutura do gel antes da secagem, na perspetiva de tornar a estrutura mais flexível. Numa primeira tentativa, optou-se por realizar a lavagem do gel com metanol, após o período de envelhecimento - amostra X\_75M25H\_C\_L\_S20. Efetivamente esta amostra era bastante flexível, possuindo uma massa volúmica *bulk* mais baixa ( $80,2 \text{ kg/m}^3$ ) quando comparada com a do xerogel X\_75M25H\_C\_S20. No entanto, existiam pontos na superfície do

xerogel mais densos, que confirmaram a presença de algum surfactante que não foi totalmente removido por difusão durante a lavagem.

Uma vez que foi necessário um longo período de lavagem (4 dias), além de esta não ter sido totalmente eficaz, tornou-se essencial explorar uma via alternativa capaz de mitigar esta dificuldade. Nesse sentido procedeu-se à síntese de aerogéis. Assim, foi sintetizada a amostra A\_75M25H\_C\_S20.

Comparando esta amostra com a do xerogel X\_75M25H\_C\_S20, esta não encolheu. Esta síntese apresentou grande potencial a nível de flexibilidade e baixa massa volúmica *bulk* num intervalo de confiança de 95% ( $61,8 \pm 20,6 \text{ kg/m}^3$ ).

Na tabela seguinte (11) são apresentados os vários materiais obtidos com o sistema MTMS/HTPDMS, e as respetivas massas volúmicas, monoliticidade e quantidade sobrenadante presente no gel.

Tabela 11 - Aspeto típico dos xerogéis/aerogéis obtidos com o sistema MTMS/HTPDMS, respetivas massas volúmicas *bulk*, monoliticidade e existência de sobrenadante no gel.

Referência	Fotografia	Massa volúmica <i>bulk</i> (kg/m <sup>3</sup> )	Monólito	Sobrenadante após gelificação
X_95M5H_S25		-	×	Muito
X_95M5H_S20		-	×	Muito
X_75M25H_C_S20		103,0	✓	Nenhum

Tabela 11 - Aspeto típico dos xerogéis/aerogéis obtidos com o sistema MTMS/HTPDMS, respetivas massas volúmicas *bulk*, monoliticidade e existência de sobrenadante no gel (continuação).

X_95M5H_C_S20		113,6	✓	Nenhum
X_75M25H_C_L_S20		80,2	✓	Pouco
A_75M25H_C_S20		61,8 ± 20,6 <sup>a</sup>	✓	Pouco

<sup>a</sup> Cálculo do erro com intervalo de confiança 95%, com base nas 2 réplicas realizadas.

### 6.1.3 Xerogéis/aerogéis obtidos com o sistema precursor MTMS/DMDMS

Com este sistema foram testadas várias formulações em xerogel com diferentes proporções de MTMS/DMDMS de duas razões solvente/Si e usando ou não CTAB – amostras X\_50M50D\_S25, X\_7525D\_C\_S25, X\_80M20D\_C\_S25, X\_85M15D\_C\_S25, X\_90M10D\_C\_S25, X\_95M5D\_C\_S25, X\_50M50D\_C\_S20 e X\_75M25D\_C\_S20. Nenhuma destas amostras se mostrou promissora, pois apresentaram uma estrutura danificada e observou-se sempre a presença de muito sobrenadante.

Na tabela 12 mostram-se duas dessas amostras, X\_90M10D\_C\_S25 e X\_95M5D\_C\_S25, a título ilustrativo.

Perante os resultados descritos, resolveu-se enveredar pela síntese de aerogéis e pela adição mais tardia do precursor DMDMS, para minimizar a ocorrência de separação de fases. Assim, adicionou-se o DMDMS ao precursor MTMS já hidrolisado, antes da adição da base (amostras A\_95M5D\_C\_S25 e A\_95M5D\_C\_S20).

Analisando os aerogéis obtidos verificou-se que a amostra A\_95M5D\_C\_S20 possuía uma massa volúmica *bulk* baixa, 69,1 kg/m<sup>3</sup>, quando comparada com a amostra A\_95M5D\_C\_S25 (77,2

kg/m<sup>3</sup>). Em relação à presença de sobrenadante, esta era bastante evidente em ambas as amostras, apesar de se formarem monólitos.

Como forma de diminuir a quantidade de sobrenadante, optou-se por testar a preparação do aerogel com razão solvente/precursor de 15, sintetizando a amostra A\_95M5D\_C\_S15. Concluiu-se que apesar de esta apresentar uma densidade um pouco mais elevada ( $80,8 \pm 1,5$  kg/m<sup>3</sup>), deu origem a um monólito e a quantidade de líquido sobrenadante foi quase inexistente.

Para verificar até quanto se poderia aumentar a percentagem do co-precursor DMDMS, resolveu-se aumentar esta para 10%, mantendo a razão solvente/precursor em 15 (amostra A\_90M10D\_C\_S15). Contudo, fazendo uma comparação entre a amostra A\_95M5D\_C\_S15 e a amostra A\_90M10D\_C\_S15, observa-se que a última apresentou maior presença de sobrenadante e uma massa volúmica *bulk* com maior variabilidade ( $83,9 \pm 12,1$ ). Estes fatos permitiram concluir que o aerogel A\_95M5D\_C\_S15 é o mais promissor para este sistema precursor.

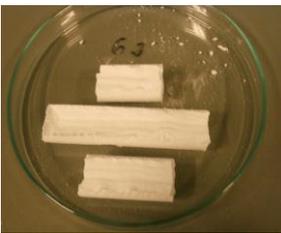
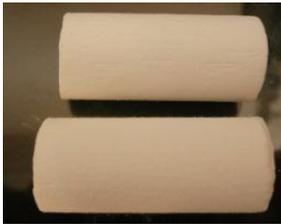
Relativamente à síntese sem surfactante (A\_95M5D\_S15), comparando-a com a amostra obtida com surfactante (A\_95M5D\_C\_S15), verificou-se que apresenta quantidade de sobrenadante mais relevante, maior massa volúmica *bulk* ( $88,4 \pm 11,0$ ) e menor flexibilidade. Para finalizar, fazendo uma comparação de todas as amostras sintetizadas com a amostra sem DMDMS (A\_100M\_C\_S20) verificou-se que à exceção do aerogel A\_95M5D\_C\_S20, todas exibiram massa volúmica *bulk* ligeiramente maior.

Na tabela 12 apresentam-se os xerogéis/aerogéis obtidos com o sistema MTMS/DMDMS, as respetivas massas volúmicas *bulk*, monoliticidade e quantidade sobrenadante presente na gelificação.

Tabela 12 - Aspeto típico dos xerogéis/aerogéis obtidos com o sistema MTMS/DMDMS, respetivas massas de *bulk*, monoliticidade e existência de sobrenadante no gel.

Referência	Fotografia	Massa volúmica <i>bulk</i> (kg/m <sup>3</sup> )	Monólito	Sobrenadante após gelificação
X_90M10D_C_S25		-	×	Muito

Tabela 12 - Aspeto típico dos xerogéis/aerogéis obtidos com o sistema MTMS/DMDMS, respetivas massas de *bulk*, monoliticidade e existência de sobrenadante no gel (continuação).

X_95M5D_C_S25		-	×	Muito
A_95M5D_C_S25		77,2	✓	Muito
A_95M5D_C_S20		$69,1 \pm 9,7^a$	✓	Muito
A_95M5D_C_S15		$80,8 \pm 1,52^b$	✓	Reduzida (quase inexistente)
A_90M10D_C_S15		$83,9 \pm 12,1^b$	✓	Pouco
A_95M5D_S15		$88,4 \pm 11,0^b$	✓	Pouco
A_100M_C_S20		70,5	✓	Nenhum

<sup>a</sup> Cálculo do erro com intervalo de confiança 95%, com base nas 3 réplicas realizadas.

<sup>b</sup> Cálculo do erro com intervalo de confiança 95%, com base nas 2 réplicas realizadas.

Na seção seguinte será feita uma análise dos resultados de caracterização química e termo - mecânica das amostras identificadas ao longo desta seção como sendo as mais promissoras. São elas, X\_100M\_S25\_Rev\_4, X\_100M\_S25\_Rev\_8, X\_100M\_S25\_Rev\_12, A\_75M25H\_C\_S20, A\_95M5D\_C\_S15 e A\_95M5D\_S15. Far-se-á também sempre a comparação com amostras de referência apenas com MTMS.

## 6.2 Caracterização por FTIR das amostras mais promissoras

A análise FTIR permite identificar e localizar as vibrações de estiramento e alongação características de cada grupo funcional presente nos materiais sintetizados. No anexo A encontra-se uma tabela referente aos materiais obtidos em cada sistema estudado, com as bandas vibracionais identificadas no IV e as ligações e grupos funcionais a que correspondem.

### 6.2.1 Xerogéis revestidos com PDMS

Na figura 17 representam-se os espectros de FTIR característicos do xerogel antes de ser revestido (X\_100M\_S25), do PDMS, e dos dois xerogéis selecionados revestidos com PDMS (X\_100M\_S25\_Rev\_4 e X\_100M\_S25\_Rev\_12). Relativamente aos materiais revestidos são ainda apresentados os espectros representativos do seu interior e da superfície.

Observando a figura 17 e comparando o interior das amostras revestidas com diferentes concentrações de PDMS com a amostra X\_100M\_S25, verifica-se um elevado grau de semelhança entre todos os espectros. Este resultado já era esperado, pois na fase de imersão deve ser residual a quantidade de PDMS que penetra nos poros da região interior da amostra. Em todas estas amostras é evidente a presença da estrutura de sílica (Si-O-Si), modificada com grupos CH<sub>3</sub> (presença de ligações Si-C e  $\delta_s$  C-H). A presença de grupos OH é mais notória na amostra X\_100M\_S25 do que no interior das amostras revestidas com PDMS, mostrando que o revestimento também pode servir de barreira à adsorção de água pelos grupos OH terminais da sílica.

Passando agora à análise e comparação dos espectros da superfície das amostras revestidas com diferentes concentrações de PDMS em relação ao espectro do PDMS e da amostra X\_100M\_S25, observa-se que a superfície das amostras revestidas conduz a espectros muito semelhantes ao do PDMS, comprovando a presença de PDMS na superfície dos xerogéis revestidos.

De notar que o PDMS possui as bandas de vibração das ligações siloxano (Si-O-Si) e da modificação com CH<sub>3</sub> (ligações Si-C e C-H) mais evidenciadas em relação à amostra X\_100M\_S25, bem como uma assimetria mais evidente nas duas bandas de estiramento assimétrico no modos LO e TO (ver anexo A).

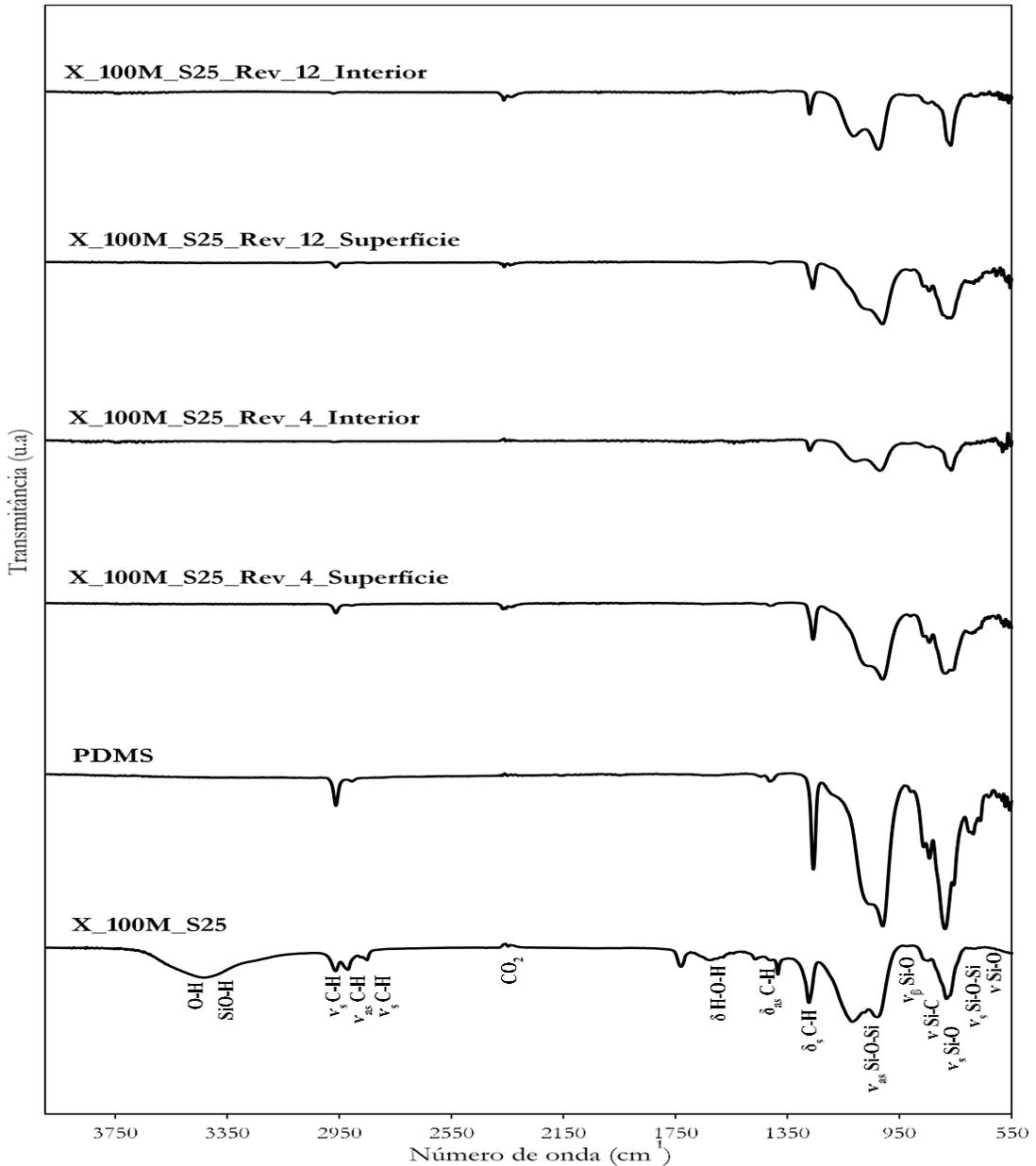


Figura 17- Espectros de FTIR referentes às amostras X\_100M\_S25, PDMS, X\_100M\_Rev\_4 (superfície e interior da amostra) e X\_100M\_Rev\_12 (superfície e interior da amostra).

