

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

*Monitoramento morfológico do xerogel híbrido*  
*3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica obtido sob diferentes*  
*condições de síntese*

*Dissertação de Mestrado*

**Débora Simone Figueredo Gay**

Orientador: Edilson V. Benvenutti

Porto Alegre, maio de 2005.

## **DECLARAÇÃO**

O presente trabalho foi desenvolvido no Instituto de Química da UFRGS entre abril de 2003 e maio de 2005, inteiramente por mim, Débora Simone Figueredo Gay, salvo eventuais colaborações devidamente referenciadas, sob orientação do professor Doutor Edilson Valmir Benvenuti.

---

Débora Simone Figueredo Gay

## **BANCA EXAMINADORA**

---

**Profa. Dra. Márcia Rusman Gallas**

Instituto de Física – UFRGS

---

**Profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão**

Instituto de Química – UFRGS

---

**Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos**

Instituto de Química - UFRGS

“Com muito amor e carinho, dedico este trabalho, as duas pessoas  
mais importantes em minha vida,  
à minha mãe Elvira Figueredo  
e ao meu noivo Leandro Bastos Reis”.

Pois meu sentimento de amor por eles  
é sem dúvida infinito.

## AGRADECIMENTOS

“Aprendi durante todos esses anos de minha vida, que nada somos sozinhos, muitos são os amigos e colegas que estão sempre ao nosso lado. Às vezes, o tempo passa tão rápido que não podemos sequer aproveitar ao máximo essa preciosa amizade, aquele gesto de carinho ou até mesmo aquele conselho. Nesse momento, me recorro de todos com imenso carinho, de todos os sorrisos trocados juntos, de todas as dúvidas discutidas e mais ainda de nossas alegrias. Agradecer a quem amamos deveria ser um gesto diário, porém muitas vezes deixamos o tempo, os problemas, a vida nos conduzir e nem sempre aproveitamos os momentos como deveriam ser aproveitados”.

Quero deixar registrado, todo o meu carinho por aqueles que sempre estiveram comigo, que me apoiaram, me incentivando a sempre persistir nos meus objetivos e nunca deixar de sonhar.

*Aos meus Familiares*, eu agradeço com o mais sublime amor, pois vocês sempre estiveram ali, a hora em que precisei e nunca me disseram não. Ao *meu noivo, Leandro* eu peço desculpas pelos momentos em que não pude estar ao seu lado, pois estava trabalhando intensamente, quero te dizer que te amo muito e sempre estarei contigo. *A minha mãe*, essa pessoa maravilhosa que Deus colocou em minha vida, eu só posso dizer uma coisa, obrigada por estar ao meu lado, pois contigo aprendi a ser quem sou. Eu tenho o maior orgulho de ser tua filha.

*Aos meus amigos de Laboratório*, deixo meu eterno carinho e amizade, com vocês aprendi o que sei, aprendi a amá-los, cada um com seu jeitinho de ser, a Michely Zat e Jordana Rodrigues, o meu muito obrigada pela ajuda e compreensão durante toda a pesquisa, vocês foram muito importantes, além de grandes amigas. Eu não poderia deixar de agradecer também as amigas *Sandra Moraes, Marina Laranjo, e Leliz Ticono*. À *Leliz*, essa pessoa maravilhosa de imenso coração, que tive a grande sorte de encontrar em minha vida, muito obrigada. Amizade, carinho, amor, e dedicação são apenas algumas palavras que poderiam descrever essa grande amiga, com ela aprendi o verdadeiro sentido de se doar ao próximo e amar as pessoas.

*Aos professores Edilson V. Benvenuti, Celso C. Moro e Tânia H. Costa*, muito obrigada, por todos os nossos momentos, vocês me acolheram de braços abertos e me ensinaram muito nesse caminho e hoje fica esta grande amizade entre nós. Agradeço também à *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, por acreditar em mim e realizar um dos meus maiores sonhos.

*A todos, o meu eterno carinho.*

## LISTA DE TRABALHOS GERADOS

### Artigos Publicados

GAY, Débora Simone Figueredo; GUSHIKEM, Yoshitaka; MORO, Celso Camilo; COSTA, Tania Maria Haas; BENVENUTTI, Edilson Valmir. *The effects of temperature of condensation on the thermal stability and morphology of 1,4-phenylenediamine-1-propylsilica xerogels*. **Journal of Sol-Gel Science and Technology** no prelo, 2005. <http://www.iq.ufrgs.br/lss/50p.pdf>

### Resumos de trabalhos em congressos

GAY, Debora Simone Figueredo; ZAT, Michely; MORO, Celso Camilo; COSTA, Tania Maria Haas; BENVENUTTI, Edilson Valmir, *O efeito da temperatura de gelatinização nas propriedades do xerogel p-aminoanilina/sílica*. **XI Encontro de Química da Região Sul**, 2003, Pelotas, RS. QI-37.

GAY, Débora Simone Figueredo; COSTA, Tania Maria Haas; MORO, Celso Camilo; BENVENUTTI, Edilson Valmir, *Características morfológicas do xerogel híbrido p-aminoanilina-propilsílica gelificado em diferentes pHs*. **XI Encontro de Química da Região Sul**, 2004, Guarapuava, PR. QI-022.

GAY, Débora Simone Figueredo; COSTA, Tania Maria Haas; MORO, Celso Camilo; BENVENUTTI, Edilson Valmir, *A influência da carga orgânica nas propriedades do xerogel híbrido p-aminoanilina-propilsílica*. **XII Encontro de Química da Região Sul**, 2004, Guarapuava, PR. QI-021.

GAY, Débora Simone Figueredo; ZAT, Michely; MORO, Celso Camilo; COSTA, Tania Maria Haas; BENVENUTTI, Edilson Valmir, *Efeito da carga orgânica e da temperatura de gelificação nas propriedades do xerogel híbrido p-aminoanilina-propilsílica*. **Congresso Latino Americano de Química - 27 Reunião Anual da SBQ**, 2004, Salvador, BA. QM-206.

GAY, Débora Simone Figueredo; MORO, Celso Camilo; COSTA, Tania Maria Haas; BENVENUTTI, Edilson Valmir, *O efeito do pH nas propriedades do xerogel p-aminoanilina-propilsílica*. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT**, 2004, Porto Alegre, RS.

# SUMÁRIO

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
Abreviaturas	xi
Resumo	xii
Abstract	xiii
<b>1. Introdução</b>	<b>2</b>
1.1 Objetivos	3
<b>2. Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 Alcóxidos de Silício	5
2.2 O processo de Sol-Gel	6
2.2.1 Reação de Hidrólise	7
2.2.1.1 Reação de Hidrólise Catalisada por Ácido	7
2.2.1.2 Reação de Hidrólise Catalisada por Base	8
2.2.2 Reação de Condensação	9
2.2.2.1 Reação de Condensação Catalisada por Ácido	9
2.2.2.2 Reação de Condensação Catalisada por Base	10
2.2.3 Efeito do Catalisador	10
2.3 A Transição Sol-Gel	11
<b>3. Técnicas de Caracterização</b>	<b>15</b>
3.1 Espectroscopia no Infravermelho	15
3.2 Análise Elementar (CHN)	16
3.3 Área Superficial	16
3.3.1 Distribuição de tamanho de poro	17
3.3.1.1 Adsorção de Nitrogênio	17
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	18
4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho	vii
4.3.2 Análise Elementar (CHN)	

<b>4. Parte Experimental</b>	21
4.1 Síntese do Precursor Orgânico	21
4.2 Síntese do Xerogel	22
4.3 Caracterização das Amostras	23
4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho	23
4.3.2 Análise Elementar (CHN)	25
4.3.3 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	25
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	26
<b>5. Resultados e Discussão</b>	28
5.1 Efeito do teor orgânico e da temperatura de gelificação nas características do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica	28
5.2 Estudo da Influência da mudança de Solvente e de pH nas características do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica	38
<b>6. Conclusão</b>	48
<b>7. Referências Bibliográficas</b>	51



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistema Reacional da Síntese do precursor orgânico	21
Figura 2. Aparato experimental para análise térmica no infravermelho, composto de cela de quartzo e linha de vácuo	24
Figura 3. Aparato volumétrico desenvolvido para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio	25
Figura 4. Microscópio eletrônico de varredura	26
Figura 5. Espectro no infravermelho da amostra B50, obtido após tratamento térmico, sob vácuo, a 100 °C.	28
Figura 6. Curvas de distribuição de tamanho de poros do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica das séries A e B.	31
Figura 7. Imagens dos xerogéis, séries A e B, obtidas por microscopia eletrônica de varredura ampliada 60000 vezes.	32
Figura 8. Espectros do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica, série A, Amostra A25, obtido sob diferentes temperaturas de tratamento térmico.	34
Figura 9. Espectros do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica, série B, Amostra B25, obtido sob diferentes temperaturas de tratamento térmico.	34
Figura 10. Redução da matéria orgânica, estimada a partir da área sob a banda IV do anel aromático, em $1516\text{ cm}^{-1}$ , das séries A e B, termicamente tratadas em diferentes temperaturas.	37
Figura 11. Imagens dos xerogéis da série $E_n$ , obtidas por microscopia eletrônica de varredura, ampliada 20000 vezes.	40
Figura 12. Imagens dos xerogéis da série $B_n$ , obtidas por microscopia eletrônica de varredura, ampliada 20000 vezes.	41
Figura 13. Imagens dos xerogéis da série $O_n$ , obtidas por microscopia eletrônica de varredura, ampliada 20000 vezes.	42
Figura 14. Curvas de distribuição de tamanho de poros do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica das séries $E_n$ , $B_n$ e $O_n$ .	43
Figura 15. Redução da matéria orgânica estimada a partir da área sob a banda IV do anel aromático em $1516\text{ cm}^{-1}$ , das séries $E_n$ , $B_n$ e $O_n$ , termicamente tratadas em diferentes temperaturas.	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela I. Comparação entre os catalisadores utilizados e o tempo de gelificação.	10
Tabela II. Análise elementar, área superficial, volume de poros e tempo de gelificação para os xerogéis híbridos, séries A e B, usando-se etanol como solvente e HF como catalisador.	29
Tabela III. Área sob a banda IV de deformação do anel aromático em $1516\text{ cm}^{-1}$ , para as amostras das séries A e B e fração percentual de orgânicos presentes.	36
Tabela IV. Área superficial, volume de poros e tempo de gelificação dos xerogéis híbridos, sintetizados em diferentes solventes e pH.	38
Tabela V. Área sob a banda IV de deformação do anel aromático em $1516\text{ cm}^{-1}$ para as amostras das séries $E_n$ , $B_n$ e $O_n$ e fração percentual de orgânicos presentes.	44

## ABREVIATURAS

CPTMS - 3-cloropropiltrimetoxisilano.

FDAPS - 3-[(1,4-fenilenodiamina)propil]trimetoxisilano

TEOS - Tetraetilortosilicato.

TMOS - Tetrametilortosilicato.

EDS - Espectroscopia por dispersão de elétrons.

BJH - Barret, Joyner e Halenda.

BET - Brunauer, Emmett e Teller.

MEV - Microscopia eletrônica de varredura.

## RESUMO

Neste trabalho, foi obtido o xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica, usando-se o método sol-gel de síntese, variando-se as condições experimentais de síntese. Foram usados como reagentes precursores o tetraetilortosilicato (TEOS) e o 3-[(1,4-fenilenodiamina)propil]trimetoxisilano (FDAPS) sintetizado em nosso laboratório. As condições experimentais de síntese variadas foram: a concentração de precursor orgânico (FDAPS), a temperatura de gelificação, o tipo de solvente e o pH do meio reacional.

O trabalho foi dividido em duas etapas: na primeira, foram obtidas duas séries de materiais onde se variou a temperatura de gelificação (5, 25, 50 e 70 °C), além da quantidade de precursor orgânico (FDAPS), adicionado à síntese (1,5 e 5,0 mmol). Na segunda etapa variou-se o pH do meio reacional (4, 7 e 10) além do tipo de solvente (etanol, butanol e octanol), mantendo-se a quantidade de precursor orgânico adicionado e a temperatura de gelificação constantes em 5,0 mmol e 25 °C, respectivamente. Em ambas etapas utilizou-se HF como catalisador e manteve-se o sistema fechado, porém não vedado, durante a gelificação.

Na caracterização dos xerogéis híbridos foram usadas as seguintes técnicas: a) termoanálise no infravermelho, para estimar a estabilidade térmica do componente orgânico além da fração de orgânicos dispersos na superfície; b) isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, para determinação da área superficial específica, do volume e da distribuição de tamanho de poros; c) análise elementar para estimar a fração de componente orgânico presente no xerogel e d) microscopia eletrônica de varredura onde foi possível observar textura, compactação e presença de partículas primárias nos xerogéis.

A partir dos resultados de caracterização foi possível avaliar a influência dos parâmetros experimentais de síntese nas características dos xerogéis híbridos obtidos. Xerogéis híbridos com maior teor de orgânicos foram mais influenciados pela variação da temperatura de gelificação. Um aumento na temperatura de gelificação produz xerogéis com menor porosidade, entretanto, com maior estabilidade térmica do componente orgânico. Considerando-se estabilidade térmica e porosidade, as amostras gelificadas a 25 °C apresentaram os melhores resultados. Em relação à variação de pH e solvente, as amostras gelificadas em pH ácido foram as que apresentaram maior porosidade, enquanto que a maior estabilidade térmica foi alcançada usando-se etanol como solvente.

## **ABSTRACT**

In this work, it was obtained the hybrid xerogel 3-(1,4-phenylenediamine) propyl/silica by using sol-gel synthesis, varying the experimental synthesis conditions. It was used tetraethylorthosilicate (TEOS) and 3-[(1,4-phenylenediamine) propyl]trimethoxysilane (FDAPS), synthesized in our laboratory, as precursor reagents. The changes in the experimental conditions were: concentration of FDAPS organic precursor, the gelation temperature, solvent and pH of reaction medium.

The work was divided in two stages: firstly it was obtained two series of materials changing the gelation temperature (5, 25, 50 and 70 °C), and the amount of organic precursor added to the synthesis (1.5 and 5.0 mmol). In the second one, it was varied the pH of the medium (4, 7 and 10) and the alcohol used as solvent (ethyl, buthyl and octhyl), maintaining the precursor amount and gelation temperature constants in 5 mmol and 25 °C, respectively. During the gelation, in both stages, HF was used as catalyst and the systems were maintained covered without sealing.

In the characterization of hybrid xerogels, it was used the follow techniques: a) infrared thermal analysis, to estimate the thermal stability of organic moiety and the fraction of organic coverage of the surface; b) nitrogen adsorption desorption isotherms to determine the specific surface area, pore volume and pore size distribution; c) elemental analysis to estimate the organic amount and d) scanning electron microscopy that allow to observe the texture and the primary particles presence on the xerogels.

Starting from the obtained results, it was possible to evaluate the influence of the experimental synthesis parameters in the characteristics of the obtained hybrid xerogels. Hybrid xerogels with higher organic content were more influenced by variations in the gelation temperature. An increase in the gelation temperature produces xerogels with lower porosity, however, with higher thermal stability of the organic moiety. Considering thermal stability and porosity, the samples gelified at 25 °C present best results. With respect to the variations of the pH and solvent, the samples gelified in acid medium present higher porosity while the best thermal stability was attained by using ethanol as solvent.

## **INTRODUÇÃO**

---

## 1. INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, houve um crescimento significativo no interesse pelo processo sol-gel para obtenção de novos materiais<sup>1,2</sup>. Esta motivação deve-se ao fato de que os materiais obtidos por este método apresentam homogeneidade e temperaturas de processamento muito inferiores, quando comparadas com aquelas usadas nos métodos tradicionais de síntese de vidros e cerâmicas<sup>3</sup>. Dentro da perspectiva de obtenção de nanomateriais com diferentes propriedades e características, o processo sol-gel é utilizado como rota de obtenção de novos materiais híbridos<sup>5,6</sup>. Em vista do grande potencial e caráter multidisciplinar várias pesquisas estão sendo desenvolvidas nessa área, destacando-se a preparação de géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos.

Esses materiais híbridos apresentam os componentes inorgânicos e orgânicos combinados no nível molecular, nanométrico ou submicrométrico<sup>1,7,8</sup> e suas características são distintas dos componentes individuais<sup>9,10</sup>. Os híbridos orgânico-inorgânicos apresentam grande versatilidade e potencialidade de aplicação, devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais inorgânicos com a flexibilidade dos compostos orgânicos. A utilização de materiais híbridos têm recebido especial atenção na tecnologia de membranas<sup>11</sup>, especialmente naquelas que atuam como processos de osmose reversa, diálise, troca de íons, reatores catalíticos e membranas condutoras de prótons usadas no desenvolvimento de células combustíveis. Em catálise, observa-se o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com maior seletividade, rendimento e velocidade para algumas reações. Esses materiais também têm sido muito usados no desenvolvimento de fases estacionárias para cromatografia líquida<sup>12</sup>, colunas para fase reversa contendo grupos polares do tipo uréia ou fase normal.

O processo sol-gel envolve a evolução de redes inorgânicas pela formação de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (sol) onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo gel é empregado para definir um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios<sup>13,14</sup>. O gel formado pode ser: coloidal ou polimérico.

Uma característica importante desse processo de síntese é a possibilidade de interferência nas etapas reacionais, que ocorrem durante a transição do precursor molecular para o produto final, possibilitando um melhor controle do processo global, visando a obtenção de materiais com características e propriedades pré-planejadas<sup>1,4</sup>. Mudanças nas condições de síntese, tais como, tipo de catalisador, solvente, temperatura de gelificação, quantidade de precursor orgânico, pH do meio reacional, entre outros, produzem mudanças drásticas nas propriedades físico-químicas dos materiais, a partir da natureza da interface entre os componentes orgânico e inorgânico, os materiais híbridos podem ser divididos em duas classes, classe I quando os componentes estão ligados por forças químicas fracas e classe II onde a interface é de natureza covalente.

Devido ao grande campo de aplicação dos materiais híbridos e sua importância industrial e tecnológica, o grupo de pesquisa do Laboratório de Sólidos e Superfícies, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, vem desenvolvendo diferentes trabalhos nessa área com o objetivo de sintetizar através do método sol-gel diferentes materiais híbridos, bem como estudar suas aplicações em diversas áreas, dentre elas, química analítica ambiental, eletroquímica e química inorgânica.

### 1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo sintetizar, caracterizar e relacionar as propriedades do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina) propil/sílica obtido pelo método sol-gel de síntese, variando-se algumas condições experimentais de síntese, tais como: temperatura de gelificação, conteúdo orgânico, quantidade de catalisador, tipo de solvente e pH do meio reacional. A caracterização do material híbrido será realizada estruturalmente, termicamente e morfologicamente, usando-se as técnicas de análise térmica no infravermelho, análise elementar (CHN), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.



## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ALCÓXIDOS DE SÍLCIO

A química do processo sol-gel é baseada na hidrólise e condensação de precursores moleculares. Dentre os compostos de constituição simples, utilizados para a preparação de novos materiais *via* processo sol-gel, destacam-se os alcóxidos, sendo mais conhecidos os dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio, largamente empregados. Os alcóxidos podem ser entendidos como compostos resultantes da reação de um haleto metálico com um determinado álcool, em presença de um receptor do ácido formado para deslocar a reação, outra possibilidade consiste na reação direta do próton do álcool com o metal, com eliminação de hidrogênio gasoso<sup>14,7</sup>. Os alcóxidos de silício mais usados são: os tetraalcoxissilanos, representados pela fórmula geral  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , sendo os mais comuns de tetrametilortosilicato (TMOS) e tetraetilortosilicato (TEOS). Porém outros alcóxidos de silício de fórmula geral,  $\text{R}_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ , onde  $x = 1-3$ , obtidos comercialmente ou preparados *via* diferentes rotas sintéticas, podem ser usados como precursores<sup>3</sup>. O grupo funcional R está ligado ao átomo de Si por uma ligação Si-C, que é bastante resistente à hidrólise. Os trialcoxissilanos ( $x = 1$ ) são utilizados na síntese de híbridos, como modificadores de rede para melhorar propriedades específicas, como hidrofobicidade, reatividade e flexibilidade na rede inorgânica. Esses precursores podem ser polimerizados sozinhos ou preferencialmente com tetraalcoxissilanos. Os dialcoxissilanos ( $x=2$ ) formam geralmente espécies cíclicas nas condições de hidrólise e condensação, quando se polimerizam em presença de tetra ou trialcoxissilanos, esses precursores atuam como modificadores de rede e promovem uma flexibilização na matriz<sup>1</sup>. Como os alcóxidos de silício possuem baixa reatividade, quando comparados aos alcóxidos metálicos, catalisadores ácidos ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), básicos ( $\text{OH}^-$ ) e/ou nucleofílicos ( $\text{F}^-$ ) podem ser adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação. Deve-se também destacar que o tamanho da cadeia (R) é importante na cinética dessas reações, sendo que quanto maior a cadeia, mais lento é o processo de hidrólise, o que por sua vez influenciará nas características como tamanho de partículas e porosidade do sólido formado<sup>14</sup>.

A enorme utilização de alcóxidos de silício é retratada como precursora na obtenção de

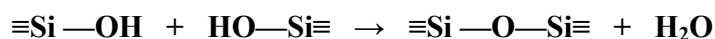
materiais híbridos envolvendo fulerenos<sup>15,16</sup>, assim como a utilização de TEOS e TMOS como aditivos para reforçar a estrutura de polímeros orgânicos<sup>17,18</sup>. Materiais com propriedades ópticas<sup>19,20</sup>, condutoras ou catalíticas<sup>21,22</sup> foram também sintetizados, baseando-se sempre no uso de alcóxidos de silício como precursores. A alta eletronegatividade do grupo alcóxido (OR) faz com que o átomo de silício seja susceptível a ataques nucleofílicos. A etapa de hidrólise de um alcóxido ocorre pela sua reação com a água, gerando hidróxido. Essa reação é oriunda de uma adição nucleofílica bimolecular da molécula de água ao átomo de silício. Posteriormente, a condensação dos alcóxidos pode resultar na formação de uma rede sólida tridimensional que constitui o processo sol-gel.

## 2.2 O PROCESSO DE SOL-GEL

Como mencionado o processo de sol-gel pode ser dividido em duas etapas: hidrólise e condensação. As reações de hidrólise dos grupos alcóxidos ocorrem com a formação de grupos reativos do tipo silanol.



Enquanto que as reações de condensação dos grupos silanóis, ocorrem com a formação do sol e, posteriormente ao gel.



Das duas etapas do processo, a hidrólise é a mais conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação simultâneas. Nessa proposição mecanística o precursor alcóxido passa pela seqüência de: monômero → oligômero → colóide → gel → sólido final, que após lavagem e secagem é chamado de xerogel<sup>23</sup>. Embora os xerogéis formados sejam descritos como sólidos instáveis, é possível a reprodutibilidade dos processos de preparação, desde que as condições de síntese sejam perfeitamente precisas<sup>13</sup>. As características e propriedades de um xerogel, estão relacionadas a vários fatores que afetam a taxa

de hidrólise e reações de condensação, como pH, temperatura, tempo de reação, concentração dos reagentes, natureza do catalisador e relação molar água/silício. Mantendo constante esses fatores é possível controlar a estrutura e as características da rede<sup>13,24,25</sup>.

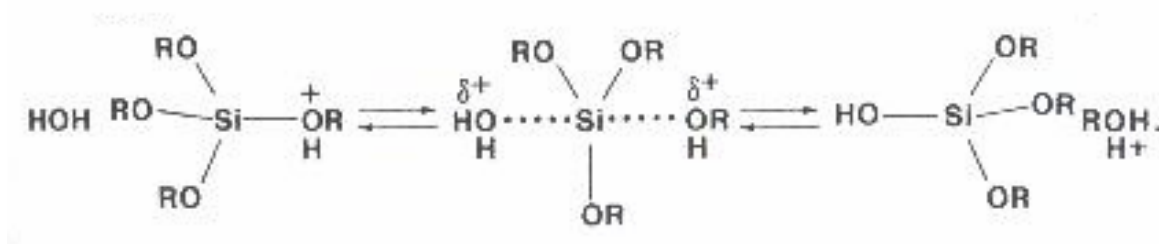
A velocidade das reações de hidrólise e condensação é fortemente dependente de fatores estéricos e indutivos<sup>26-28</sup>. Como o mecanismo das reações envolve a formação de estados de transição carregados positiva e negativamente, o efeito do substituinte alquila sobre a velocidade de hidrólise poderá ser afetado pela natureza do catalisador<sup>14,26,27</sup>. A reatividade química do precursor organoalcoxilano é de grande importância na formação do material híbrido, e suas propriedades ácidas ou básicas influenciam no processo de hidrólise e condensação, tornando a polimerização mais complexa<sup>1</sup>.

### 2.2.1 REAÇÃO DE HIDRÓLISE

A hidrólise de uma solução de tetraalcoxilanos em um solvente orgânico e presença de água leva à formação de espécies com função silanol, as quais formam um sol para polimerização *via* condensação e posteriormente a formação do gel. A reação de hidrólise da água com o alcóxido de silício ocorre pelo mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (SN<sub>2</sub>), envolvendo um intermediário pentacoordenado ou um estado de transição analogamente à química do carbono.

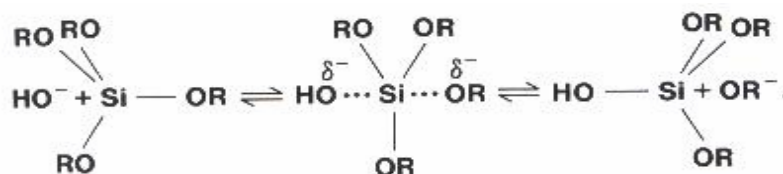
#### 2.2.1.1 REAÇÃO DE HIDRÓLISE CATALISADA POR ÁCIDO

Sob condições ácidas, a reação envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água, para formar um intermediário pentacoordenado. O ataque molecular da água faz adquirir uma carga parcialmente positiva, fazendo com que o álcool seja um bom grupo de saída. O estado de transição diminui, pelo deslocamento do álcool acompanhado pela inversão de configuração do tetraedro. De acordo, com esse mecanismo, a hidrólise diminui com o aumento do impedimento estérico em torno do silício, entretanto, os substituintes doadores de elétrons, ajudam a estabilizar a carga positiva do estado de transição podendo aumentar a taxa de hidrólise<sup>29</sup>.