$\nu$  (vibração de estiramento),  $\nu_s$  (vibração de estiramento simétrica),  $\nu_{as}$  (vibração de estiramento assimétrica),  $\delta$  (vibração de deformação),  $\delta_{as}$  (vibração de deformação assimétrica),  $\delta_s$  (vibração de deformação simétrica), LO (*longitudinal optical*), TO (*transversal optical*),  $\nu_\beta$  (vibração de estiramento no plano).

Numa análise mais detalhada de todos os espectros, observa-se que estes apresentam a vibração de estiramento simétrica característica das ligações C-H dos grupos CH<sub>3</sub> no intervalo 2963-2971 cm<sup>-1</sup>, enquanto a vibração assimétrica correspondente, em 2869-2873 cm<sup>-1</sup> apenas é visível nas amostras

X\_100M\_S25 e X\_100M\_S25\_Rev\_12\_Interior. De notar que os espectros foram recolhidos em ATR devido à limitação de moagem do PDMS (elastómero), o que resulta em espectros menos definidos do que se se usasse o modo KBr. Isso pode ser a justificação para o desaparecimento de alguns picos menores nesta zona.

No intervalo 1629-1654  $\text{cm}^{-1}$ , observam-se as ligações de deformação das ligações H-O-H para todas as amostras.

As vibrações de deformação assimétrica e simétrica, características das ligações C-H nos grupos Si-R também se encontram em todas as amostras nos intervalos 1411-1417  $\text{cm}^{-1}$  e 1257 a 1274  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente.

Quanto às vibrações de estiramento assimétricas características das ligações Si-O-Si nos modos LO e TO, estas são claramente visíveis nos intervalos 1110-1119  $\text{cm}^{-1}$  e 1010-1030  $\text{cm}^{-1}$  respetivamente.

Todas as restantes vibrações nomeadamente, as correspondentes ao estiramento no plano  $\nu_{\beta}$  Si-O (908-923  $\text{cm}^{-1}$ ), ao estiramento da ligação Si-C dos grupos Si-R (843-863  $\text{cm}^{-1}$ ), ao estiramento simétrico da ligação Si-O (765-787  $\text{cm}^{-1}$ ), ao estiramento da ligação Si-O-Si (684-699  $\text{cm}^{-1}$ ) e os defeitos (523-560  $\text{cm}^{-1}$ ), se encontram em todas as amostras.

### 6.2.2 Aerogéis obtidos com o sistema precursor MTMS/HTPDMS

O objetivo nesta secção será analisar o espectro da melhor amostra sintetizada com o sistema precursor MTMS/HTPDMS (A\_75M25H\_C\_S20), comparando a sua estrutura química com a da amostra de referência, sem HTPDMS (A\_100M\_C\_S20). Os espectros destas duas amostras encontram-se na figura 18.

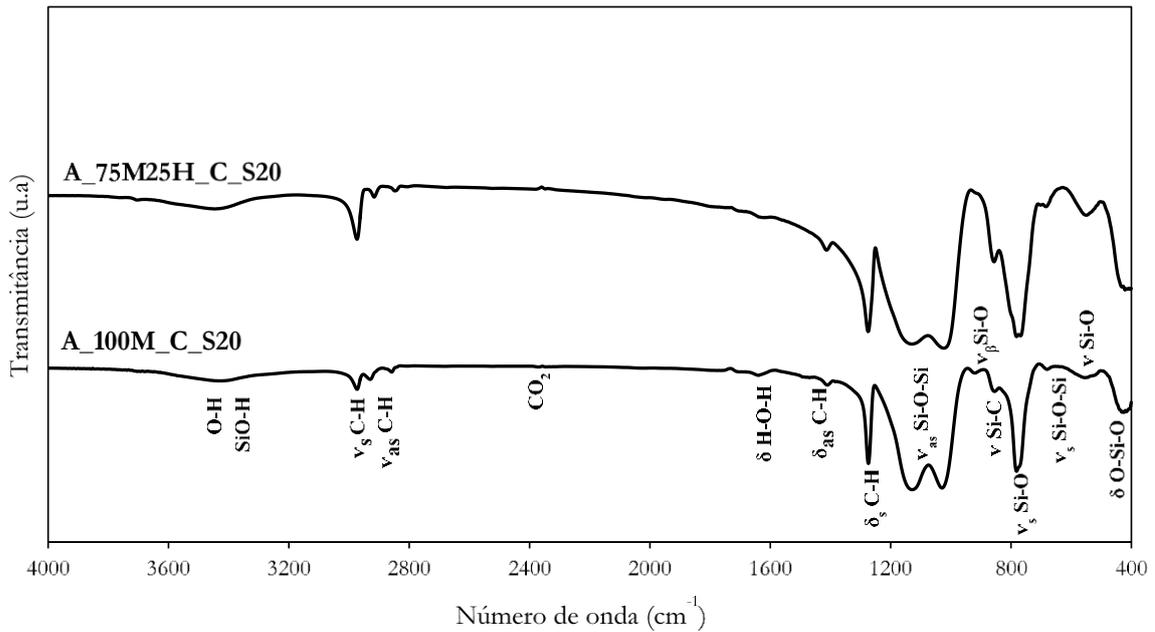


Figura 18 - Espectros de FTIR referentes às amostras A\_100M\_C\_S20 e A\_75M25H\_C\_S20.

$\nu$  (vibração de estiramento),  $\nu_s$  (vibração de estiramento simétrica),  $\nu_{as}$  (vibração de estiramento assimétrica),  $\delta$  (vibração de deformação),  $\delta_{as}$  (vibração de deformação assimétrica),  $\delta_s$  (vibração de deformação simétrica), LO (*longitudinal optical*), TO (*transversal optical*),  $\nu_\beta$  (vibração de estiramento no plano).

Observando os dois espectros, verifica-se que são praticamente iguais, possuindo os mesmos tipos de bandas de vibração e oscilando apenas na intensidade de algumas delas.

A vibração característica dos grupos O-H e SiO-H é observada na banda próxima dos 3424-3446  $\text{cm}^{-1}$ , possuindo intensidade muito reduzida. Próximo dos 1600  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se a correspondente vibração de deformação da ligação O-H.

As bandas de vibração de estiramento simétricas e assimétricas resultantes da presença dos grupos metilo encontram-se entre 2800 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , com maior intensidade na amostra A\_75M25H\_C\_S20, como seria de esperar.

As vibrações de deformação assimétrica, perto dos 1410  $\text{cm}^{-1}$ , e a simétrica, em 1270  $\text{cm}^{-1}$ , características da ligação C-H nos grupos Si-R, também são visíveis nos dois espectros, sendo a assimétrica mais intensa na amostra com HTPDMS.

As bandas entre 1020 e 1129  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de estiramento assimétricas das ligações siloxano, enquanto a simétrica correspondente se encontra em 670-690  $\text{cm}^{-1}$ . Para finalizar, as vibrações de estiramento características das ligações Si-C do grupo Si-R é também observada entre os 854-856  $\text{cm}^{-1}$ , comprovando a existência de uma rede de sílica modificada com grupos  $\text{CH}_3$ . Esta banda é mais intensa na amostra A\_75M25H\_C\_S20, como seria de esperar.

### 6.2.3 Aerogéis obtidos com o sistema precursor MTMS/DMDMS

Pretende-se aqui analisar os espectros das amostras sintetizadas com o sistema precursor MTMS/DMDMS, com e sem surfactante, comparando-os com os das amostras sem DMDMS, com e sem surfactante (A\_100M\_C\_S20 e X\_100M\_S25), de forma a averiguar sobre as modificações químicas introduzidas pelo DMDMS. Os espectros correspondentes às amostras citadas apresentam-se na figura 19.

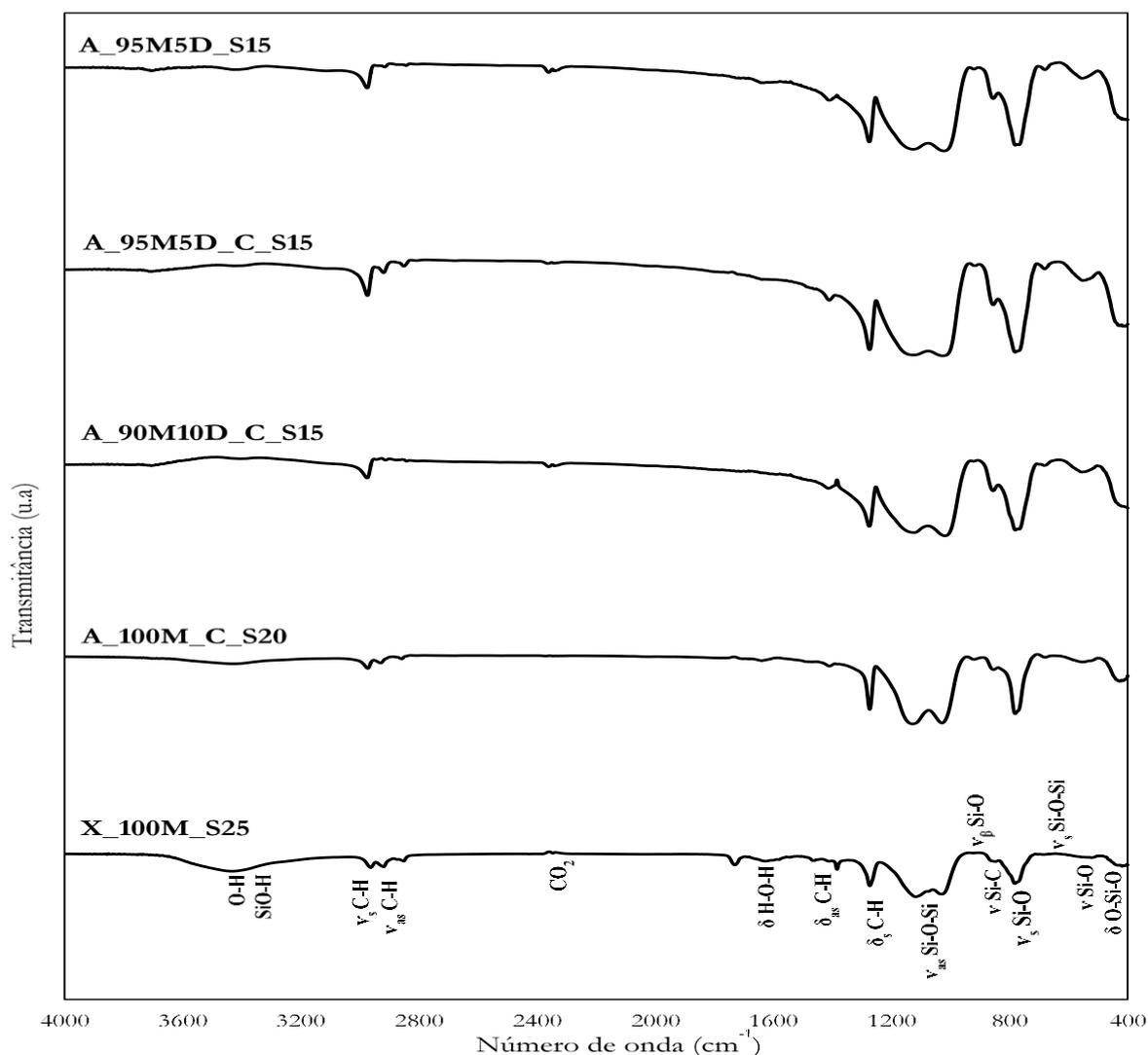


Figura 19 - Espectros de FTIR referentes às amostras obtidas com o sistema precursor MTMS/DMDMS com e sem surfactante, (A\_90M10D\_C\_S15, A\_95M5D\_C\_S15 e A\_95M5D\_S15) e comparação com as amostras sem DMDMS com e sem surfactante (A\_100M\_C\_S20 e X\_100M\_S25).