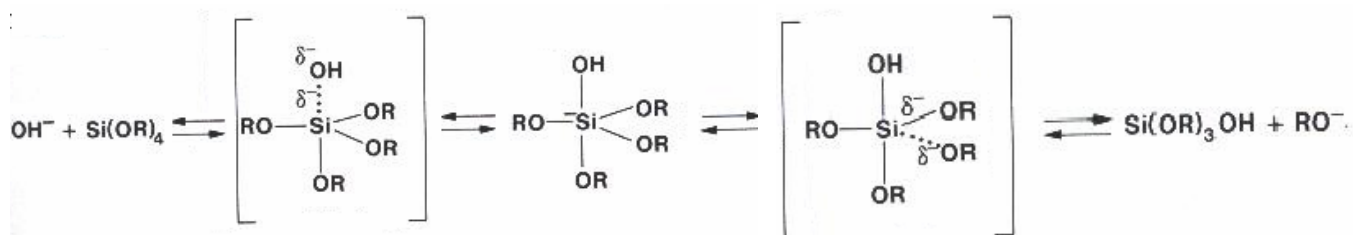


### 2.2.1.2 REAÇÃO DE HIDRÓLISE CATALISADA POR BASE

Sob condições básicas, a primeira etapa da reação, envolve o ataque nucleofílico da hidroxila ao átomo de silício. A reação que ocorre é uma substituição nucleofílica bimolecular, mecanismo proposto por Iler<sup>30</sup> e Keefer<sup>31</sup>, na qual  $\text{OH}^-$  desloca  $\text{OR}^-$  com inversão do tetraedro de silício. Esse mecanismo também é afetado pelos fatores estéricos e indutivos, porém o fator estérico é mais importante, pelo fato do estado de transição ter pouca carga.



Pohl e Osterholtz<sup>32</sup> propuseram um mecanismo, que envolve um primeiro estado de transição formando um intermediário pentacoordenado e este forma um segundo estado de transição, no qual um dos ligantes adquire a carga negativa. A hidrólise ocorre com saída do ânion alcóxido.



## 2.2.2 REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO

Na reação de condensação, as espécies hidrolisadas ligam-se entre si com liberação de água ou álcool. A condensação do grupo silanol leva inicialmente à formação do sol e posteriormente, ao gel, para a formação de pontes siloxanos, conforme representado abaixo.



### 2.2.2.1 REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO

A condensação ácida, ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas. Isto leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro, que resultam em sólidos mais compactos<sup>33</sup>. A velocidade da condensação é proporcional à concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

O mecanismo proposto, sugere que o grupo alcóxido é protonado primeiramente em uma etapa rápida. A densidade eletrônica é retirada do átomo de silício, tornando-o mais suscetível ao ataque da água, isto resulta na formação de um estado de transição pentacoordenado com caráter tipo  $\text{SN}_2$ . A transição deste estado ocorre por deslocamento de um álcool e inversão do tetraedro de silício.

### 2.2.2.2 REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO CATALISADA POR BASE

De um modo geral, a catálise básica ocorre mais lentamente que a catálise ácida. A condensação ocorre preferencialmente no centro dos oligômeros altamente ramificados, os quais, levam à formação de géis particulados que, após secagem, produzem xrogéis com alta porosidade, com estrutura ramificada e com partículas esféricas<sup>9,34,35</sup>. O mecanismo mais aceito envolve o ataque de um silanol desprotonado a um silício neutro<sup>36</sup>. Esta reação ocorre acima do ponto isoelétrico da sílica ( $> \text{pH } 1,5 - 4,5$ ) onde os silanóis da superfície podem ser desprotonados dependendo da acidez. A acidez do silanol depende dos outros substituintes ligados no átomo de silício.

### 2.2.3 EFEITO DO CATALISADOR

A presença de catalisadores na hidrólise e condensação influencia diretamente no tempo requerido para gelificação. O tempo de gelificação pode ser acelerado em até 100 vezes em presença de catalisador.

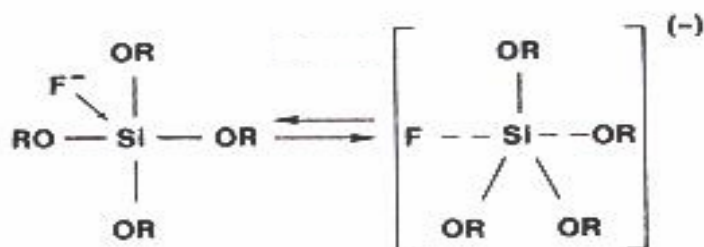
Entre os catalisadores mais usados estão o ácido acético, KOH, KF, HCl e HF<sup>14</sup>. O catalisador mais utilizado é o HCl, entretanto têm-se observado que o uso do HF no processo sol-gel tem mostrado uma gelificação mais rápida, como mostrado na Tabela I.

**Tabela I.** Comparação entre os catalisadores utilizados e o tempo de gelificação.

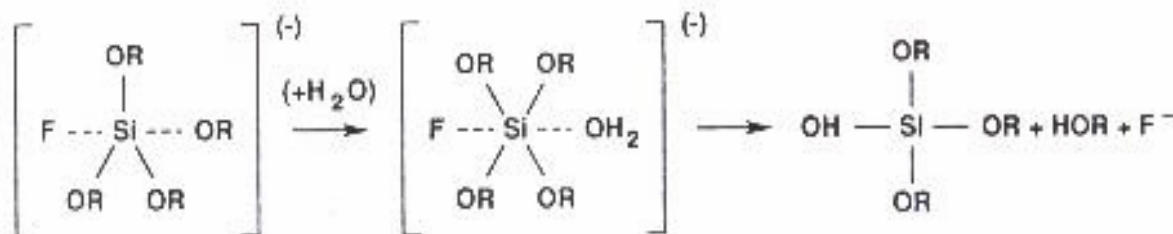
Catalisador	Conc. TEOS (mol)	pH inicial da solução	Tempo de gelificação (h)
HF	0,05	1,90	12
HCl	0,05	0,05	92
HNO <sub>3</sub>	0,05	0,05	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	0,05	106
CH <sub>3</sub> COOH	0,05	3,70	72
NH <sub>4</sub> OH	0,05	9,95	107
SEM CATALIS.	-	5,00	1000

Dados extraídos da referência 14.

Aceita-se que o mecanismo da catálise com HF seja similar ao da catálise básica. Andrianov<sup>37</sup> propôs que o efeito do catalisador do  $F^-$  envolve a saída do grupo  $OR^-$  *via* substituição nucleofílica bimolecular, mecanismo no qual  $F^-$  ataca o átomo de silício, seguido por uma hidrólise preferencial da ligação Si-F. Corriu e colaboradores<sup>38</sup> mostram que o primeiro passo é a formação rápida reversível de um intermediário pentavalente contendo  $F^-$ .



Subseqüentemente ocorre o ataque nucleofílico da água, promovendo assim, a formação de um sistema hexacoordenado, com posterior transferência de um próton para um dos grupos alcóxidos e eliminação de ROH.



### 2.3 A TRANSIÇÃO SOL-GEL

Entende-se por transição sol-gel o fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. O sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico, apesar disso, essa transformação é diferente da



solidificação de um líquido. A partir da termodinâmica dos fenômenos críticos e dos modelos cinéticos de crescimento e agregação, é possível descrever os aspectos fundamentais envolvidos nessa transição. Segundo a abordagem de Iler<sup>30</sup>, inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas resultantes da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio como temperatura de gelificação e pH, esses oligômeros podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais, que são denominadas de microgéis. Essas regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca da metade do volume total, situação onde a viscosidade tende ao infinito, nesse momento o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico. Iler<sup>30</sup> define o ponto de gel pela situação onde o volume do microgel ocupa 50% do volume total do sistema. Esse volume pode ser descrito através da equação de Drooney:

$$\ln \eta_r = 2,5 C / (1-K_1)$$

onde:  $K_1$  é uma constante;

$\eta_r$  é a viscosidade relativa definida como a razão entre as viscosidades do gel e do sol;

$C$  é a fração volumétrica de microgel presente.

Outra maneira para determinar o ponto de gel é sugerida por Sacks e Col<sup>39</sup> através da análise do comportamento viscoelástico do sistema em função do gradiente de cisalhamento. Nessa definição o ponto de gel é um estado viscoelástico particular, no qual a viscosidade cresce indefinidamente com o tempo.

Segundo a teoria de Flory-Stockmayer<sup>40,41</sup> é possível descrever a transição sol-gel como um fenômeno que ocorre em condições críticas, ou seja, pode ser tratada como uma transformação de fase. O modelo assume que a gelificação ocorre por um processo de ramificação polimérica e a partir desse modelo o ponto de gel é definido pelo avanço crítico da reação na qual a gelificação ocorre. Esse modelo relaciona a fração em peso de gel formado após um certo período com a fração de ligações formadas.

A estabilidade de partículas dispersas em um líquido é uma função da intensidade e natureza das interações entre as partículas. Essas forças de interação podem ser classificadas em atrativas (van der Waals), repulsivas (devido a cargas elétricas), ou ainda devido a interações

estéricas entre o solvente e grandes moléculas adsorvidas na superfície das partículas ou ligadas covalentemente. Referindo-se a gelificação de sistemas coloidais aquosos, observa-se que para manter a estabilidade da suspensão coloidal, as forças de repulsão devem superar as forças atrativas. Essas forças de repulsão são causadas, principalmente, pela presença de espécies ionizadas na superfície das partículas. Para sistemas constituídos por óxidos ou hidróxidos, esses íons são geralmente  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ , devido a isso, o pH é um fator importante para a estabilidade.

Além desses aspectos fundamentais, Sakka e Kozula<sup>42</sup> obtiveram informações sobre a estrutura de xerogéis de sílica a partir da determinação da viscosidade reduzida de amostras com diferentes concentrações de precursores, preparadas a partir da hidrólise do TEOS com ácido (HCl) ou base ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Para sistemas catalisados por ácido, foi verificado uma forte dependência da concentração com a viscosidade reduzida, indicando assim, que os polímeros em solução são lineares ou estão na forma de cadeias de acordo com o previsto pela equação de Huggins:

$$\eta_{es} / C = \eta + K \eta^2 C$$

onde a viscosidade específica  $\eta_{es}$  é definida como a diferença entre a viscosidade da solução  $\eta$  e a do solvente  $\eta_s$  dividida pela viscosidade do solvente [  $\eta_{es} = (\eta - \eta_s) / \eta_s$  ] e  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca; K é uma constante de proporcionalidade e C é a concentração do polímero.

Sakka e Kozula<sup>42</sup> não observaram nenhuma dependência da viscosidade reduzida com a concentração para sistemas catalisados por base, indicando que as espécies formadas não são lineares, mas sim partículas esféricas, concordando com a relação de Einstein:

$$\eta_{es} / C = K / \rho$$

onde K é uma constante e  $\rho$  é a densidade da partícula.

Como foi possível observar, existem diferentes maneiras de se definir o ponto de gelificação, nesse trabalho considerou-se o tempo de gelificação como sendo o momento inicial em que começou a formação do gel. Como já foi mencionado anteriormente, a transição sol-gel é contínua e ocorre com a evaporação do solvente. Experimentalmente a medida que o sistema tornou-se mais viscoso apresentando também características elásticas, estabeleceu-se como sendo aquele o momento inicial da transição, definindo-o como tempo de gelificação.

## **TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

---

### 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de grande importância na análise química, sendo amplamente utilizada nas diversas áreas de química e afins. O infravermelho e demais métodos espectroscópicos como a ressonância magnética nuclear, espectroscopia na região do ultravioleta-visível e espectrometria de massas, constituem os principais métodos para identificação, elucidação estrutural de substâncias, determinação da pureza, quantificação e acompanhamento de reações. A espectroscopia no infravermelho é um método que se baseia na propriedade que determinadas moléculas têm de absorver radiações eletromagnéticas na região do infravermelho, que compreende as radiações com comprimento de onda na faixa de 0,78 a 2,5  $\mu\text{m}$  para infravermelho próximo, de 2,5 a 50  $\mu\text{m}$  para infravermelho médio, sendo esse o mais utilizado, e de 50 a 1000  $\mu\text{m}$  para infravermelho distante<sup>43</sup>. Os espectros de absorção, emissão e reflexão de espécies moleculares podem ser racionalizados supondo-se que todos se originam de variações de energia causadas por transições de moléculas de um estado vibracional de energia para outro.

A radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar as transições eletrônicas produzidas pelas radiações ultravioleta, visível e raios X. A absorção de radiação infravermelha está muito restrita a espécies moleculares que têm diferenças de energia pequenas entre vários estados vibracionais e rotacionais. Para que uma molécula absorva radiação infravermelha, ela precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional, apenas nessas condições o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença de cargas e distância entre elas.

Os instrumentos mais usados são os espectrômetros com transformada de Fourier (*FTIR – Fourier transform infrared*), devido à sua velocidade, confiabilidade, sensibilidade e alta resolução.

### 3.2 ANALISE ELEMENTAR (CHN)

O método CHN, consiste na combustão completa da amostra de um material e determinação da massa de gás carbônico, óxidos de nitrogênio e água formados. A amostra é pesada com precisão de um milionésimo de grama e colocada dentro de uma cápsula de estanho a qual é submetida a elevadas temperaturas, promovendo assim a combustão completa da amostra e formação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_x\text{O}_y$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente, os gases da amostra fluem por um tubo de redução, conduzidos por um gás de arraste, geralmente Hélio, que remove todo o oxigênio não utilizado e converte óxidos de nitrogênio em  $\text{N}_2$ . Essa mistura é conduzida a um detector onde as quantidades de gases de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$  são registradas. Sabendo-se com precisão o peso inicial da amostra e através das leituras registradas no detector é possível calcular as porcentagens de C, H e N presentes na composição do material<sup>44</sup>.

### 3.3 ÁREA SUPERFICIAL

A determinação da área superficial específica de um sólido, ou seja, a área de superfície total do sólido por unidade de massa, baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção. Utiliza-se, geralmente, para este fim, a isoterma BET, desenvolvida em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller<sup>45</sup>. A equação BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica do sólido. Para tal, obtém-se o volume da monocamada através do volume de gás adsorvido a uma determinada pressão. Observou-se através de tratamentos matemáticos, que a equação não é válida em toda a faixa de valores de pressão. A relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05 e 0,35.

De um modo geral, pode-se explicar o método, através da teoria das multicamadas, segundo a qual o equilíbrio que se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida conduz a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um número de moléculas que pode variar de

zero a infinito, sendo esta distribuição uma função da pressão de equilíbrio. Considera-se que a formação das multicamadas é equivalente à condensação de adsorvato líquido sobre a superfície<sup>46</sup>. As quantidades do gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio. Embora gases como Ar e Kr sejam eventualmente utilizados, o gás mais empregado é o N<sub>2</sub>.

### 3.3.1 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro importante no estudo da morfologia dos sólidos. Os poros se classificam segundo seu diâmetro<sup>46</sup>, em: microporo (< 2 nm), mesoporo (2 a 50 nm) e macroporo, (> 50 nm)<sup>46</sup>. Os dois métodos mais usados na determinação da distribuição de tamanho de poros são os que utilizam a adsorção física de gases: porosimetria por intrusão de mercúrio e adsorção de nitrogênio, que foi utilizado nesse trabalho.

#### 3.3.1.1 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A adsorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) é indicada para a determinação da distribuição de tamanho e de volume de poro em materiais mesoporosos, o que pode ser feito a partir de isotermas de adsorção (Volume adsorvido vs P/Pó), visto que o preenchimento dos poros depende da pressão relativa (P/Po) do gás. Em 1911, Zsigmondy definiu o fenômeno de condensação capilar como sendo a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa menor que a unidade. Isso se deve ao fato de que a pressão de equilíbrio sobre um menisco de formato côncavo é menor que a pressão de saturação do vapor, para uma dada temperatura<sup>46</sup>. O fenômeno de condensação capilar pode ser utilizado na determinação da distribuição do tamanho de poros na faixa mesoporosa, desde que alguma função matemática correlacione o tamanho de poro com a pressão de condensação. A relação mais utilizada para esse fim é a equação de Kelvin<sup>47</sup>.

$$\ln ( P/Po) = - (2\gamma M_v \cos\theta / RTr_m)$$

onde:  $P$  = pressão crítica de condensação;

$\gamma$  = tensão superficial do líquido;

$M_v$  = volume molar do adsorvato;

$R$  = constante universal dos gases

$T$  = temperatura absoluta

$\theta$  = ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada;

$r_m$  = raio de curvatura médio do menisco do líquido.

O valor mínimo de diâmetro de poro em que se pode considerar condensação capilar pelo equilíbrio  $N_{2 \text{ liq}} / N_{2 \text{ gás}}$  está em torno de  $10 \text{ \AA}$  e o limite máximo de aplicação da equação de Kelvin é em torno de  $250 \text{ \AA}$ , determinado pela dificuldade em se medir experimentalmente decréscimos muito pequenos da pressão relativa.

Em 1951, Barret, Joyner e Halenda<sup>48</sup> propuseram um método matemático denominado BJH, que é utilizado no cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Para cada decréscimo de pressão, pode-se então relacionar o volume de gás desorvido com o diâmetro, obtendo-se um diagrama de volume de gás vs diâmetro de poro, que caracteriza a distribuição de tamanhos de poro. Esse método apresenta as mesmas limitações que a equação de Kelvin.

### 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy-SEM*) tem sido amplamente empregada na caracterização morfológica de sólidos. O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução e de ampliação até  $300.000 \times$ . O princípio de funcionamento do microscópio consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de  $0,5$  a  $30 \text{ KV}$ . Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons. A diferença de potencial atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A

objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra a ser analisada<sup>49</sup>.

A microscopia eletrônica de varredura possibilita ainda a análise *EDS* (*energy dispersive spectroscopy*) que é um acessório importante no estudo de caracterização elementar de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre uma amostra, os elétrons dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos, ao retornarem para sua posição inicial liberam a energia adquirida e um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada a essa transição. Como as transições são distintas para diferentes átomos, pode-se determinar quais elementos químicos estão presentes no material. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição em amostras de tamanhos muito reduzidos, permitindo uma análise quase que pontual.



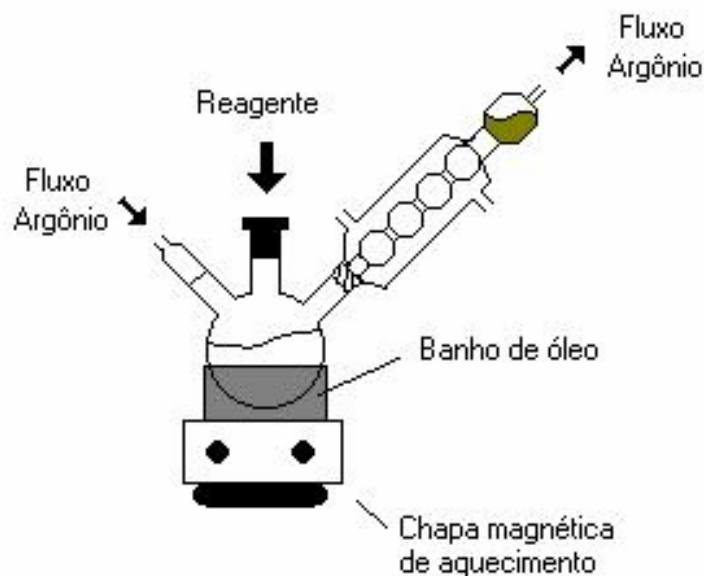
---

## **PARTE EXPERIMENTAL**

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. SÍNTESE DO PRECURSOR ORGÂNICO

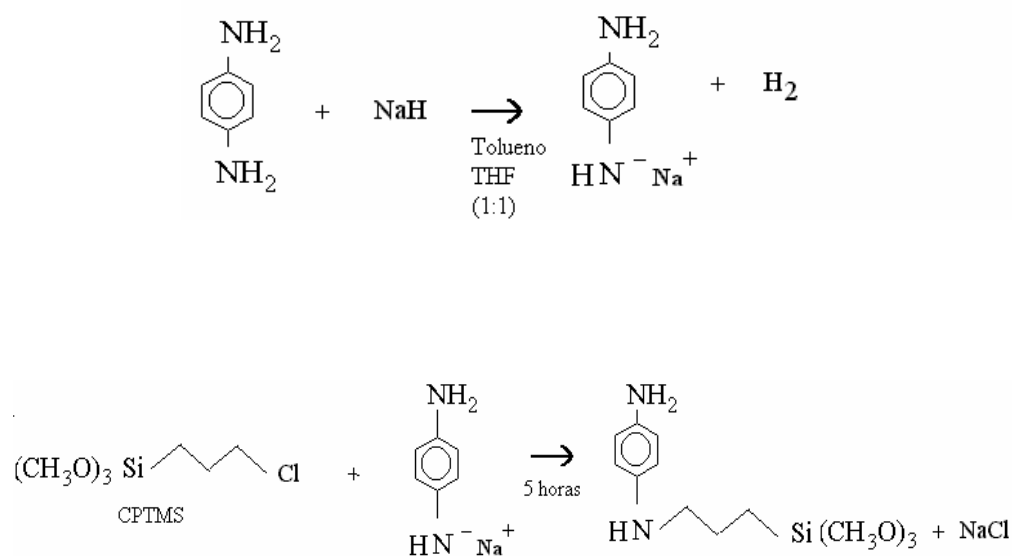
Em um sistema reacional (Figura 1) foi ativado 5,0 mmol (0,540 g) de 1,4-fenilenodiamina com 5,0 mmol (0,200 g) de hidreto de sódio (NaH) (60% disperso em parafina) por 30 minutos usando-se uma mistura de solventes apróticos, 5,0 ml de tolueno e 5,0 ml de tetrahidrofurano. A mistura foi deixada durante 30 minutos em constante agitação, sob atmosfera de argônio na temperatura de refluxo (70 – 80 °C). Posteriormente foi adicionado 5,0 mmol (0,93 ml) de 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS). A mistura foi agitada por 5 horas nas mesmas condições, sendo que a solução resultante foi centrifugada a 5000 rpm, durante 20 minutos, para separar o  $\text{NaCl}_{(s)}$  do sobrenadante que contém o produto da reação, 3-[(1,4-fenilenodiamina)propil]trimetoxissilano (FDAPS), que foi então usado como precursor orgânico do xerogel.



**Figura 1.** Sistema reacional da síntese do precursor orgânico

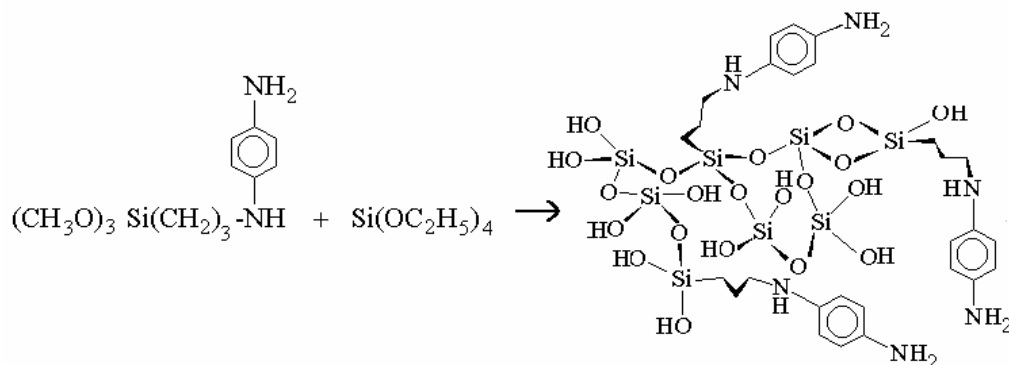
O mesmo procedimento foi realizado para obter o precursor orgânico com concentração de 1,5 mmol, sendo que neste caso, as quantidades de 1,4-fenilenodiamina, NaH e CPTMS foram 0,162 g de 1,4-fenilenodiamina, 0,060 g de NaH e 0,30 ml de CPTMS. Portanto foram sintetizadas duas séries de amostras, com adição de diferentes quantidades de precursores orgânicos, 1,5 e 5,0 mmol. Essas séries foram designadas como A e B, respectivamente.

As reações de síntese do precursor orgânico estão representadas abaixo.



#### 4.2 SÍNTESE DO XEROGEL

Na solução contendo o precursor orgânico (FDAPS), foram adicionados 5,0 ml de etanol, 5,0 ml de tetraetilortosilicato (TEOS), 0,1 ml de ácido fluorídrico e 1,6 ml de água. A gelificação ocorreu em meio básico, pH entre 9 e 10. O pH das soluções foi verificado usando-se papel indicador Universal Merck, com faixa de pH de 0-14. As misturas foram armazenadas em diferentes temperaturas, 5, 25, 50 e 70 ± 1 °C, para gelificação e evaporação do solvente. O sólido resultante foi moído e lavado com tolueno, THF, etanol, água e éter etílico, posteriormente foi seco durante 30 minutos em estufa a 100 °C, obtendo-se aproximadamente 1,30 g de material. Os xerogéis híbridos foram caracterizados através da termoanálise no infravermelho, análise elementar (CHN), isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A reação de condensação do xerogel está descrita a seguir.



Com o objetivo de estudar a influência de diferentes tipos de solventes (álcoois) e do pH no meio reacional, nas características do xerogel 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica foram sintetizadas três séries de amostras, sendo que a síntese do precursor orgânico (FDAPS), seguiu o procedimento já descrito no item 4.1. A síntese do xerogel foi feita usando-se 5,0 mmol de precursor orgânico (FDAPS), 5,0 ml de TEOS, 5,0 ml de solvente (etanol, butanol ou octanol) e 1,6 ml de água, sendo a temperatura de gelificação constante em 25 °C e o sistema mantido fechado, porém não vedado. Nessas três séries, além de variar o solvente utilizado, também foi variado o pH do meio reacional. Usou-se pH 4, 7 e 10 para cada experimento. A quantidade de HF adicionada a cada solução foi diferente, com o objetivo de ajustar o pH do meio reacional. Os xerogéis híbridos foram caracterizados através da termoanálise no infravermelho, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 4.3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Com o auxílio da espectroscopia no infravermelho foi feito o estudo da estabilidade térmica da fase orgânica presente nos xerogéis, usando-se uma cela de quartzo conectada a uma linha de vácuo (Figura 2). A cela de quartzo é composta por um forno elétrico, que possibilita que a amostra seja submetida a tratamento térmico sob vácuo sem ser exposta à atmosfera externa. Para tal, discos dos materiais puros, com 5 cm<sup>2</sup> de área e aproximadamente 100 mg, foram preparados. Esses discos são submetidos a aquecimento progressivo nas temperaturas de 100,

## Parte Experimental

200, 300, 350, 400 e 450 °C, sob vácuo ( $10^{-2}$  Torr), durante 1 hora em cada temperatura. Para cada temperatura de tratamento, os discos foram analisados na região do infravermelho, usando-se um espectrofotômetro FTIR Shimadzu modelo 8300. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e com 100 varreduras. A quantidade relativa de orgânicos do xerogel, em cada temperatura de tratamento foi acompanhada a partir da evolução da banda em  $1516\text{ cm}^{-1}$ , característica de deformação de anel aromático. No cálculo da área sob a banda do anel aromático, usou-se a banda sobreton da sílica em  $1870\text{ cm}^{-1}$ , como banda de referência<sup>29</sup>. Essa normalização é necessária devido às variações que podem ocorrer na posição da amostra em relação ao feixe de infravermelho, como também devido a possíveis heterogeneidades nas espessuras dos discos.