$\nu$  (vibração de estiramento),  $\nu_s$  (vibração de estiramento simétrica),  $\nu_{as}$  (vibração de estiramento assimétrica),  $\delta$  (vibração de deformação),  $\delta_{as}$  (vibração de deformação assimétrica),  $\delta_s$  (vibração de deformação simétrica), LO (*longitudinal optical*), TO (*transversal optical*),  $\nu_\beta$  (vibração de estiramento no plano).

Observando a figura 19, verifica-se à primeira vista que praticamente todos os espectros representados possuem o mesmo perfil, variando apenas a intensidade dos picos para algumas vibrações.

Observa-se que a amostra X\_100M\_S25 possui uma banda mais acentuada devido à ligação OH e SiO-H, próximo dos  $3433\text{ cm}^{-1}$ , quando comparado com as restantes amostras. Este facto pode ser explicado possivelmente pela condensação mais incompleta, quando o sistema possui uma maior razão solvente/precursor (de notar que esta razão é um pouco superior nesta amostra). A banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de deformação da ligação O-H é também mais intensa na amostra X\_100M\_S25, em concordância com o que se acabou de referir.

As vibrações de estiramento simétricas e assimétricas das ligações C-H são notórias no intervalo  $2800$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ , comprovando a presença de grupos metilo na interface.

As amostras com DMDMS apresentam o pico  $\nu_s$  C-H (o mais relevante neste grupo de picos) mais intenso, quando comparado com as amostras sem DMDMS. Isto seria de esperar, tendo em conta o aumento do número de grupos  $\text{CH}_3$  na estrutura devido à introdução do DMDMS.

A ligação C-H dos grupos Si-R pode também ver-se em  $1410\text{ cm}^{-1}$ , no pico correspondente à vibração de deformação assimétrica desta ligação, enquanto a vibração simétrica correspondente se encontra aproximadamente nos  $1270\text{ cm}^{-1}$ . É aqui também evidente que as amostras com DMDMS apresentam maior intensidade destes picos.

As bandas entre  $1020$  e  $1124\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de estiramento assimétricas das ligações siloxano, enquanto a simétrica análoga se encontra perto dos  $680\text{ cm}^{-1}$ . Para finalizar, as vibrações de estiramento características das ligações Si-C do grupo Si-R é também evidenciada nos  $855\text{ cm}^{-1}$ , comprovando a existência de uma rede de sílica modificada com grupos  $\text{CH}_3$ . Esta banda é mais intensa nas amostras A\_90M10D\_C\_S15, A\_95M5D\_S15 e A\_95M5D\_S15, como seria de esperar.

### 6.3 Hidrofobicidade das amostras seleccionadas

Na tabela 13 são apresentados os resultados do ângulo de contacto obtidos para as amostras sintetizadas. Em cada amostra foram realizadas oito medições, apresentando-se o erro definido pelo intervalo de confiança a 95%.

Tabela 13 - Ângulos de contacto obtidos nas diferentes amostras selecionadas

Amostra	Ângulo de contacto (°)
X_100M_S25	145,2 ± 6,7
X_100M_S25_Rev_4	141,8 ± 12,5
X_100M_S25_Rev_8	138,7 ± 5,8
X_100M_S25_Rev_12	131,4 ± 11,8
A_100M_C_S20	149, 2 ± 8,0
A_75M25H_C_S20	142,8 ± 8,7
A_95M5D_C_S15	149,4 ± 5,1
A_95M5D_S15	134,6 ± 10,7

Verifica-se que todas as amostras possuem elevada hidrofobicidade (130° - 150°). Esta resulta dos grupos funcionais metilo presentes nos precursores utilizados. Estes grupos conseguem exercer uma atividade mais forte do que os grupos hidroxilo, diminuindo a capacidade de adsorção de humidade e conseqüentemente a molhabilidade da amostra. Esta característica torna as amostras estáveis quando expostas a humidade, aumentando drasticamente o seu tempo de vida quando em comparação com géis hidrolíticos.

Na análise FTIR já se tinham identificados as ligações características dos grupos Si-R e C-H, o que está de acordo com estes resultados de ângulos de contacto.

Os ângulos de contacto medidos nas amostras com revestimento mostram uma tendência para diminuir à medida que se diminui a quantidade de PDMS. Sendo o PDMS altamente hidrofóbico, esta diminuição já seria de esperar. Contudo todas as amostras revestidas possuem ângulo de contacto menor do que a amostra não revestida (de referência), o que se pode também dever a uma alteração da textura da superfície da amostra.

A amostra A\_75M25H\_C\_S20 possui menor ângulo de contacto do que a amostra A\_100M\_C\_S20, possivelmente introduzida pela presença do co-precursor HTPDMS, o que leva a impedimento estérico durante a gelificação, conduzindo a uma policondensação mais incompleta (maior número de grupos hidroxilo na rede). A amostra \_95M5D\_C\_S15 possui hidrofobicidade muito próxima da amostra homóloga A\_100M\_C\_S20. Contudo a ausência de surfactante parece fazer baixar o ângulo de contacto (amostra A\_95M5D\_S15).

## 6.4 Observação da microestrutura das amostras - SEM

A utilização da microscopia eletrônica de varrimento permitiu estudar a morfologia das partículas constituintes da rede dos aerogéis.

### 6.4.1 Xerogéis revestidos com PDMS

Analisa-se aqui as estruturas internas e as superfícies dos xerogéis revestidos com PDMS, nomeadamente as amostras X\_100M\_S25\_Rev\_4 e X\_100M\_S25\_Rev\_12 (figura 20), onde foi feito um corte transversal da amostra para a observar.

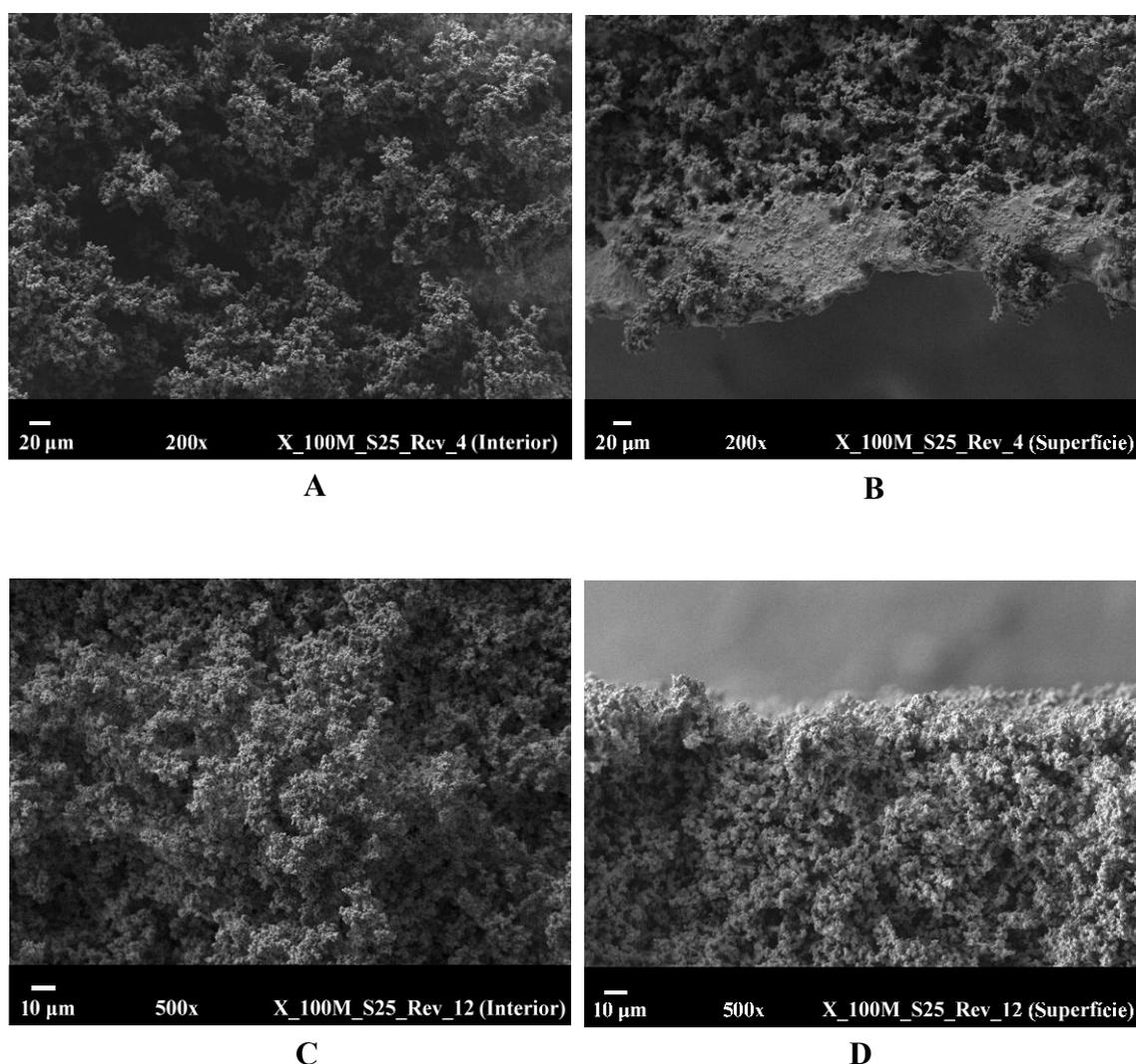


Figura 20 - Micrografias dos xerogéis revestidos com PDMS: (A) interior da amostra X\_100M\_S25\_Rev\_4, (B) interface PDMS/xerogel na amostra X\_100M\_S25\_Rev\_4, (C) interior da amostra X\_100M\_S25\_Rev\_12 e (D) interface PDMS/xerogel na amostra X\_100M\_S25\_Rev\_12.

Na imagem A da figura 20 é possível verificar que a estrutura tridimensional do interior da amostra é bastante coesa e com unidades estruturais muito pequenas, característica dos xerogéis derivados de MTMS. Esta evidência permite concluir que o PDMS não penetrou através dos poros até ao interior do xerogel. A micrografia B, por seu lado, representa a superfície do xerogel. Pela análise dessa imagem, é observável que ocorreu adesão de uma camada de PDMS à superfície do xerogel e que uma quantidade de PDMS migra através dos poros próximos em direção ao centro do xerogel.

As micrografias C e D, com ampliação de 500x, são referentes à amostra X\_100M\_S25\_Rev\_12. A imagem C representa o interior do xerogel e é muito similar à imagem A, indicando também que no interior da amostra não existe PDMS. A micrografia D, que mostra a superfície do xerogel, não evidencia o mesmo nível de incorporação de PDMS do que a amostra X\_100M\_S25\_Res\_4. Poder-se até dizer que o filme formado não consegue ser observado com facilidade com esta ampliação. Este aspeto pode ser positivo, porque o que se pretende é realmente a formação de uma fina camada de PDMS à superfície do xerogel. No entanto, pode também indicar uma fraca adesão do filme às partículas do xerogel. A figura 21 evidencia com maior ampliação a interface xerogel/PDMS.