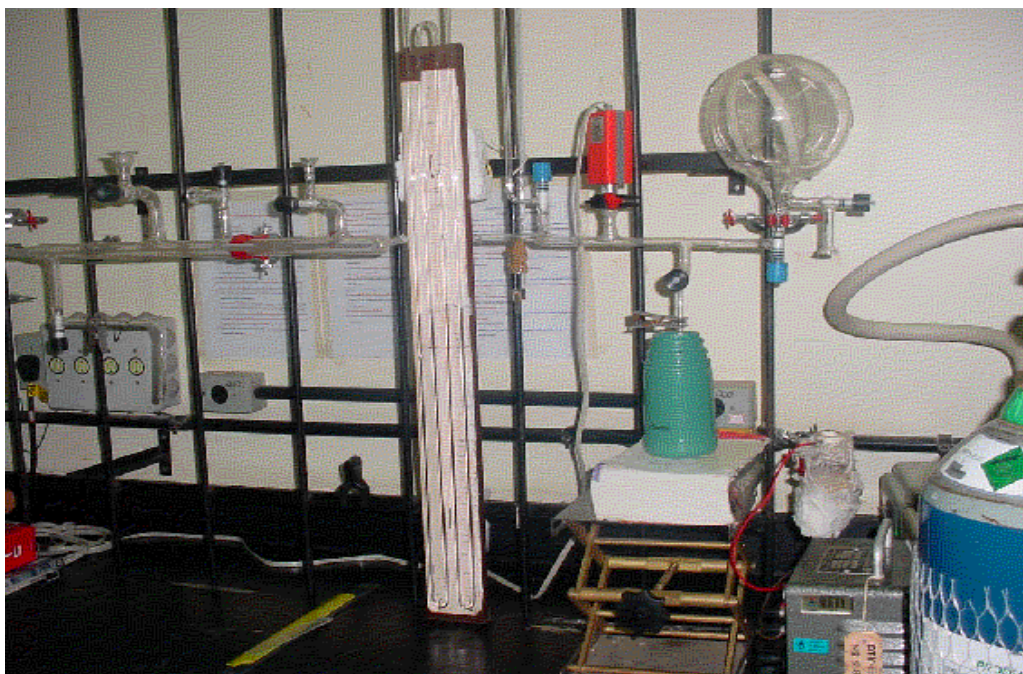
**Figura 2.** Aparato experimental para análise térmica no infravermelho, composto de cela de quartzo e linha de vácuo.

### 4.3.2 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

A quantidade de matéria orgânica presente nos xerogéis foi obtida através da análise da porcentagem de C, empregando-se um analisador CHN Perkin Elmer M CHNS/O, modelo 2400. As análises foram feitas em triplicatas, após as amostras serem aquecidas a 100 °C, sob vácuo, por 1 hora. Conhecendo-se a estrutura molecular orgânica do xerogel e determinando-se a porcentagem de C presente na amostra, pode-se calcular a concentração de orgânicos nas amostras.

### 4.3.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, à temperatura de N<sub>2</sub> líquido, usando-se um aparato volumétrico desenvolvido no Laboratório de Sólidos e Superfícies da UFRGS (Figura 3). Os xerogéis analisados foram previamente degaseificados a 150 °C, durante 1 hora. A área superficial dos materiais foi calculada usando-se o método BET multipontos e a distribuição do tamanho de poros foi obtida a partir do método BJH<sup>45</sup>.



**Figura 3.** Aparato volumétrico desenvolvido para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

#### 4.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os xerogéis das séries A e B foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM 5800 (Figura 4), usando-se 20 KV e ampliação de 60.000 enquanto que os xerogéis das séries E<sub>n</sub>, B<sub>n</sub> e O<sub>n</sub>, foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM 6060, usando-se 20 KV e ampliação de 20.000 vezes.



**Figura 4.** Microscópio eletrônico de varredura

---

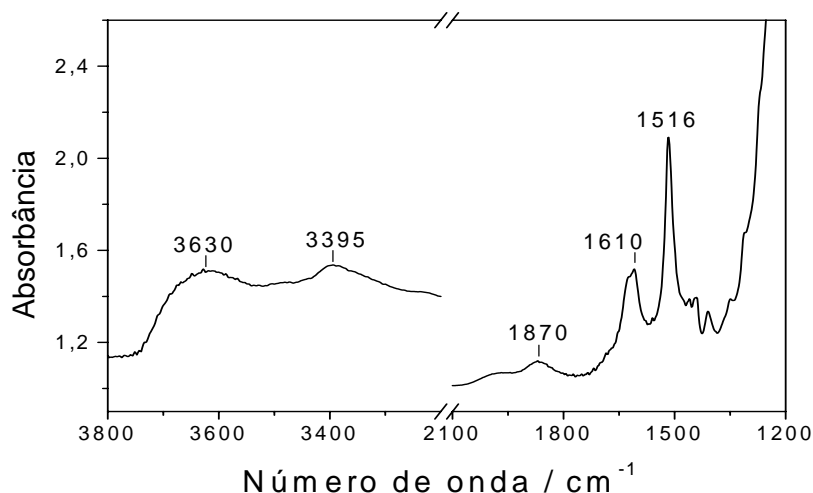
## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 EFEITO DO TEOR ORGÂNICO E DA TEMPERATURA DE GELIFICAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DO XEROGEL HÍBRIDO 3-(1,4-FENILENODIAMINA)PROPIL/ SÍLICA

As amostras do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica sintetizadas usando-se 1,5 e 5,0 mmol de precursor orgânico (FDAPS) e etanol como solvente, séries A e B, respectivamente, gelificadas nas temperaturas de 5, 25, 50 e 70 °C, foram designadas como AT e BT, onde A e B representam a concentração de precursor orgânico (FDAPS) e T representa a temperatura de gelificação (°C). Um espectro típico do xerogel híbrido está representado na Figura 5. Pode-se observar a presença dos dois componentes, inorgânico e orgânico, no material híbrido. O componente inorgânico pode ser identificado pelas bandas sobretons, típicas da sílica<sup>29</sup>, em *ca* 1870  $\text{cm}^{-1}$ , além de estiramento O-H dos grupos silanóis com máximo em 3630  $\text{cm}^{-1}$ . O componente orgânico pode ser identificado pelas bandas em: 1516  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a deformação do anel aromático; em 1610  $\text{cm}^{-1}$  de deformação angular  $\text{NH}_2$ ; e também pelo estiramento N-H em 3395  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 5.** Espectro no infravermelho da amostra B50, obtido após tratamento térmico, sob vácuo, a 100 °C.

## Resultados e Discussão

Na Tabela II são apresentados os resultados obtidos a partir da análise elementar (CHN), área superficial (BET), volume de poros e tempo de gelificação em diferentes temperaturas, para as séries A e B.

**Tabela II.** Análise elementar, área superficial, volume de poros e tempo de gelificação para os xerogéis híbridos, séries A e B, usando-se etanol como solvente e HF como catalisador.

Amostra	Concentração de DAFPS	T <sup>a</sup>	CHN <sup>b</sup> (C)	Área superficial	Volume de poro	Tempo <sup>c</sup>
	mmol	°C	mmol g <sup>-1</sup>	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	h
A05	1,5 mmol	5	0,40 ± 0,03	274 ± 14	0,6 ± 0,05	30
A25		25	0,34 ± 0,03	278 ± 14	0,6 ± 0,05	20
A50		50	0,46 ± 0,03	257 ± 13	0,6 ± 0,05	3
A70		70	0,51 ± 0,04	254 ± 13	0,6 ± 0,05	3
B05	5,0 mmol	5	0,60 ± 0,05	271 ± 14	0,2 ± 0,05	48
B25		25	1,40 ± 0,1	273 ± 14	0,3 ± 0,05	24
B50		50	1,20 ± 0,1	213 ± 12	0,4 ± 0,05	15
B70		70	1,10 ± 0,1	115 ± 10	0,2 ± 0,05	3

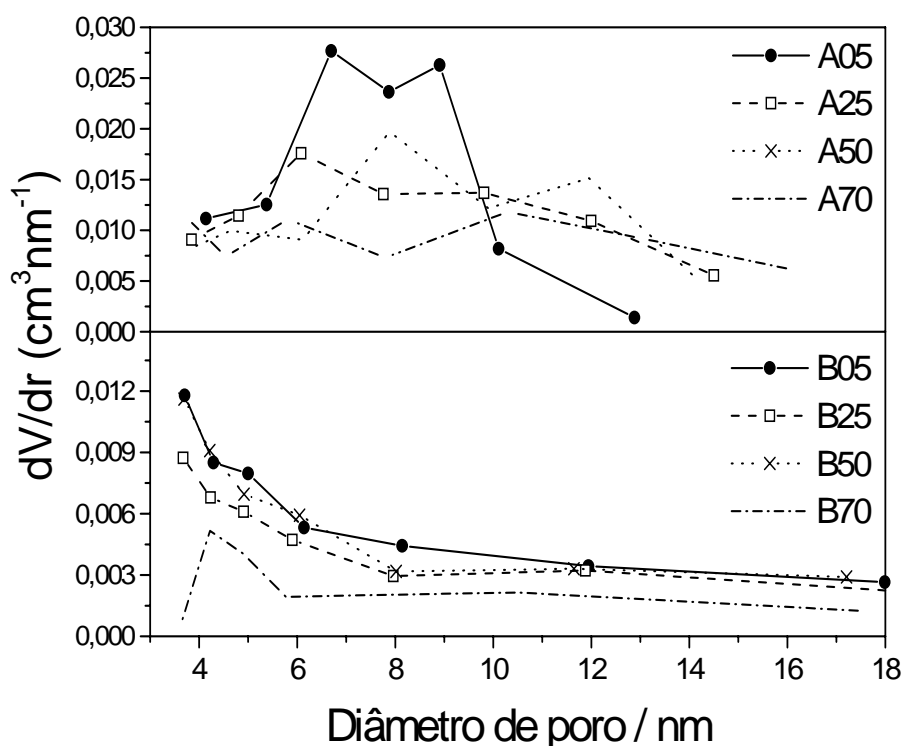
<sup>a</sup>= temperatura de gelificação; <sup>b</sup>= análise elementar (teor de carbono); <sup>c</sup>= tempo de gelificação

A partir dos resultados da análise CHN, pode-se observar que para os xerogéis da série A, onde 1,5 mmol de precursor orgânico foi adicionado à síntese, o conteúdo orgânico resultante foi aproximadamente 0,40 mmol g<sup>-1</sup>, para todas as temperaturas de gelificação. Para a série B, onde se adicionou 5,0 mmol de precursor orgânico, o conteúdo orgânico final foi aproximadamente 1,3 mmol g<sup>-1</sup>, com exceção da amostra B05, gelificada a 5 °C. Considerando que o peso final das

amostras foi próximo de 1,3 g, o conteúdo orgânico máximo esperado seria *ca.* 1,15 mmol g<sup>-1</sup> e 3,8 mmol g<sup>-1</sup> para os xerogéis das séries A e B, respectivamente. No entanto, se observa que o conteúdo orgânico final aproximou-se de um terço do valor máximo esperado, em ambas séries. Este comportamento onde uma grande fração dos orgânicos adicionados não é fixada no xerogel é comum nesse tipo de síntese, sendo justificado pela formação de uma grande fração de oligômeros que são lixiviados durante a etapa de lavagem do material<sup>50</sup>.

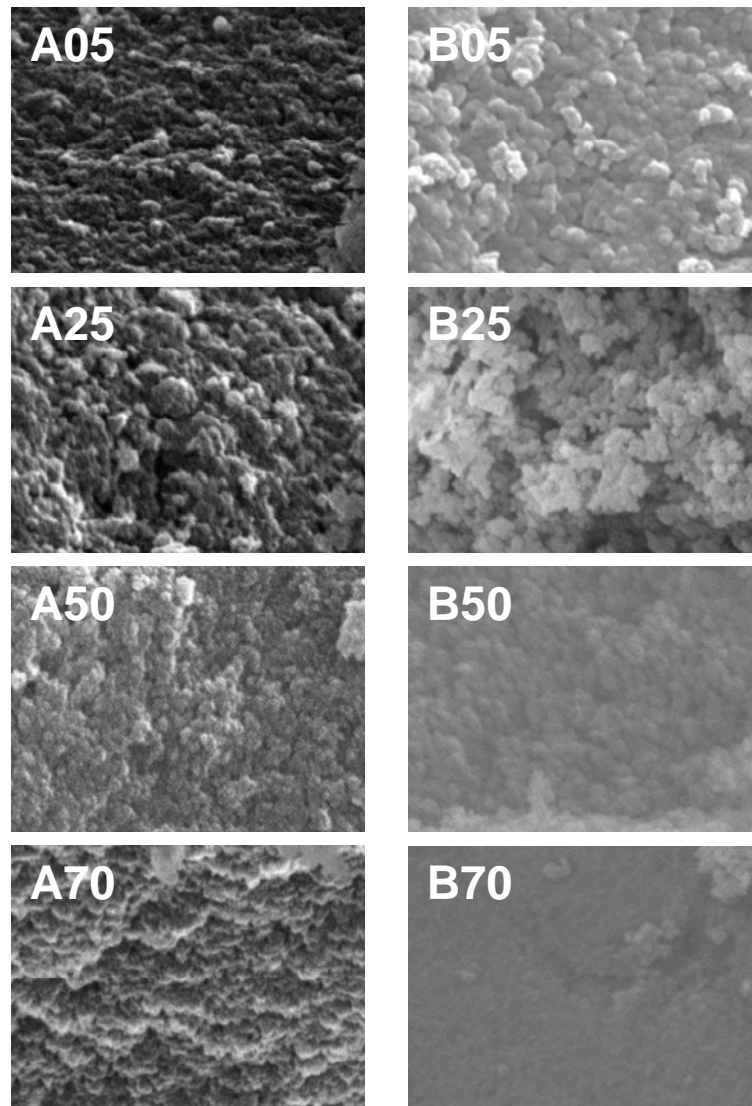
Os valores das áreas superficiais foram aproximadamente 270 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para as amostras A05, A25, B05 e B25, gelificadas a 5 e 25 °C (Tabela II), porém para as demais amostras, observou-se que aumentando a temperatura de gelificação a área superficial do xerogel diminui, sendo esse efeito mais expressivo nas amostras da série B, que contem a maior carga orgânica. Verificou-se também que o tempo de gelificação, em ambas séries, foi reduzido com o aumento da temperatura de gelificação, porém para a série B o tempo gelificação foi maior. Pode-se inferir, portanto, que o processo de condensação do organosilano deve ser mais lento que o do precursor inorgânico TEOS.

Na Figura 6 são apresentadas as curvas de distribuição de tamanho de poros, para ambas séries. De um modo geral, as amostras da série B, apresentaram poros com diâmetros menores que as amostras da série A. Na série B os poros tem diâmetros menores que 6 nm, enquanto que a série A apresentou poros com diâmetros na região entre 5 e 14 nm. Também foi observado que a porosidade diminui com o aumento da temperatura de gelificação. Esse comportamento foi interpretado considerando-se a formação de poros com menores diâmetros, devido a presença de orgânicos na estrutura do xerogel. Na literatura, resultados parecidos já foram descritos, onde se observa que os xerogéis híbridos sintetizados em presença de grandes quantidades de precursor orgânico, apresentam porosidade apenas na região de microporos, abaixo de 2 nm de diâmetro<sup>51,52</sup>. Portanto, pode-se afirmar que a porosidade está inversamente relacionada com a carga orgânica e com a temperatura de gelificação.



**Figura 6.** Curvas de distribuição de tamanho de poros do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica das séries A e B.

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 60.000 vezes são apresentados na Figura 7. Pode-se observar que a série A não apresentou diferenças morfológicas significativas. Todas as amostras dessa série mostraram uma microestrutura formada por partículas primárias. Para as amostras da série B, também se observou uma microestrutura semelhante, com exceção da amostra gelificada a 70 °C, que mostrou uma estrutura mais compacta. O aspecto morfológico das amostras é coerente com os dados obtidos através da área superficial, onde foram verificados valores semelhantes para série A, enquanto que na série B, a amostra gelificada a 70 °C apresentou a menor área superficial (Tabela II). Esses resultados revelam que o aumento da temperatura de gelificação não interfere significativamente na morfologia das amostras da série A, no entanto, influência significativamente na morfologia das amostras da série B, que apresentam maior carga orgânica.

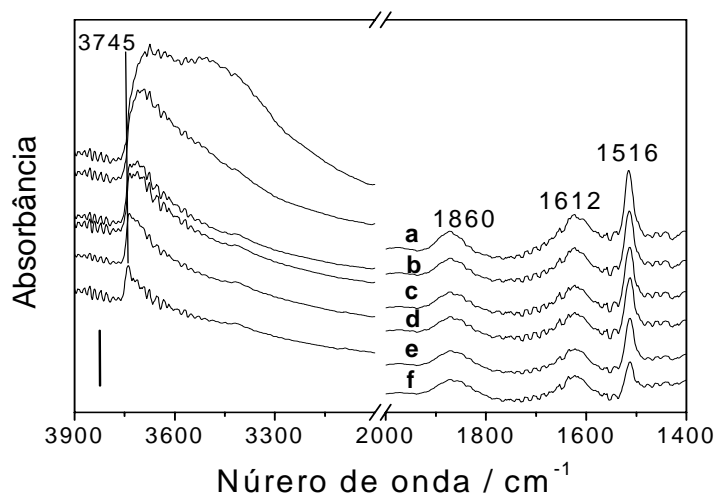


**Figura 7.** Imagens dos xerogéis, séries A e B, obtidas por microscopia eletrônica de varredura ampliada 60000 vezes. A largura da imagem é de 2,2  $\mu\text{m}$ .

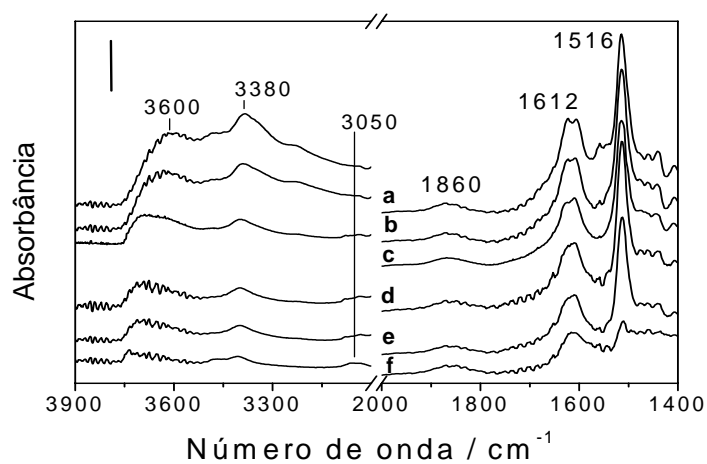
Com o auxílio da espectroscopia no infravermelho, usando-se uma cela de quartzo dotada de um forno elétrico, foi possível estudar a estabilidade térmica do componente orgânico do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica. Os espectros obtidos para as séries A e B gelificadas a 25 °C, amostras A25 e B25, previamente tratadas sob vácuo em diferentes temperaturas, estão mostrados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

É possível acompanhar a evolução das bandas dos componentes orgânicos e inorgânicos com o tratamento térmico. Nos espectros da amostra A25 (Figura 8), pode-se observar, através da banda de deformação do anel aromático em  $1516\text{ cm}^{-1}$ , que o componente orgânico encontra-se presente mesmo após tratamento térmico a 450 °C. No espectro da amostra aquecida a 100 °C, espectro 8a, vê-se que a banda de estiramento SiO-H apresenta-se muito larga, de 3700 até  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Isso é um indicativo de que os grupos silanóis encontram-se suficientemente próximos para ligarem-se por pontes de hidrogênio. A medida que a temperatura de tratamento da amostra aumenta, a banda vai afinando e deslocando-se mais a esquerda, indicando a desidroxilação da superfície com conseqüente aumento da distância média entre os grupos silanóis (Espectros 8b – 8f). Após tratamento à temperatura de 450 °C tem-se apenas silanóis livres, banda em  $3745\text{ cm}^{-1}$  (Espectro 8f), suficientemente afastados para evitarem interações por pontes de hidrogênio.

Nos espectros da amostra B25 (Figura 9), o maior teor de orgânicos é evidente. Além da banda de deformação do anel, pode-se observar a contribuição da banda de deformação angular do grupo  $\text{NH}_2$  em  $1612\text{ cm}^{-1}$  e a banda de estiramento N-H em  $3380\text{ cm}^{-1}$ . A presença de orgânicos é identificada mesmo após tratamento térmico a temperatura de 450 °C. Essa excepcional estabilidade térmica é um indicativo de que a interface orgânica/inorgânica é de natureza covalente. No espectro 9f é possível identificar até estiramento C-H do anel aromático em  $3050\text{ cm}^{-1}$ . A banda de estiramento SiO-H, da amostra B25, segue o mesmo comportamento observado nos espectros da amostra A25 mostrados na Figura 8. Ou seja, o tratamento térmico progressivo resulta em diminuição dessa banda com deslocamento para frequências mais altas, sendo que após tratamento a 450 °C observa-se apenas um pico em  $3740\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto é importante ressaltar que nos espectros da Figura 9 essas bandas são menos intensas que aquelas mostradas na Figura 8, provavelmente devido a maior concentração de orgânicos na superfície. Esses orgânicos além de diminuir a densidade dos grupos silanóis da superfície, podem ainda interagir com eles, diminuindo a intensidade das bandas.



**Figura 8.** Espectros do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica, série A, amostra A25, obtido sob diferentes temperaturas de tratamento térmico. O valor da barra é 0,2.



**Figura 9.** Espectros do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica, série B, amostra B25, obtido sob diferentes temperaturas de tratamento térmico. O valor da barra é 0,2.

Através da espectroscopia no infravermelho também foi possível obter informações sobre a fração de poros abertos e fechados no material. Essa análise é feita a partir da área sob a banda de orgânicos (anel aromático, em  $1516\text{ cm}^{-1}$ ) normalizada com a banda da sílica, em  $1870\text{ cm}^{-1}$ . A fração de orgânicos dispersos em poros abertos desmorona completamente com tratamento térmico a  $450\text{ °C}$ , sob vácuo, porém, a fração de orgânicos restante, que não desaparece mesmo após tratamento térmico a  $450\text{ °C}$ , é considerada como devida a orgânicos aprisionados em poros fechados<sup>53</sup>. Desse modo, é possível estimar a fração de cobertura orgânica, ou seja, a fração de orgânicos que se encontra na superfície do xerogel. Nesse cálculo, subtrai-se da área sob a banda de orgânicos totais, a fração referente aos orgânicos aprisionados. Os resultados são apresentados na Tabela III e Figura 10.

A grande estabilidade térmica da fase orgânica, observada para as amostras tratadas até  $300\text{ °C}$  (Tabela III e Figura 10) é uma evidência de que esses grupos orgânicos estão ligados fortemente à superfície do xerogel, de forma covalente<sup>53</sup>. Observou-se que os xerogéis gelificados a  $5\text{ °C}$ , A05 e B05, mostraram menor estabilidade térmica e maior porosidade, quando comparados aos demais xerogéis gelificados nas outras temperaturas. Como a temperatura de gelificação nesse caso, é muito baixa, a evaporação do solvente torna-se mais lenta, inibindo assim o processo de policondensação, resultando, possivelmente, em uma estrutura menos entrelaçada, com presença de oligômeros que devem ser mais facilmente desorvidos da matriz.

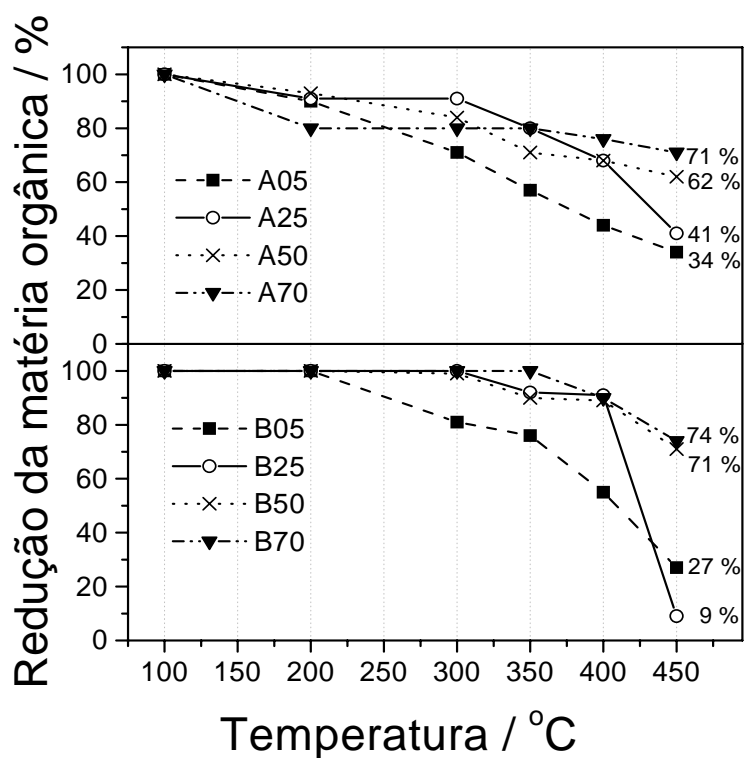


**Tabela III.** Área sob a banda IV de deformação do anel aromático em  $1516\text{ cm}^{-1}$ , para as amostras das séries A e B e fração percentual de orgânicos presentes.