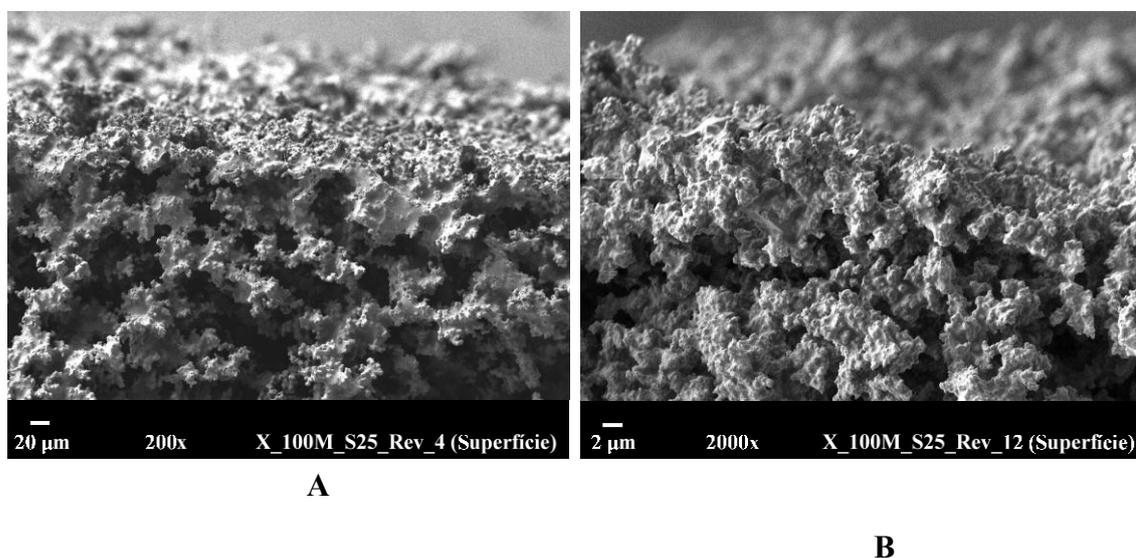


Figura 21 - Interface do xerogel revestido com PDMS: (A) amostra X\_100M\_S25\_Rev\_4, com ampliação de 200x e (B) amostra X\_100M\_S25\_Rev\_12, com ampliação de 2000x.

Na imagem A da figura 21 referente à amostra X\_100M\_S25\_Rev\_4 com ampliação de 200x é evidente que o PDMS envolve as partículas de MTMS, formando uma espécie de “enchimento” entre as partículas, evitando que se partam pelos pescoços e consequentemente libertem pó. Já na

imagem B, amostra X\_100M\_S25\_Rev\_12 com ampliação de 2000x, é possível visualizar com mais pormenor a interface apresentada na imagem D da figura 20.

Observa-se que o PDMS não consegue estabelecer ligações com as partículas mais interiores, ficando apenas numa fina espessura junto à superfície externa. Tendo esta amostra as mesmas características da rede de sílica do que a amostra utilizada com menor diluição de PDMS, (isto é semelhante número de poros e portanto a mesma probabilidade de penetração), a menor concentração de PDMS utilizada neste caso pode não ser suficiente para formar ligação entre a rede e o PDMS, podendo até causar descolamento do revestimento (ver ao detalhe a micrografia B da amostra X\_100M\_S25\_Rev\_12).

#### 6.4.2 Aerogéis obtidos com o sistema precursor MTMS/HTPDMS

Na figura 22 são apresentadas micrografias de amostras sintetizadas com sistema MTMS/HTPDMS (A\_75M25H\_C\_S20) e com apenas MTMS (A\_100M\_C\_S20). O objetivo será compará-las e analisar a diferença que o HTPDMS provoca na microestrutura do aerogel relativamente à formulação de referência.

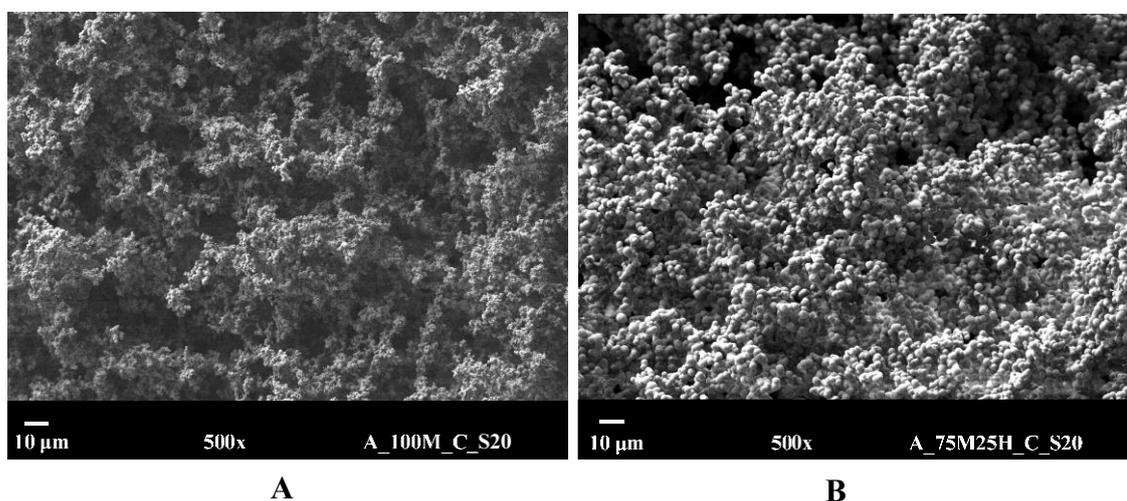


Figura 22 - Micrografias das amostras sem e com HTPDMS: (A) A\_100M\_C\_S20 e (B) A\_75M25H\_C\_S20, com ampliação de 500x; (C) A\_100M\_C\_S20 e (D) A\_75M25H\_C\_S20, com ampliação de 5000x.

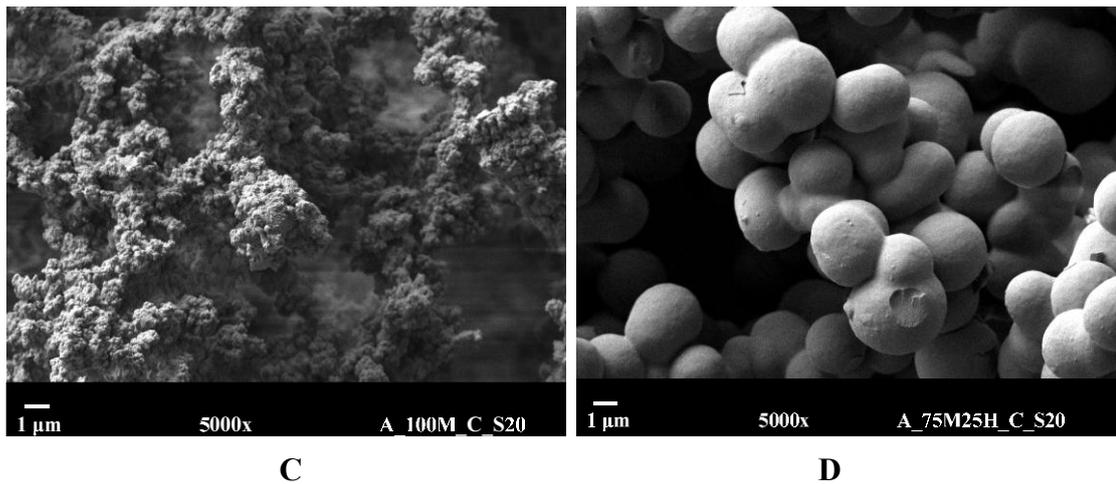


Figura 22 - Micrografias das amostras sem e com HTPDMS: (A) A\_100M\_C\_S20 e (B) A\_75M25H\_C\_S20, com ampliação de 500x; (C) A\_100M\_C\_S20 e (D) A\_75M25H\_C\_S20, com ampliação de 5000x (continuação).

Observando as imagens A e B da figura 22 é evidente a discrepância que estas exibem em termos de reticulação e tamanho das partículas secundárias de sílica (esféricas). A amostra A\_100M\_C\_S20 (imagem A) apresenta uma estrutura muito rendilhada e difusa, enquanto a amostra A\_75M25H\_C\_S20 (imagem B) possui uma rede formada por partículas esféricas mais definidas. Nas micrografias C e D esta observação torna-se mais evidente, com o aumento da ampliação para 5000x. Na imagem D, a amostra A\_75M25H\_C\_S20, observa-se que as partículas esféricas se encontram ligadas por pescoços e possuem diâmetro de aproximadamente 2-3  $\mu\text{m}$ . A dimensão destas partículas proporciona uma maior coesão e unificação da rede e, conseqüentemente, uma menor libertação de pó, uma vez que as unidades estruturais dos limites da rede têm menor tendência para se separarem do que os pequenos flocos visíveis na micrografia C.

#### 6.4.3 Aerogéis obtidos com o sistema precursor MTMS/DMDMS

A figura 23 mostra a estrutura interna dos aerogéis formados a partir do sistema MTMS/DMDMS e de apenas MTMS – amostras A\_100M\_C\_S20 e A\_95M5D\_C\_S15.

Posteriormente, na figura 24, observa-se também o efeito da presença de surfactante na estrutura dos aerogéis com DMDMS – amostras A\_95M5D\_C\_S15 e A\_95M5D\_S15.

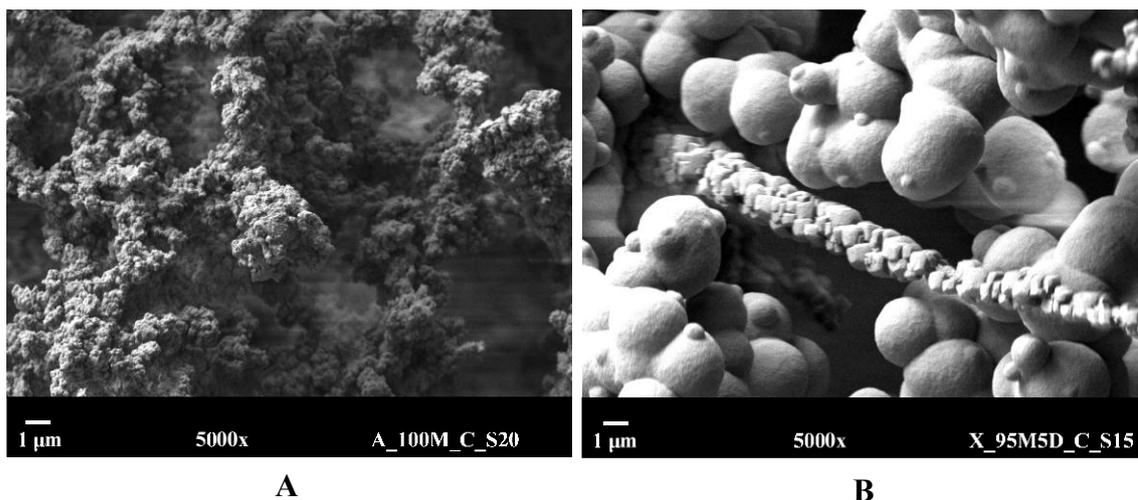


Figura 23 - Micrografias das amostras sem e com DMDMS: (A) A\_100M\_C\_S20 e (B) A\_95M5D\_C\_S15.

Analisando a figura 23, pode-se verificar que as amostras com e sem DMDMS apresentam estruturas bastante diferentes. A amostra A\_100M\_S20, como já referido, apresenta uma estrutura rendilhada, constituída por partículas esféricas de pequenas dimensões. Já a amostra A\_95M5D\_C\_S15 apresenta uma estrutura mista, formada por partículas esféricas com diâmetro entre 2-4  $\mu\text{m}$  e pequenas “pontes” conectadas a estas partículas, em menor quantidade, originadas pela presença de 5% DMDMS no sistema precursor. Estas “pontes” são constituídas por partículas não esféricas (irregulares). Assim, a presença de DMDMS parece tornar mais lenta a reação de policondensação, o que resulta em unidades estruturais maiores, mas também parece alterar a estrutura das partículas secundárias em alguns pontos em que possivelmente o DMDMS se encontra em maior quantidade. Isto demonstra alguma separação dos precursores por terem estruturas de crescimento da rede tridimensional diferentes.

Na figura 24 compararam-se as estruturas em “ponte” observadas anteriormente, agora com maior ampliação, para amostras com e sem surfactante (amostras A\_95M5D\_C\_S15 e A\_95M5D\_S15, respetivamente).

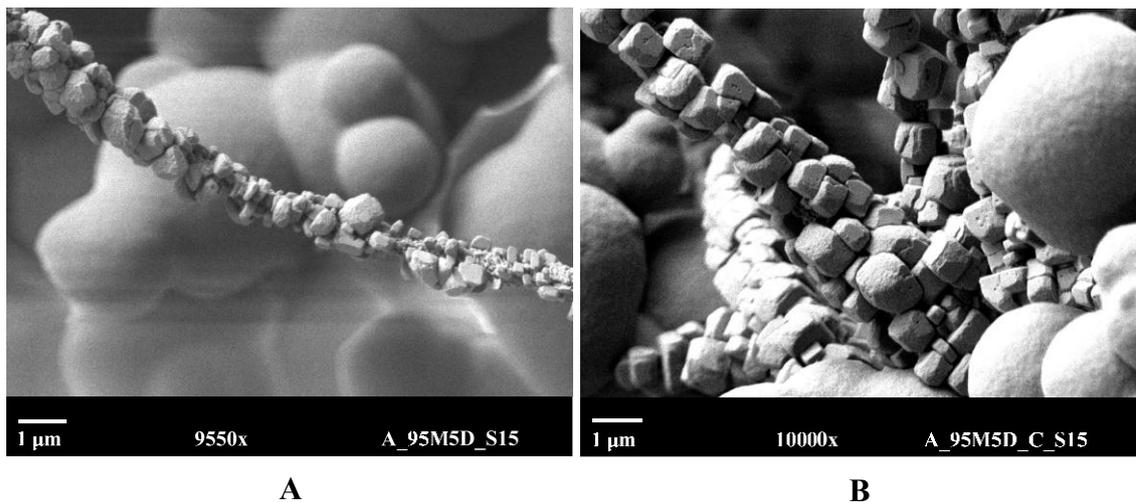


Figura 24 - Micrografias das amostras com DMDMS, sem e com surfactante: (A) A\_95M5D\_S15 e (B) A\_95M5D\_C\_S15.

Verifica-se que existe diferenciação no grau de crescimento das partículas que possuem dimensões irregulares com forma aproximadamente cúbica.

A micrografia A, que mostra a amostra sem surfactante, evidencia uma “ponte” formada por partículas de menores dimensões e mais irregulares quando comparada com a amostra que possuiu surfactante (micrografia B). Nesta última pode-se observar que as partículas possuem forma aproximadamente cúbica ou paralelepípedica, estando estas ligadas entre si pelas faces e tendo também ligação bem visível às partículas esféricas. Estas unidades paralelepípedicas indicam a formação de sílica semelhante às estruturas poliédricas oligoméricas de silsesquioxanos (Cordes *et al.*, 2010).

No sistema em estudo, a presença de um dialcoxissilano em conjunto com um trialcoxissilano pode ter favorecido este tipo de estruturas, sendo que o surfactante parece ter tido também um papel relevante no crescimento e regularidade da mesma.

## 6.5 Condutividade térmica dos xerogéis/aerogéis selecionados

A condutividade térmica é uma grandeza que quantifica a capacidade que o material tem de conduzir calor. Esta propriedade encontra-se diretamente relacionada com a porosidade e quanto maior esta for, menor será a condutividade térmica.

Na tabela 14 encontram-se indicados os valores obtidos para as várias amostras, com o erro definido pelo intervalo de confiança a 95%.

Tabela 14 - Resultados obtidos para a condutividade térmica dos xerogéis/aerogéis sintetizados.

Amostra	Condutividade térmica ( $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ )
X_100M_S25	$0,042 \pm 0,001^a$
X_100M_S25_Rev_4	$0,053 \pm 0,003^b$
X_100M_S25_Rev_8	$0,050 \pm 0,003^b$
X_100M_S25_Rev_12	$0,047 \pm 0,002^c$
A_100M_C_S20	0,045
A_75M25H_C_S20	$0,039 \pm 0,001^d$
A_95M5D_C_S15	$0,043 \pm 0,006^d$
A_95M5D_S15	$0,044 \pm 0,005^d$

<sup>a</sup> Erro calculado com intervalo de confiança a 95%, tendo em consideração 4 réplicas.

<sup>b</sup> Erro calculado com intervalo de confiança a 95%, tendo em consideração 8 réplicas.

<sup>c</sup> Erro calculado com intervalo de confiança a 95%, tendo em consideração 6 réplicas.

<sup>d</sup> Erro calculado com intervalo de confiança a 95%, tendo em consideração 2 réplicas.

Analisando os resultados obtidos e apresentados na tabela 14, verifica-se que a amostra revestida com maior concentração de PDMS (X\_100M\_S25\_Rev\_4) possui uma maior condutividade térmica. Este facto era previsível, pois o PDMS possui condutividade térmica mais elevada ( $0,18\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$ , Schneider *et al.*, 2008), do que o xerogel. Isto está também em concordância com a maior massa volúmica *bulk* destas amostras quando o PDMS se encontra mais concentrado. Seguindo o mesmo raciocínio, à medida que a quantidade de PDMS diminui no revestimento, mais a condutividade térmica se aproxima do valor característico dos xerogéis de MTMS, facto verificado na tabela.

No que diz respeito à amostra A\_75M25H\_C\_S20 esta é sem dúvida a mais porosa ( $61,8 \pm 20,6\ kg/m^3$ ) de todas, e apresenta então a menor condutividade térmica.

Com a utilização do co-precursor DMDMS, as amostras independentemente de sintetizadas na presença ou ausência de surfactante, apresentam semelhante capacidade condutora. Quando comparadas com as amostras X\_100M\_S25 e A\_100M\_C\_S20, o desempenho para isolamento térmico é semelhante.

## 6.6 Propriedades mecânicas dos materiais selecionados

Foram realizados testes de compressão uniaxial às amostras já identificadas anteriormente como as mais promissoras, com o objetivo de avaliar o seu comportamento mecânico perante a aplicação de uma força compressiva. As curvas de tensão – deformação obtidas encontram-se nas figuras 25 e 26.

A análise do módulo de *Young*, permite averiguar-se qual o nível de flexibilidade que os materiais possuem. Quanto maior o módulo de *Young*, mais rígido é o material, e o caso contrário indica maior flexibilidade. Este módulo foi obtido a partir de uma regressão linear com os pontos respeitantes à zona elástica da curva (início da curva), rejeitando uma massa de 5 g correspondente ao ajuste da máquina no início do teste (ver Anexo B).

A tensão de rutura e deformação até à rutura são mais duas propriedades que resultaram das curvas obtidas no teste de compressão. A tensão de rutura indica qual o limite da resistência à compressão suportada pelo material em análise. Já a deformação até à fratura permite também inferir sobre a flexibilidade do material.

### 6.6.1 Xerogéis revestidos com PDMS

Na figura 25 são apresentados os diagramas de tensão-deformação obtidos para as amostras revestidas e a amostra sem revestimento.

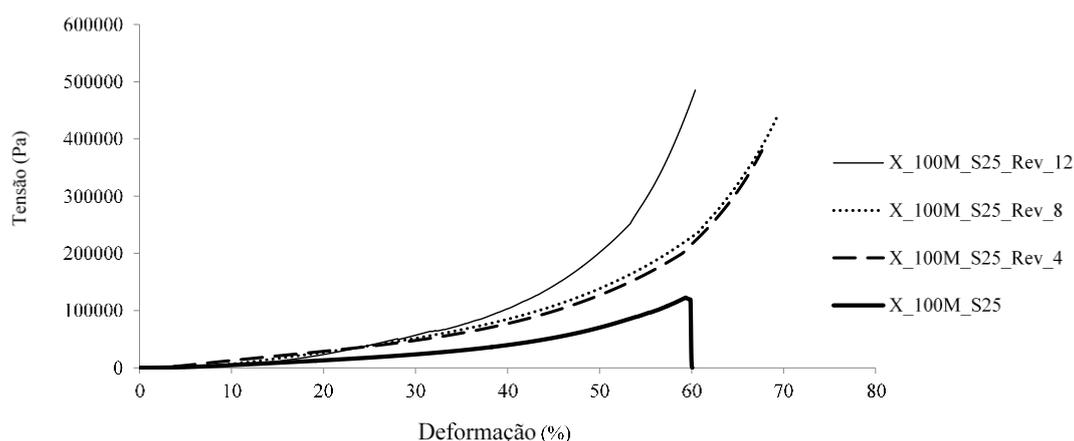


Figura 25 - Diagramas tensão - deformação das amostras revestidas X\_100M\_S25\_Rev\_4, X\_100M\_S25\_Rev\_8 e X\_100M\_S25\_Rev\_12, e sem revestimento (X\_100M\_S25).

Analisando a figura 25, verifica-se que todas as amostras revestidas possuem perfil de crescimento exponencial característico dos diagramas de tensão - deformação de elastómeros. No caso da amostra X\_100M\_S25 sofreu rutura clara, o que não é evidente nas amostras revestidas.

Na tabela 15 são apresentados os parâmetros resultantes do teste para cada amostra, nomeadamente o módulo de *Young*, tensão de rutura e deformação até à fratura.

Tabela 15- Propriedades mecânicas sem e com revestimento com PDMS.

<b>Amostra</b>	<b>Módulo de <i>Young</i> (kPa)</b>	<b>Tensão de rutura (kPa)</b>	<b>Deformação até à fratura (%)</b>
X_100M_S25	27,1	123	60,1
X_100M_S25_Rev_4	114,8	-	-
X_100M_S25_Rev_8	53,6	-	-
X_100M_S25_Rev_12	33,0	485	60,4

A amostra X\_100M\_S25 apresenta um módulo de 27,1 kPa, e fazendo uma comparação com as restantes amostras presentes na tabela, verifica-se que todas as amostras revestidas possuem menor flexibilidade. Também se verifica que à medida que a diluição do PDMS baixa menor é o ângulo de *Young* obtido, chegando a um módulo de 33,0° para a amostra mais diluída (X\_100M\_S25\_Rev\_12). Esta possui então maior flexibilidade devido a uma menor extensão da reticulação do PDMS.

As amostras X\_100M\_S25\_Rev\_8 e X\_100M\_S25\_Rev\_12 apresentam módulos diferentes, mostrando que maior diluição do PDMS resulta numa melhoria desta propriedade.

Na tabela não se encontram os valores da tensão de rutura e de deformação à fratura das amostras X\_100M\_S25\_Rev\_4 e X\_100M\_S25\_Rev\_8, porque estas não sofreram rutura com carga máxima do equipamento.

No que diz respeito à amostra X\_100M\_S25\_Rev\_12 comparativamente à amostra X\_100M\_S25, a primeira apresenta uma resistência aproximadamente quatro vezes superior, o que era espectável, uma vez que ela se encontra revestida com o elastómero que lhe proporciona grande reforço. No que diz respeito à deformação até à rutura, ambas as amostras apresentam valores muito próximos, atingindo cerca de 60% de deformação.

### 6.6.2 Aerogéis obtidos com os sistemas precursores MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS

Na figura 26 encontra-se representado o diagrama tensão-deformação resultante do teste de compressão uniaxial das amostras A\_100M\_C\_S20, A\_95M5D\_C\_S15, A\_95M5D\_S15 e A\_75M25H\_C\_S20.

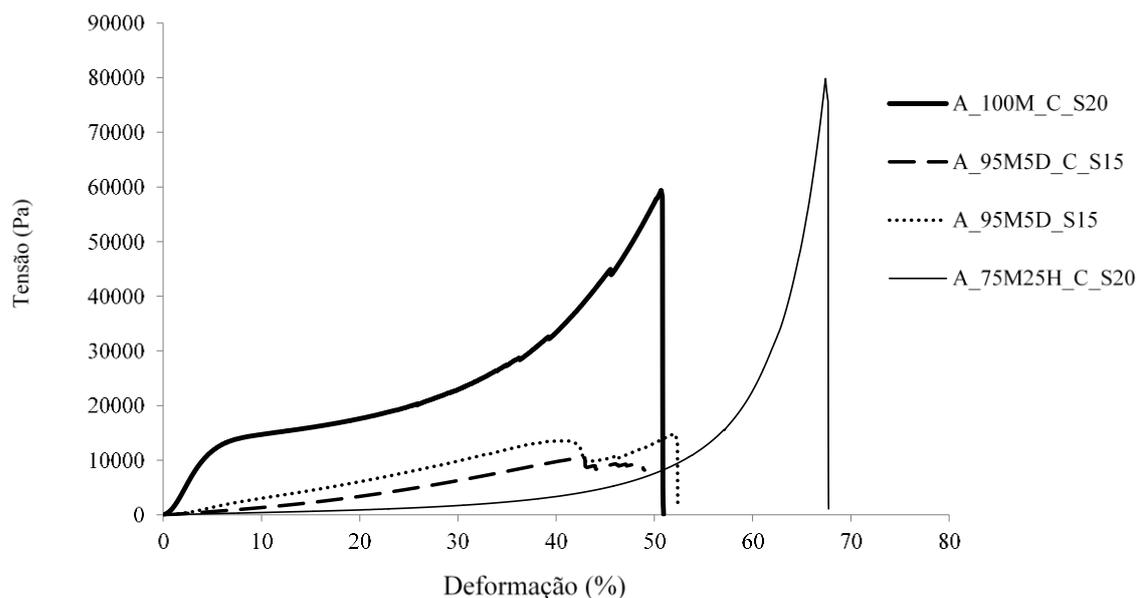


Figura 26 - Diagramas de tensão-deformação das amostras com e sem os co-precursores HTPDMS e DMDMS (com ou sem surfactante).

Como se pode verificar na figura 26, as amostras dão origem a perfis diferentes, o que leva a concluir que possuem comportamentos mecânicos distintos.