Xerogel série A			Xerogel série B		
Temperatura de gelificação °C	Temperatura do tratamento térmico °C	Área sob a banda abs. $\text{cm}^{-1}$	Temperatura de gelificação °C	Temperatura do tratamento térmico °C	Área sob a banda abs. $\text{cm}^{-1}$
5	100	0,63 (100)	5	100	0,88 (100)
	200	0,57 (90)		200	0,89 (100)
	300	0,45 (71)		300	0,71 (81)
	350	0,36 (57)		350	0,67 (76)
	400	0,28 (44)		400	0,48 (55)
	450	0,22 (34)		450	0,24 (27)
25	100	0,44 (100)	25	100	2,20 (100)
	200	0,40 (91)		200	2,20 (100)
	300	0,40 (91)		300	2,23 (100)
	350	0,35 (80)		350	2,03 (92)
	400	0,30 (68)		400	2,01 (91)
	450	0,18 (41)		450	0,20 (9)
50	100	0,73 (100)	50	100	1,70 (100)
	200	0,68 (93)		200	1,73 (100)
	300	0,61 (84)		300	1,69 (99)
	350	0,52 (71)		350	1,55 (90)
	400	0,50 (68)		400	1,53 (89)
	450	0,45 (62)		450	1,23 (71)
70	100	1,00 (100)	70	100	1,27 (100)
	200	0,80 (80)		200	1,27 (100)
	300	0,80 (80)		300	1,28 (100)
	350	0,80 (80)		350	1,29 (100)
	400	0,76 (76)		400	1,14 (90)
	450	0,71 (71)		450	0,94 (74)

Pode-se observar também que as amostras A50, A70, B50 e B70, gelificadas a 50 e 70 °C, mostraram uma fração grande de orgânicos em poros fechados, aproximadamente 70%. Provavelmente isso ocorreu porque a alta temperatura de gelificação tornou o processo de policondensação muito rápido, com isso uma maior fração de componente orgânico deve ficar

presa dentro dos poros do xerogel e mesmo após a lavagem do material não se observou sua saída. Pode-se observar que a medida que a temperatura de gelificação aumenta, o tempo de gelificação diminui, promovendo a formação de xerogéis híbridos com maior fração de componente orgânico aprisionado em poros fechados (Figura 10) e com menor porosidade (Figura 6).



**Figura 10.** Redução da matéria orgânica, estimada a partir da área sob a banda IV do anel aromático, em  $1516\text{ cm}^{-1}$ , das séries A e B, termicamente tratadas em diferentes temperaturas.

## 5.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MUDANÇA DE SOLVENTE E DE pH NAS CARACTERÍSTICAS DO XEROGEL HÍBRIDO 3-(1,4-FENILENODIAMINA)PROPIL/SÍLICA

As amostras do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica sintetizadas usando-se etanol, butanol ou octanol como solventes, foram gelificadas na temperatura de 25 °C, usando-se HF como catalisador e 5 mmol de precursor orgânico (FDAPS). Três séries de amostras foram sintetizadas. Nesse experimento variou-se também o pH do meio reacional adicionando-se diferentes quantidades de catalisador ao processo sol-gel. Os xerogéis foram designados como E<sub>n</sub>, B<sub>n</sub> e O<sub>n</sub>, onde **E**, **B** e **O** representam o solvente utilizado na síntese (Etanol, Butanol e Octanol) e **n** especifica o pH do meio reacional. Na Tabela IV são apresentados os resultados de área superficial, volume de poros e tempo de gelificação para as três séries.

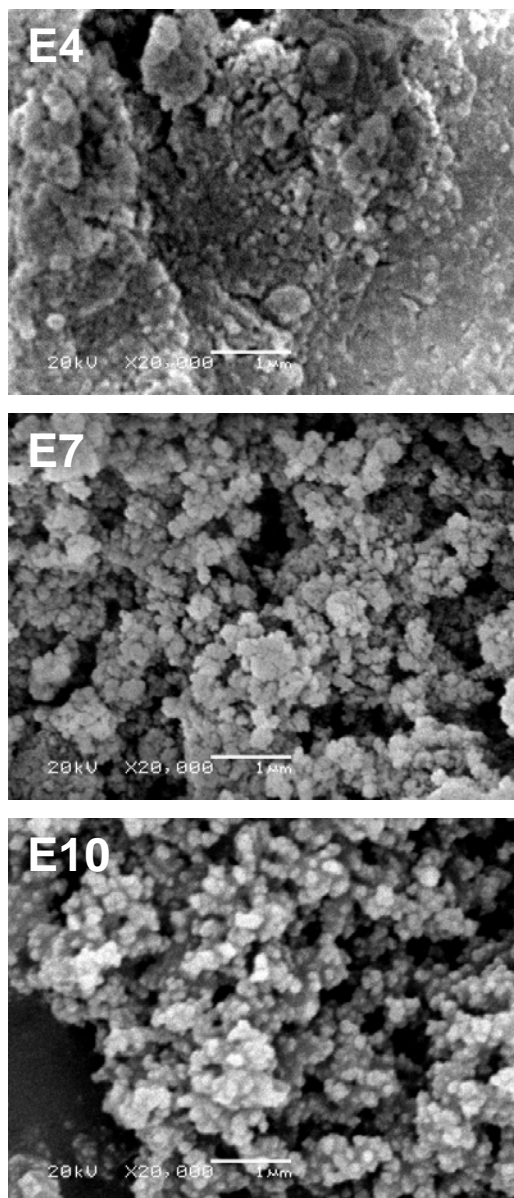
**Tabela IV.** Área superficial, volume de poros e tempo de gelificação dos xerogéis híbridos, sintetizados em diferentes solventes e pH.

Amostras	Solvente	pH	Área superficial m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Volume de poro cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Tempo de gelificação h
E <sub>4</sub>	Etanol	4	300 ± 17	0,4± 0,05	4
E <sub>7</sub>		7	200 ± 15	0,3± 0,05	10
E <sub>10</sub>		10	270 ± 14	0,3± 0,05	24
B <sub>4</sub>	Butanol	4	430 ± 22	0,4± 0,05	7
B <sub>7</sub>		7	345 ± 20	0,4± 0,05	15
B <sub>10</sub>		10	370 ± 19	0,3± 0,05	48
O <sub>4</sub>	Octanol	4	260 ± 13	0,4± 0,05	96
O <sub>7</sub>		7	200 ± 15	0,4± 0,05	168
O <sub>10</sub>		10	170 ± 17	0,3± 0,05	720

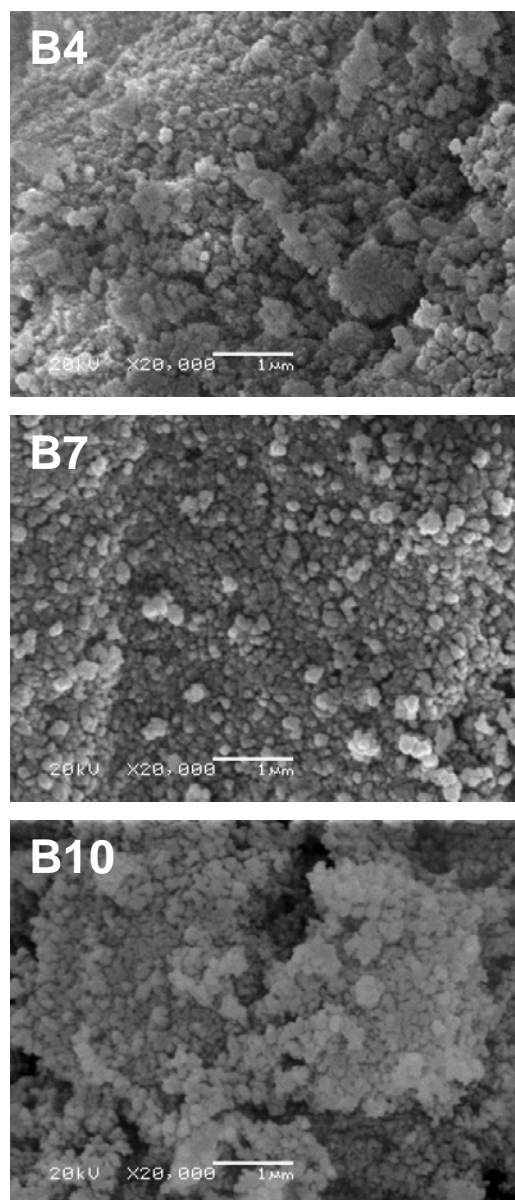
Através dos valores de áreas superficiais obtidos para as três séries de amostras, observou-se maior área superficial nas amostras gelificadas em pH 4. Entre as amostras sintetizadas com etanol e butanol observou-se o menor valor de área superficial para as amostras gelificadas em pH neutro.

A partir dos resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura, (Figuras 11, 12 e 13), verificou-se que as amostras gelificadas em etanol e butanol apresentaram partículas primárias em todos valores de pH estudados, sendo que as amostras gelificadas em pH ácido foram as mais compactas (Figuras 11 e 12). A compactação observada nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura é esperado para géis poliméricos obtidos em meio ácido, enquanto que nos géis coloidais, obtidos em pH básico é comum observar partículas esféricas de dimensões nanométricas<sup>7,14,54</sup>. Quando usou-se octanol como solvente, as amostras apresentaram-se compactadas em todos os valores de pH. Para interpretar esses resultados deve-se considerar que o catalisador utilizado nesse trabalho foi HF, que age como catalisador nucleofílico. Admite-se que a catálise realizada pelo fluoreto é mais eficiente em comparação à catálise ácida ou básica devido ao fato do fluoreto apresentar um tamanho reduzido, o que permite um ataque mais eficiente ao átomo de silício. Portanto, sugerimos que o HF inibiu o efeito das catálises ácida e básica, explicando assim as diferenças nos resultados obtidos com aqueles esperados para géis obtidos por catálise ácida ou básica<sup>7,14,54</sup>.

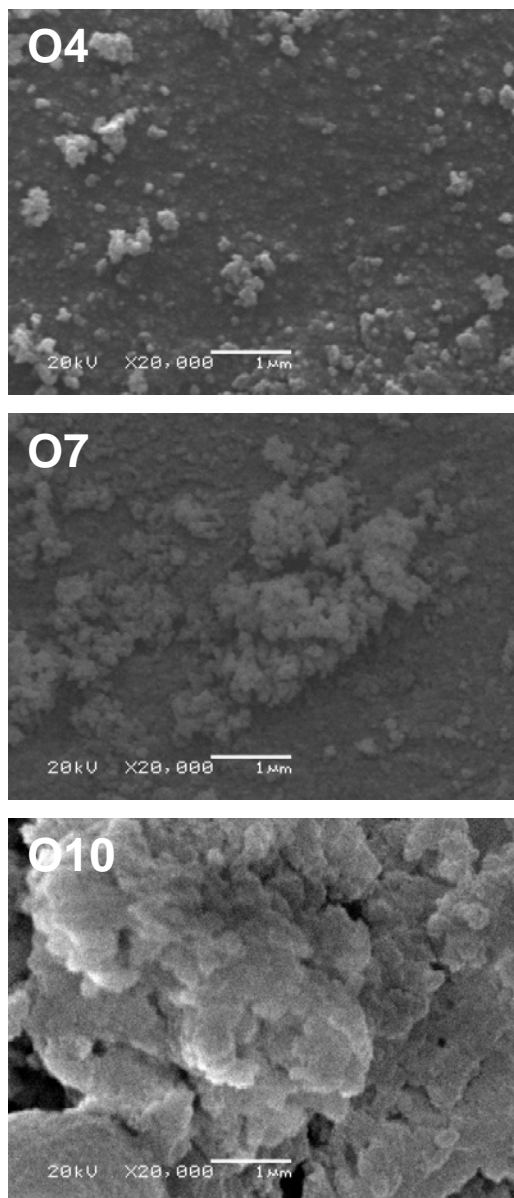
Em relação ao tempo de gelificação, pode-se observar que quanto maior a cadeia carbônica do solvente, maior foi o tempo de gelificação do xerogel, devido a diferença de pressão de vapor desses solventes. O maior tempo de gelificação foi verificado nas amostras em que usou-se o octanol como solvente.



**Figura 11.** Imagens dos xerogéis da série  $E_n$ , obtidas por microscopia eletrônica de varredura, ampliada 20000 vezes.

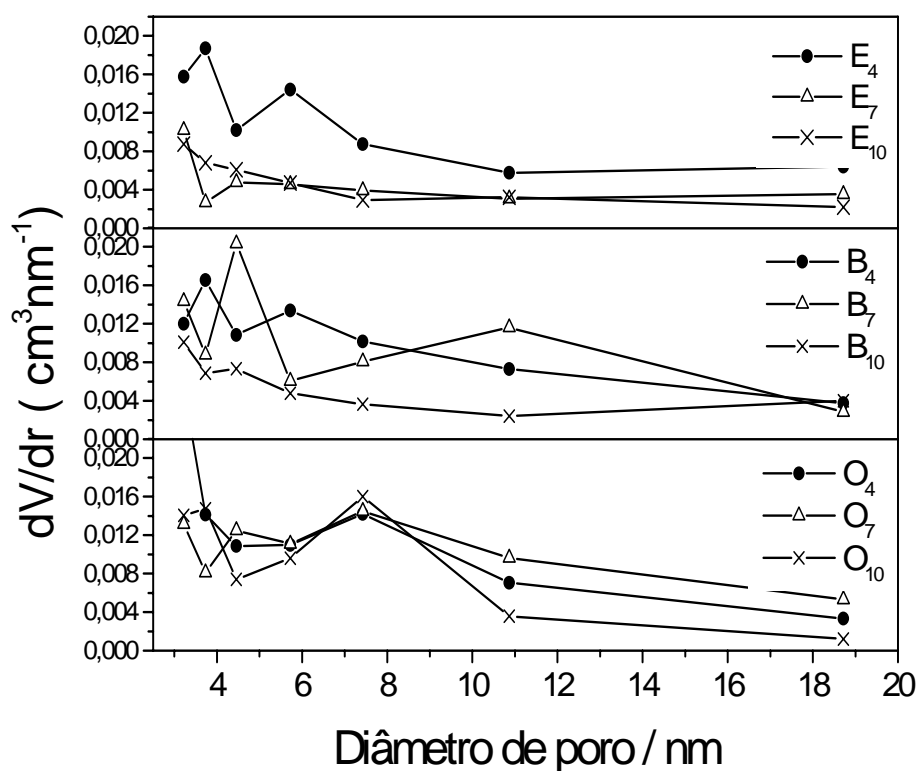


**Figura 12.** Imagens dos xerogéis da série  $B_n$ , obtidas por microscopia eletrônica de varredura, ampliada 20000 vezes.