Na tabela 16 são apresentados as propriedades mecânicas resultantes deste teste, designadamente o módulo de *Young*, tensão de rutura e deformação até à fratura, das amostras referentes aos sistemas MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS e a amostra de referência com surfactante (A\_100M\_C\_S20).

Tabela 16 – Propriedades mecânicas das amostras com os co-precusores HTPDMS e DMDMS. Comparação com a amostra derivada apenas de MTMS.

<b>Amostra</b>	<b>Módulo de <i>Young</i> (kPa)</b>	<b>Tensão de rutura (kPa)</b>	<b>Deformação até à fratura (%)</b>
A_100M_C_S20	28,6	59,3	50,9
A_75M25H_C_S20	5,0	79,8	67,7
A_95M5D_C_S15	27,0	10,5	49,0
A_95M5D_S15	32,0	14,9	52,4

Analisando a tabela 16 observa-se que à exceção da amostra A\_75M25H\_C\_S20, todas possuem flexibilidade próxima.

No que diz respeito à amostra A\_75M25H\_C\_S20 apresenta elevada flexibilidade, caracterizada por um baixo módulo de *Young* (5,0 kPa). Relativamente às amostras A\_95M5D\_C\_S15 e A\_95M5D\_S15 a mais flexível é a amostra A\_95M5D\_C\_S15, mostrando que o surfactante tem um papel importante no desenvolvimento de uma estrutura mais reforçada.

Comparativamente à amostra A\_100M\_C\_S20, a amostra A\_75M25H\_C\_S20 possui maior resistência mecânica e as restantes valores inferiores. Na deformação até a rutura, todas as amostras apresentam percentagens relativamente próximas, mas a amostra A\_75M25H\_C\_S20 destaca-se por apresentar maior deformação.

Em suma pode-se concluir que a amostra A\_75M25H\_C\_S20 apresenta uma boa combinação dos três elementos mecânicos relativamente à amostra A\_100M\_C\_S20.

## 6.7 Inspeção visual da libertação de pó das amostras

Para finalizar a caracterização, foi realizado um teste de inspeção visual com o objetivo de avaliar a libertação de pó das amostras sintetizadas.

### 6.7.1 Xerogéis revestidos com PDMS

A figura 27 demonstram os resultados obtidos após a realização no teste de libertação de pó das amostras revestidas em comparação com a amostra não revestida.

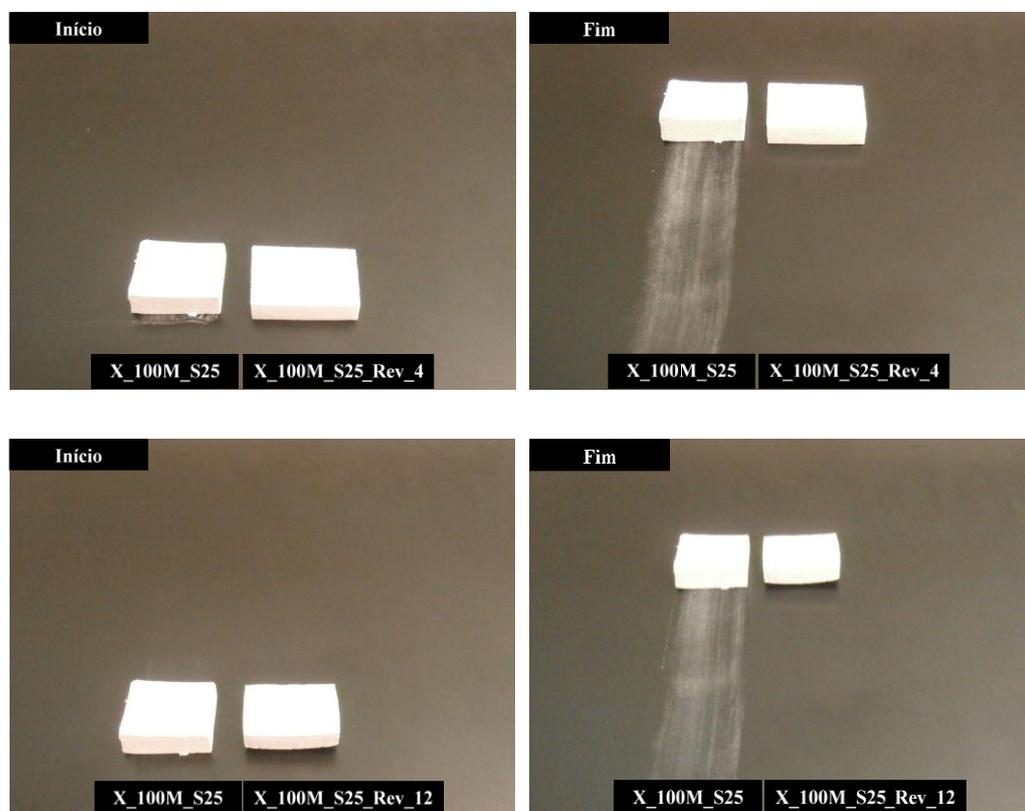


Figura 27 – Resultados do teste de inspeção visual de libertação de pó dos xerogéis sem revestimento e com revestimento.

Analisando a figura 27, verifica-se que ambas as amostras com diferente quantidade de PDMS, não libertam qualquer quantidade de pó visível quando comparadas com a amostra sem revestimento, a qual forma um rasto bastante evidente. Este facto permite concluir que a implementação do revestimento resolve a problemática da libertação de pó.

### 6.7.2 Aerogéis obtidos com os sistemas precursores MTMS/HTPDMS e MTMS/HTPDMS

Na figura 28 encontra-se os resultados do teste de inspeção visual de libertação de pó relativo às amostras obtidas com os sistemas MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS. A amostra sem co-precursor é usada como termo de comparação.



Figura 28 – Resultados do teste de inspeção visual de libertação de pó dos aerogéis sintetizados com os co-precusores HTPDMS e DMDMS, em comparação com o aerogel derivado de MTMS.

Com base nos resultados apresentados na figura 28, confirma-se que a amostra A\_75M25H\_C\_S20 é a que efetivamente liberta menor quantidade de pó (quantidade não detetável a olho nu) quando comparada com as restantes amostras presentes na figura. Por sua vez, a amostra A\_95M5D\_C\_S15 liberta uma quantidade significativa de pó. A amostra A\_95M5D\_S15 possui um comportamento intermédio entre as anteriormente citadas, possivelmente porque o sistema precursor MTMS/DMDMS pode gelificar de forma mais extensa na ausência de surfactante, embora esse facto sacrifique um pouco a flexibilidade da amostra.



## 7 Conclusão

Neste trabalho, incorporaram-se polisiloxanos nos xerogéis/aerogéis obtidos a partir do precursor MTMS para os reforçar mecanicamente e assim reduzir a libertação de pó característica destes materiais. As estratégias seguidas consistiram, por um lado, na síntese do xerogel e seu posterior revestimento com PDMS, usando *dip coating*, e por outro lado, na adição dos co-precusores HTPDMS e DMDMS no sistema inicial e posterior obtenção de aerogéis.

Para o revestimento dos xerogéis foi utilizado o elastómero PDMS, sintetizado com a mistura de um pré-polímero e de um agente de cura, numa proporção mássica de 10:1. Uma vez que se pretendia revestir os xerogéis com uma fina película de PDMS, e sendo este bastante viscoso, optou-se por o dissolver em ciclo-hexano, tendo-se verificado que a massa volúmica *bulk* do xerogel revestido diminuía com a diminuição da espessura do filme formado (isto é aumento da diluição do PDMS).

Relativamente à adição de HTPDMS e DMDMS como co-precusores, testaram-se várias razões molares MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS, assim como diversas razões solvente/precursor, e ainda o recurso ao surfactante CTAB. A utilização da extração do solvente com CO<sub>2</sub> supercrítico permitiu também remover o surfactante previamente adicionado ao sistema.

As melhores amostras em termos de menor quantidade de líquido sobrenadante, formação de monólitos e menor massa volúmica *bulk* foram selecionados para caracterização mais detalhada.

A análise dos espectros de FTIR permitiu concluir que, relativamente aos xerogéis revestidos, estes não continham PDMS no seu interior, formando apenas uma película de espessura que varia com o grau de diluição do PDMS. A análise SEM permitiu corroborar os factos observados no FTIR e também concluir que possivelmente existe uma concentração mínima de PDMS a adicionar ao solvente. Esta observação resulta do facto de que para menores concentrações de PDMS em solvente, o revestimento apresenta fraca coesão e algumas amostras sofrem alteração da superfície, criando “foles” (acumulação de ar na superfície).

Para os sistemas precusores MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS as bandas de vibração referentes às ligações C-H e Si-R permitiram certificar a presença dos co-precusores na estrutura da rede de sílica. Na análise SEM observaram-se partículas maiores nas estruturas referentes ao sistema precursor MTMS/HTPDMS, e partículas com forma poliédrica ligadas às partículas esféricas no caso do sistema precursor MTMS/DMDMS. Isto demonstra que o processo/velocidade de condensação e a organização da rede são afetadas pela presença destes co-precusores.

Na tabela seguinte encontram-se resumidas as várias propriedades medidas em cada amostra selecionada, nomeadamente a massa volúmica *bulk*, a condutividade térmica, o ângulo de contacto e o módulo de *Young*.

Tabela 17 - Resumo das propriedades medidas nas amostras derivadas de MTMS, sem e com revestimento, e derivadas dos sistemas precursores MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS.

<b>Amostra</b>	<b>Massa volúmica <i>bulk</i> (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Condutividade térmica (W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ângulo de contacto (°)</b>	<b>Módulo de <i>Young</i> (kPa)</b>
X_100M_S25	91,3 ± 3,5	0,042 ± 0,001	145,2 ± 6,7	27,1
X_100M_S25_Rev_4	226,0 ± 32,7	0,053 ± 0,003	141,8 ± 12,5	114,8
X_100M_S25_Rev_8	166,2 ± 17,3	0,050 ± 0,003	138,7 ± 5,8	53,6
X_100M_S25_Rev_12	151,2 ± 16,2	0,047 ± 0,002	131,4 ± 11,8	33,0
A_100_C_S20	70,5	0,045	149,2 ± 8,0	28,6
A_75M25H_C_S20	61,8 ± 20,6	0,039 ± 0,001	142,8 ± 8,7	5,0
A_95M5D_C_S15	80,8 ± 1,52	0,043 ± 0,006	149,4 ± 5,1	27,0
A_95M5D_S15	88,4 ± 11,0	0,044 ± 0,005	134,6 ± 10,7	32,0

Verifica-se que a massa volúmica *bulk* das amostras obtidas de MTMS e revestidas, como já referido, diminui com o aumento do grau de diluição do PDMS. Na adição de co-precusores, o HTPDMS conduz a menores massas volúmicas *bulk* do aerogel quando comparado com o DMDMS.

Em termos de condutividade térmica, a amostra referente ao sistema MTMS/HTPDMS é a mais promissora, apresentando o menor valor em relação às restantes.

Verifica-se também uma elevada hidrofobicidade de todas as amostras induzida pela presença de grupos metilo não hidrolisáveis do MTMS, e pelos grupos metilo do polisiloxano.

Relativamente às propriedades mecânicas, as amostras derivadas de MTMS revestidas com PDMS são mais resistentes à compressão, mas em contrapartida possuem menor flexibilidade relativamente à amostra sem revestimento. Nos sistemas de adição de co-precusores, a amostra referente ao sistema MTMS/HTPDMS possui maior flexibilidade em relação às restantes e também maior resistência à compressão, combinado de forma muito interessante estes dois fatores.

É ainda de referir que todos os objetivos propostos foram de uma forma geral alcançados com sucesso, embora o sistema DMDMS tenha apresentado propriedades aquém do que era esperado comparativamente com o sistema MTMS/HTPDMS.



## 8 PERSPETIVAS FUTURAS

A incorporação de polisiloxanos na rede dos xerogéis/aerogéis à base de sílica, produzidos a partir do MTMS, está longe de ter sido completamente explorada no âmbito deste trabalho.

Relativamente ao revestimento destes géis com PDMS, podem ainda ser testados outros solventes para diluir o PDMS ou concentrações de PDMS, na tentativa de verificar a origem do fole que se formou em algumas amostras; esta pode ser resultante da pressão de vapor do solvente ou de uma quantidade insuficiente de PDMS. Uma vez que as massas volúmicas *bulk* obtidas ainda são elevadas para aplicações espaciais, poder-se-á também otimizar os parâmetros operatórios da célula de alta pressão da secagem supercrítica, para obter aerogéis maiores que possam ser revestidos com PDMS, reduzindo-se assim a densidade do material final.

A adição do co-precursor HTPDMS revelou-se ser bastante promissora. Neste contexto, valerá a pena otimizar os parâmetros da síntese, de forma a diminuir a quantidade de líquido sobrenadante após a gelificação.



## 9 BIBLIOGRAFIA

Alexandru, M., Cazacu, M., Doroftei, F., Ignat, M., Timpu, D., Grigoras, C. V., Simionescu, B.C., (2011), "On the morphology and potential application of polydimethylsiloxane-silica-titania composites", *Express Polymers Letters*, Vol. 5, pp.188–196.

Archer, R.D., *Inorganic and Organometallic Polymers*, 2<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons, pp. 179-182, 2001

Bhagat, S.D., Oh, C.S., Kim, Y.H., Ahn, Y.S., Yeo, J.G., (2007), "Methyltrimethoxysilane based monolithic silica aerogels via ambient pressure drying", *Microporous Mesoporous Mater*, Vol.100 pp. 350–355.

Bisson, A., Rigacci, A., Lecomte, D., Rodier, E., Achard, P., (2003), "Drying of Silica Gels to Obtain Aerogels: Phenomenology and Basic Techniques", *Drying Technology: An International Journal*, Vol. 21, pp.593–628.

Brinker, C., Scherer, G., *Sol–Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, 1<sup>a</sup> edição, Academic Press, pp. 96-233, 1990

Callister, W., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 7<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons, pp.506-526, 2007.

Clarson, S.J., Fitzgerald, J.J., Owen, M.J., Smith, S.D., Van Dyke, M.E., "*In Synthesis and Properties of Silicones and Silicone-Modified Materials*", American Chemical Society, pp.1-9, 2003.

Cordes, D.B., Lickiss, P.D., Rataboul F., (2010). "Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes", *Chemical Reviews*, Vol. 110, pp.2081–2173.

Dorcheh, a., Abbasi, M.H., (2008), "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization", *Journal Materials Processing Technology*, Vol. 199, pp.10–26.

Durães, L., Matias, T., Patrício, R., Portugal, (2013), "Silica based aerogel-like materials obtained by quick microwave drying", *Materwiss,Werksttech*, Vol. 44, pp. 380–385.

Durães, L., Ochoa, M., Portugal, A., Duarte, N., Dias, J.P., Rocha, N., Hernandez, J, (2010), "Tailored Silica Based Xerogels and Aerogels for Insulation in Space Environments", *Advances in Science and Technology*, Vol. 63, pp 41-46.

Durães, L., Ochoa, M., Rocha, N., Patrício, R., Duarte, N., Redondo, A., Portugal, (2012), "Effect of the drying conditions on the microstructure of silica based xerogels and aerogels", *Journal Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 12, pp. 6828–6834.

Guo, L., Hyeon-lee, J., Beaucage, G., (1999), "Structural analysis of poly ( dimethylsiloxane ) modified silica xerogels", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 243, pp. 61–69.

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

Hayase, G., Kanamori, K., Kazuki, K., Hanada, T., (2011), "Synthesis of New Flexible Aerogels from MTMS/DMDMS via Ambient Pressure Drying", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21 , pp. 17077–17079.

Klabunde K.J., *Nanoscale Materials in Chemistry*, 2<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons, pp.95-99, 2001

Kim, S.M., Chakrabarti, K., Oh, E.O., Whang, C.M., (2003), "Effects of pH During the Base Catalyzed Reaction of Two-Step Acid / Base Catalyzed Process on the Microstructures and Physical Properties of Poly ( dimethylsiloxane ) Modified Silica Xerogels", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 27, pp. 149–155.

Li, J., Weng, R., (2014), "Preparation of Nano-SiO<sub>2</sub>/amino-modified polysiloxane hybrid superhydrophobic coating and thermal-stability characterization", *Journal of Wuhan University of Technology Materials Science*, Vol. 29, pp. 35–39.

Mata, A., Fleischman, A.J., (2005), "Characterization of Polydimethylsiloxane ( PDMS ) Properties for Biomedical Micro / Nanosystems", *Biomedical Microdevices* Vol. 7, pp. 281–293.

Schneider F., Fellner T., Wilde, J., Wallrabe, U., (2008), "Mechanical properties of silicones for MEMS", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 18, pp. 1-9.

Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., Payne, D., *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer, pp. 233-261, 2013.

Somasundaran, P., Mehta, S.C., Purohit, P., (2006), "Silicone emulsions", *Advance Colloid Interface Science*, Vol. 128-130, pp. 103–109.

---

---

## **Anexos**

---

---

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

## A. 1 Xerogéis revestidos com PDMS

Tabela A.1 – Frequências de vibrações em  $\text{cm}^{-1}$  identificadas nos espectros de FTIR para as amostras derivadas de MTMS sem e com revestimento com PDMS. Atribuição das ligações e grupos funcionais responsáveis pela vibração.

X_100M_S25	PDMS	X_100M_S25_Rev_4 (Superfície)	100M_S25_Rev_4 (Interior)	X_100M_S25_Rev_12 (Superfície)	100M_S25_Rev_12 (Interior)	Tipo de vibração	Unidade estrutural
3433	-	-	-	-	-	O-H e SiO-H	H-O-H...H <sub>2</sub> O ≡SiO-H...H <sub>2</sub> O
2963	2962	2961	2971	2962	2971	$\nu_s$ C-H	-CH <sub>3</sub>
2919	2904	2907	2903	-	2909	$\nu_{as}$ C-H	-CH <sub>2</sub>
2873	-	-	-	-	2869	$\nu_{as}$ C-H	-CH <sub>3</sub>
2851	2813	2849	-	2845	-	$\nu_s$ C-H	-CH <sub>2</sub>
1629	1637	1652	1652	1654	1652	$\delta$ H-O-H	H-O-H
1411	1412	1411	1418	1412	1417	$\delta_{as}$ C-H	Si-R
1385	-	-	-	-	-	$\delta_s$ C-H	-CH <sub>2</sub>
1274	1257	1258	1270	1259	1271	$\delta_s$ C-H	Si-R
1119	-	-	1110	-	1115	$\nu_{as}$ Si-O-Si (modo LO)	≡Si-O-Si≡
1030	1010	1011	1020	1011	1026	$\nu_{as}$ Si-O-Si (modo TO)	≡Si-O-Si≡
923	910	910	920	908	916	$\nu_\beta$ Si-O	≡Si-OH
848	863	863	843	863-844	849	$\nu$ Si-C	Si-R
782	787	785	765	779-767	768	$\nu_s$ Si-O	≡Si-O-Si≡
683	699	690	685	684	678	$\nu_s$ Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
523	556	559	553	560	560	$\nu$ Si-O	SiO <sub>2</sub>

$\nu$  (vibração de estiramento),  $\nu_s$  (vibração de estiramento simétrica),  $\nu_{as}$  (vibração de estiramento assimétrica),  $\delta$  (vibração de deformação),  $\delta_{as}$  (vibração de deformação assimétrica),  $\delta_s$  (vibração de deformação simétrica), LO (*longitudinal optical*), TO (*transversal optical*),  $\nu_\beta$  (vibração estiramento no plano).

## A. 2 Aerogéis obtidos com o sistema precursor MTMS/HTPDMS

Tabela A.2 – Frequências de vibrações em  $\text{cm}^{-1}$  identificadas nos espectros de FTIR para as amostras com sistema precursor MTMS/HTPDMS. Atribuição das ligações e grupos funcionais responsáveis pela vibração.

A_100M_C_S20	A_75M25H_C_S20	Tipo de vibração	Unidade estrutural
3424	3446	O-H e SiO-H	H-O-H...H <sub>2</sub> O ≡SiO-H...H <sub>2</sub> O
2973	2973	$\nu_s$ C-H	-CH <sub>3</sub>
2929	2916	$\nu_{as}$ C-H	-CH <sub>2</sub>
2858	2847	$\nu_{as}$ C-H	-CH <sub>3</sub>
2804	2805	$\nu_s$ C-H	-CH <sub>2</sub>
1638	1618	$\delta$ H-O-H	H-O-H
1410	1413	$\delta_{as}$ C-H	Si-R
1274	1275	$\delta_s$ C-H	Si-R
1129	1128	$\nu_{as}$ Si-O-Si (modo LO)	≡Si-O-Si≡
1029	1023	$\nu_{as}$ Si-O-Si (modo TO)	≡Si-O-Si≡
920	-	$\nu_\beta$ Si-O	≡Si-OH
854	856	$\nu$ Si-C	Si-R
781	781	$\nu_s$ Si-O	≡Si-O-Si≡
678	684	$\nu_s$ Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
554	550	$\nu$ Si-O	SiO <sub>2</sub>
424	420	$\delta$ O-Si-O	O-Si-O

$\nu$  (vibração de estiramento),  $\nu_s$  (vibração de estiramento simétrica),  $\nu_{as}$  (vibração de estiramento assimétrica),  $\delta$  (vibração de deformação),  $\delta_{as}$  (vibração de deformação assimétrica),  $\delta_s$  (vibração de deformação simétrica), LO (*longitudinal optical*), TO (*transversal optical*),  $\nu_\beta$  (vibração estiramento no plano).

### A. 3 Aerogéis obtidos com o sistema precursor MTMS/DMDMS

Tabela A.3 – Frequências de vibrações em  $\text{cm}^{-1}$  identificadas nos espectros de FTIR para as amostras com sistema precursor MTMS/DMDMS. Atribuição das ligações e grupos funcionais responsáveis pela vibração.

X_100M_S25	A_100M_C_S20	A_90M10D_C_S15	A_95M5D_C_S15	A_95M5D_S15	Tipo de vibração	Unidade estrutural
3433	3424	3403	3427	3425	O-H e SiO-H	H-O-H...H <sub>2</sub> O ≡SiO-H...H <sub>2</sub> O
2963	2973	2975	2974	2975	$\nu_s$ C-H	-CH <sub>3</sub>
2919	2929	2944-2912	2919	2916	$\nu_{as}$ C-H	-CH <sub>2</sub>
2873	2858	2876	2850	2843	$\nu_{as}$ C-H	-CH <sub>3</sub>
2851	2804	2841-2803	2810	2810	$\nu_s$ C-H	-CH <sub>2</sub>
1629	1638	1641	1638	1641	$\delta$ H-O-H	H-O-H
1411	1410	1414	1410	1410	$\delta_{as}$ C-H	Si-R
1274	1274	1275	1274	1275	$\delta_s$ C-H	Si-R
1119	1129	1124	1124	1126	$\nu_{as}$ Si-O-Si (modo LO)	≡Si-O-Si≡
1030	1029	1018	1026	1022	$\nu_{as}$ Si-O-Si (modo TO)	≡Si-O-Si≡
923	920	922	920	921	$\nu_\beta$ Si-O	≡Si-OH
848	854	855	855	855	$\nu$ Si-C	Si-R
782	781	781	781	780	$\nu_s$ Si-O	≡Si-O-Si≡
683	678	683	682	680	$\nu_s$ Si-O-Si	≡Si-O-Si≡
523	554	555	552	555	$\nu$ Si-O	SiO <sub>2</sub>
419,4	424	-	416	420	$\delta$ O-Si-O	O-Si-O

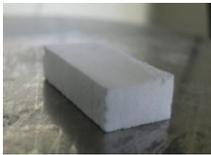
$\nu$  (vibração de estiramento),  $\nu_s$  (vibração de estiramento simétrica),  $\nu_{as}$  (vibração de estiramento assimétrica),  $\delta$  (vibração de deformação),  $\delta_{as}$  (vibração de deformação assimétrica),  $\delta_s$  (vibração de deformação simétrica), LO (*longitudinal optical*), TO (*transversal optical*),  $\nu_\beta$  (vibração estiramento no plano).

# Anexo B – Tratamento dos dados do teste de compressão

## B. 1 Xerogéis revestidos com PDMS

### B.1.1 Imagens do teste de compressão

Tabela B. 1- Imagens do teste de compressão das amostras derivadas de MTMS sem e com revestimento.

Amostra	X_100M_S25	X_100M_S25_Rev_4	X_100M_S25_Rev_8	X_100M_S25_Rev_12
Fotografia				

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

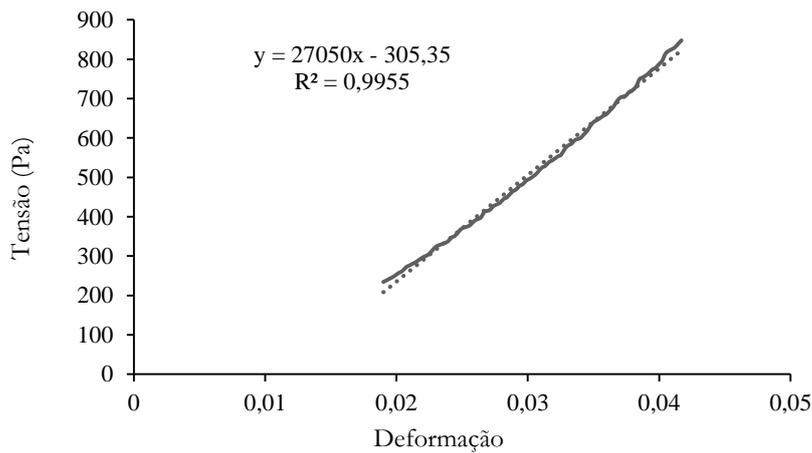


Figura B. 1 - Representação do cálculo do módulo de *Young* para a amostra X\_100M\_S25.

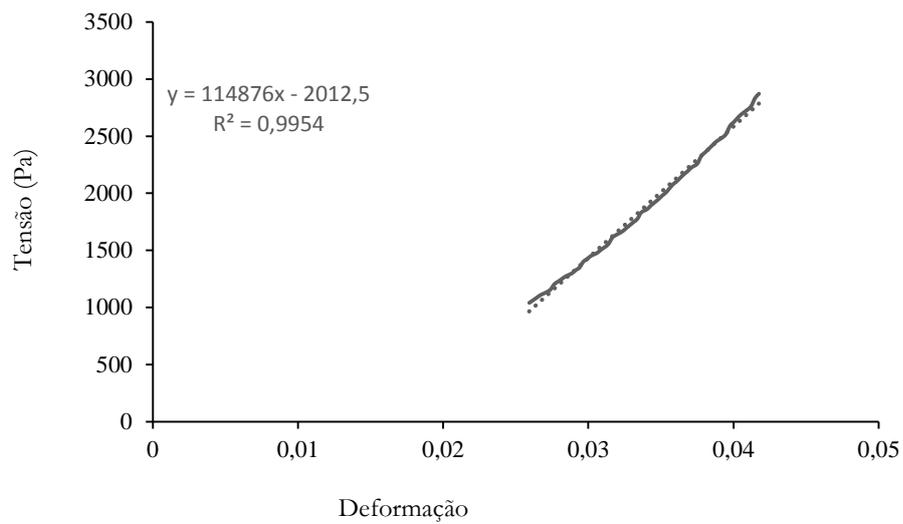


Figura B. 2 - Representação do cálculo do módulo de *Young* para a amostra X\_100M\_S25\_Rev\_4.

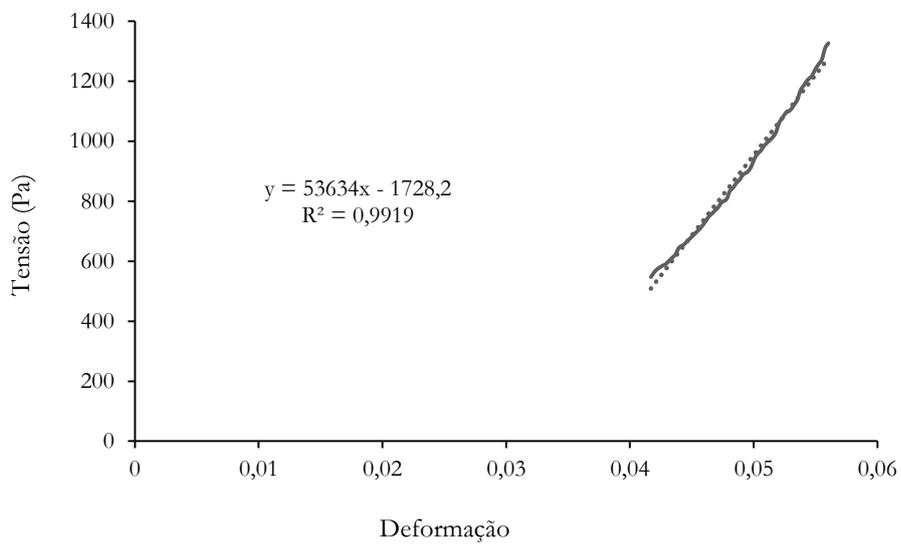


Figura B. 3 - Representação do cálculo do módulo de *Young* para a amostra X\_100M\_S25\_Rev\_8.

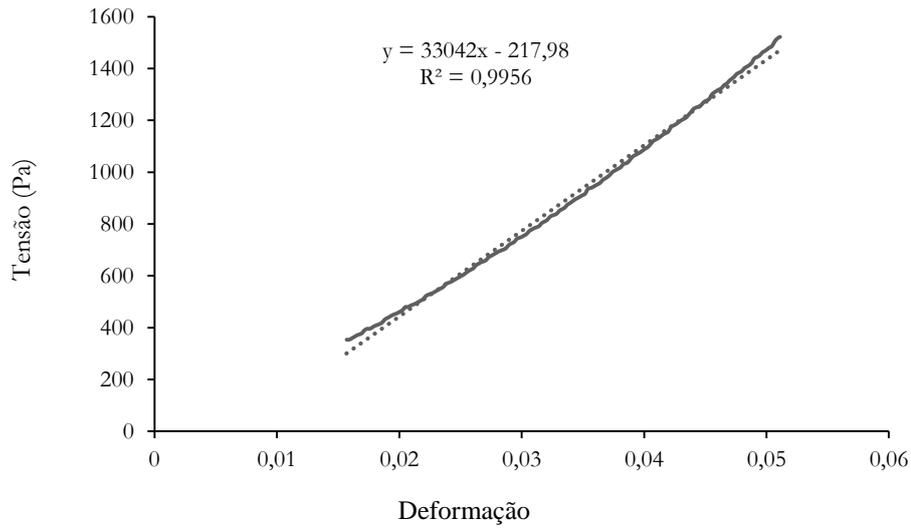
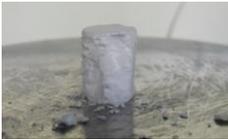


Figura B. 4 -Representação do cálculo do módulo de *Young* para a amostra X\_100M\_S25\_Rev\_12.

## B. 2 Sistemas precursores MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS

### B.2.1 Imagens do teste de compressão da amostra derivada de MTMS e das amostras mais promissoras do sistema MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS

Tabela B. 2 - Imagens do teste de compressão da amostra MTMS e das amostras A\_75M25H\_C\_S20, A\_95M5D\_C\_S15 e A\_95M5D\_S15 dos sistemas MTMS/HTPDMS e MTMS/DMDMS, respectivamente.

Amostra	A_100M_C_S20	A_75M25H_C_S20	A_95M5D_C_S15	A_95M5D_S15
Fotografia				

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

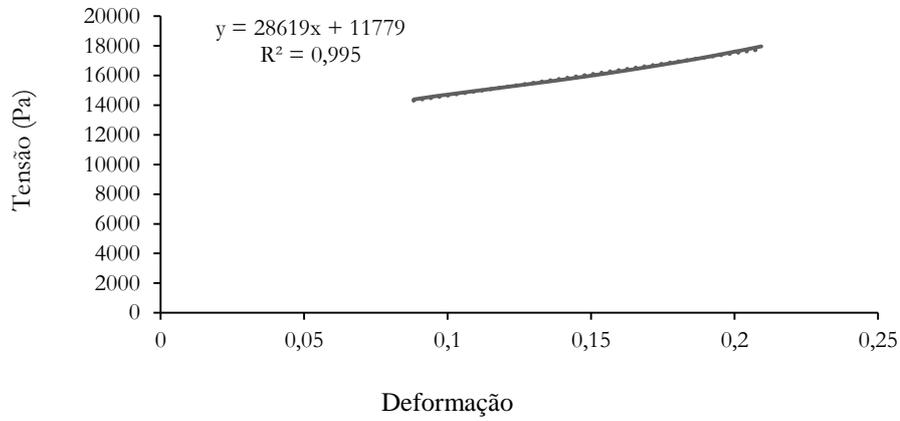


Figura B. 5 - Representação do módulo de *Young* para a amostra A\_100M\_C\_S20.

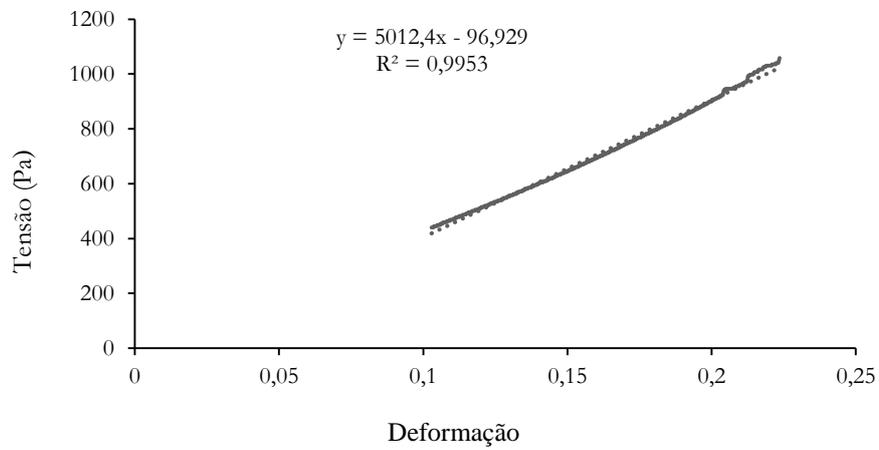


Figura B. 6 - Representação do módulo de *Young* para a amostra A\_75M25H\_C\_S20.

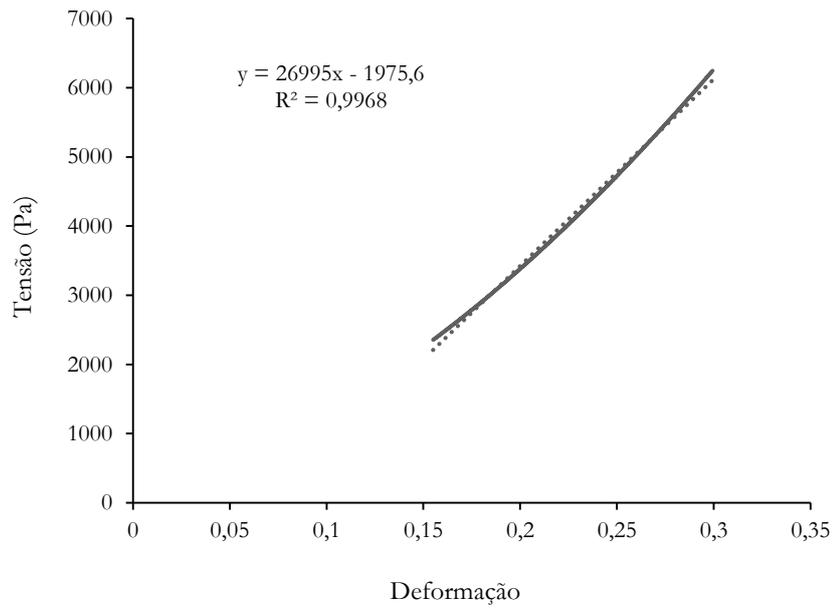


Figura B. 7 - Representação do módulo de *Young* para a amostra A\_95M5D\_C\_S15.

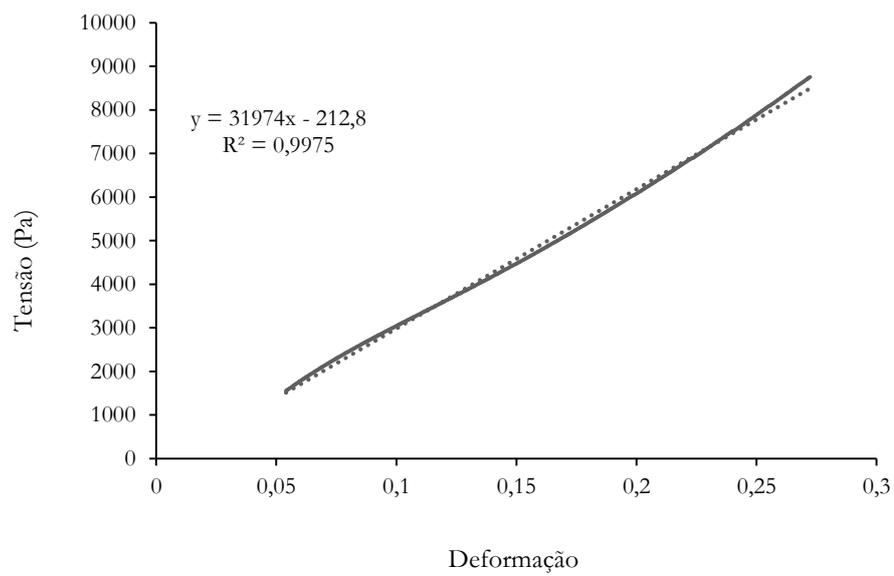


Figura B. 8 - Representação do módulo de *Young* para a amostra A\_95M5D\_S15.