**Figura 13.** Imagens dos xerogéis da série  $O_n$ , obtidas por microscopia eletrônica de varredura, ampliada 20000 vezes.

Na Figura 14 são apresentadas as curvas de distribuição de tamanho de poros, para amostras das séries E<sub>n</sub>, B<sub>n</sub> e O<sub>n</sub>. Pode-se observar que o solvente usado influencia na distribuição de tamanho dos poros do xerogel. As distribuições das amostras em que usou-se etanol e butanol, em pH ácido e básico, foram muito similares, enquanto que para pH neutro observou-se maior porosidade com solvente butanol. No caso das amostras sintetizadas em presença de octanol, a distribuição de tamanho de poros foi similar em toda faixa de pH. Esse resultado está em concordância com aqueles obtidos por microscopia eletrônica de varredura, onde também observou-se que quando usa-se octanol como solvente, não é possível observar variações morfológicas significativas com a mudança de pH do meio.



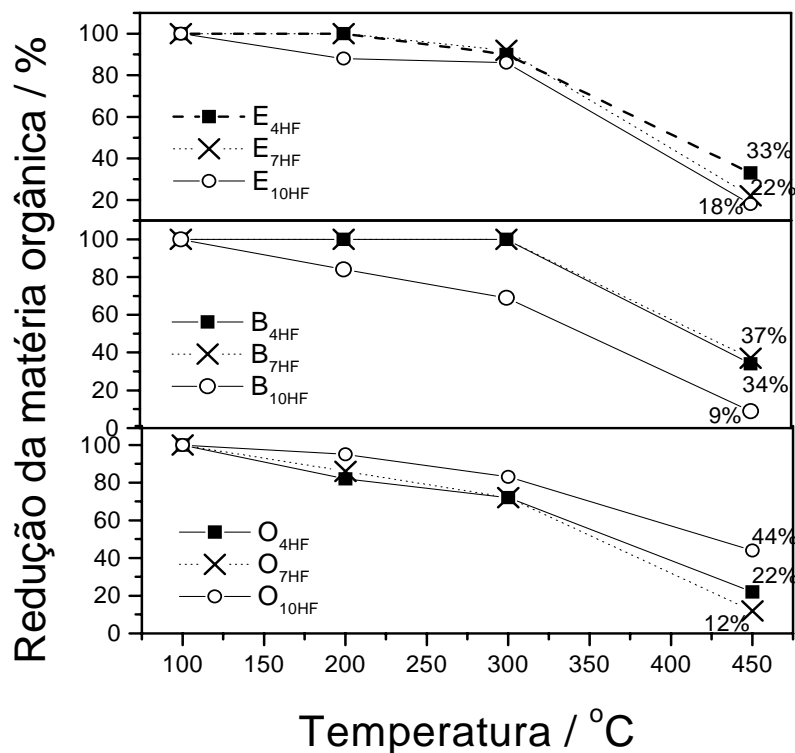
**Figura 14.** Curvas de distribuição de tamanho de poros do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica das séries E<sub>n</sub>, B<sub>n</sub> e O<sub>n</sub>.



Os xerogéis híbridos das séries E<sub>n</sub>, B<sub>n</sub> e O<sub>n</sub> também foram sondados quanto a estabilidade térmica do componente orgânico através da termoanálise no infravermelho. Os resultados estão apresentados na Tabela V e Figura 15.

**Tabela V.** Área sob a banda IV de deformação do anel aromático em 1516 cm<sup>-1</sup> para as amostras das séries E<sub>n</sub>, B<sub>n</sub> e O<sub>n</sub> e fração percentual de orgânicos presentes.

Amostra	Solvente	Temperatura do tratamento térmico °C	Área sob a banda (abs. cm <sup>-1</sup> )
E <sub>4</sub>	Etanol	100	0,40 (100)
		200	0,40 (100)
		300	0,36 (90)
		450	0,13 (33)
E <sub>7</sub>		100	0,70 (100)
		200	0,74 (100)
		300	0,68 (92)
		450	0,16 (22)
E <sub>10</sub>		100	0,65 (100)
		200	0,56 (86)
		300	0,53 (82)
		450	0,15 (23)
B <sub>4</sub>	Butanol	100	0,35 (100)
		200	0,35 (100)
		300	0,35 (100)
		450	0,12 (34)
B <sub>7</sub>		100	0,43 (100)
		200	0,43 (100)
		300	0,43 (100)
		450	0,16 (37)
B <sub>10</sub>		100	0,86 (100)
		200	0,72 (84)
		300	0,59 (69)
		450	0,08 (9)
O <sub>4</sub>	Octanol	100	0,72 (100)
		200	0,59 (82)
		300	0,52 (72)
		450	0,16 (22)
O <sub>7</sub>		100	2,13 (100)
		200	1,84 (86)
		300	1,53 (72)
		450	0,25 (12)
O <sub>10</sub>		100	1,07 (100)
		200	1,02 (95)
		300	0,89 (83)
		450	0,47 (44)



**Figura 15.** Redução da matéria orgânica, estimada a partir da área sob a banda IV do anel aromático em  $1516\text{ cm}^{-1}$ , das séries  $E_n$ ,  $B_n$  e  $O_n$ , termicamente tratadas em diferentes temperaturas.

Pode-se observar que os híbridos sintetizados usando-se etanol como solvente apresentaram maior estabilidade térmica do componente orgânico, seguidos das amostras obtidas em butanol. A menor estabilidade térmica foi encontrada para as amostras sintetizadas usando-se octanol como solvente. Esse comportamento foi explicado considerando-se as características dos solventes. Como o etanol apresenta menor tamanho de cadeia carbônica e maior pressão de

vapor, o processo de policondensação é favorecido pela maior velocidade de evaporação do solvente. Nessa situação fica facilitada a aproximação dos grupos alcóxidos e silanóis resultando em maior velocidade de reação de policondensação. Assim, obtém-se uma rede tridimensional mais entrelaçada que conseqüentemente será mais rígida, resultando em xerogéis híbridos termicamente mais estáveis. Quando usou-se o solvente octanol, que apresenta maior cadeia carbônica, observou-se que o tempo de gelificação foi maior, isso devido a menor velocidade de evaporação, tornando o processo da transição sol-gel muito lento. Adicionalmente, solvente com cadeia maior impõem maior impedimento estérico para a aproximação dos monômeros e oligômeros, inibindo assim a policondensação. Essa condição propicia a formação de uma rede menos entrelaçada, com maior quantidade de oligômeros que podem ser mais facilmente desorvidos no tratamento térmico. Como conseqüência, constatamos que os xerogéis híbridos da série  $O_n$  apresentam menor estabilidade térmica do componente orgânico.

A presença de grupos orgânicos nas amostras após tratamento térmico a 450 °C foi interpretada como sendo devida a uma quantidade de matéria orgânica encapsulada em poros fechados do xerogel híbrido. A fração de orgânicos encapsulados oscilou entre 9 e 44 % (Figura 15 e Tabela V).

---

## **CONCLUSÃO**

## 6. CONCLUSÃO

O método sol-gel foi satisfatório para a síntese do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica, obtido em diferentes condições experimentais de síntese, tais como: quantidade de conteúdo orgânico, temperatura de gelificação, solvente e pH do meio reacional. Os espectros no infravermelho mostram bandas características de um híbrido organo-inorgânico com interface de natureza covalente, apresentando, de um modo geral, a fase orgânica estável até 300 °C.

Pode-se inferir que a morfologia do xerogel híbrido 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica, é diretamente influenciada pela temperatura de gelificação, quantidade de conteúdo orgânico adicionada à síntese e pelo pH do meio reacional. Verificou-se nesse trabalho que a quantidade de matéria orgânica inserida ao material foi proporcional à quantidade de precursor orgânico adicionado, sendo que o conteúdo orgânico final das amostras das séries A e B, aproximou-se de um terço do valor máximo esperado.

O aumento de temperatura de gelificação produz diminuição da área superficial e da porosidade dos xerogéis híbridos, principalmente para as amostras da série B que apresentaram maior conteúdo orgânico. Nessas amostras os poros foram menores que 6 nm de diâmetro, enquanto as amostras da série A apresentaram poros com diâmetros na região entre 5 e 14 nm.

Pode-se observar também, que o tempo de gelificação dos xerogéis híbridos, diminui com o aumento da temperatura de gelificação, sendo esse efeito mais expressivo para as amostras da série B, que contem maior fração de orgânicos. Através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, observou-se que o aumento da temperatura de gelificação não influencia significativamente na morfologia das amostras da série A, no entanto, influencia na morfologia das amostras da série B.

Comparando-se a estabilidade térmica das amostras das duas séries A e B, observou-se que as amostras gelificadas a 5 °C apresentaram menor estabilidade térmica em relação as demais amostras gelificadas nas outras temperaturas. Provavelmente a baixa temperatura de gelificação inibe a formação da rede estrutural do xerogel. No caso das amostras gelificadas a 50 e 70 °C, em ambas séries, o componente orgânico mostrou-se bastante estável, entretanto essas amostras

apresentaram uma maior fração de orgânicos em poros fechados, aproximadamente 70%. Assim considerando-se estabilidade térmica e cobertura orgânica, as amostras gelificadas a 25 °C, mostraram os melhores resultados.

Para os xerogéis da série  $E_n$ ,  $B_n$  e  $O_n$ , pode-se observar que o pH e o solvente também são variáveis que influenciam nas características dos xerogéis híbridos. Comparando-se os resultados de área superficial obtidos, verificou-se que as amostras gelificadas em pH 4, nos três solventes, apresentaram maior área superficial. Os menores valores de área superficial foram obtidos para as amostras  $E_7$  e  $B_7$ , gelificadas em pH neutro.

O tempo de gelificação dos xerogéis foi fortemente influenciado pelo pH e pelo solvente escolhido. Quanto maior o valor de pH do meio, maior foi o tempo de gelificação. O tempo de gelificação também foi proporcional ao tamanho da cadeia carbônica do álcool usado como solvente.

Através dos resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura observou-se que nos xerogéis sintetizados em etanol e butanol houve a formação de partículas primárias, sendo que as amostras sintetizadas em meio ácido foram as mais compactas. No caso do solvente octanol, a presença de partículas primárias não foi tão clara, os xerogéis dessa série apresentaram estruturas compactadas em todos os valores de pH.

As curvas de distribuição de tamanho de poros para os xerogéis da série  $O_n$ , foram semelhantes em todos valores de pH. Essa série apresentou poros com diâmetro na região de 6 e 8 nm.

Em relação à estabilidade térmica pode-se observar que os xerogéis sintetizados usando-se etanol apresentaram maior estabilidade térmica do componente orgânico, seguido de butanol e com menor estabilidade encontram-se os xerogéis sintetizados com octanol. O octanol por apresentar menor pressão de vapor e maior cadeia carbônica deve inibir o processo de policondensação, que por sua vez resulta em formação de espécies oligoméricas menos entrelaçadas à rede que devem ser mais facilmente desorvidas do sólido.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

**7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A; *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.
2. Judeinstein, P.; Sanchez, C.; *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511.
3. Fogar, K.; *Catalysts Catalysis, Science and Technology.* **1984**, 6, 227.
4. Steven, M. J.; *J. Non-Cryst. Solids.* **2001**, 291, 206.
5. Alfaya, R. V. S.; Gushikem, Y.; Alfaya, A. A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 281
6. Fujiwara, S. T.; Gushikem Y.; Alfaya, R. V.S.; *Colloids Surf. A.* **2001**, 178, 135.
7. Hiratsuka, R.S.; Santili, C.V.; Pulinelli, S.H.; *Quim. Nova*, **1995**, 18, 171.
8. Airoldi, C.; de Farias, R. F.; *Química Nova.* **2004**, 27, 1, 84.
9. Bem, F.; Boury, B.; Corriu, R. J. P.; Le Strat, V.; *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3249.
10. Sarwar, M. I.; Ahmad, Z.; *Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 89.
11. Li, J.; Tan, S.N.; *Anal. Lett.* **2000**, 33,1467
12. Vaghetti, J. C. P.; Zat, M.; Bentes, K. R. S.; Ferreira, L. S.; Benvenuti, E. V.; Lima, E. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**,18, 376.
13. Alfaya, A. S.; Kubota, T. L.; *Quim. Nova.* **2002**, 25, 835.
14. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, **1990**.
15. Kraus, A; Schneider, M.; Gubel, A.; Mullen, K.; *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 763.
16. Signorini, R.; Zerbeto, M.; Meneghetti, M.; Bozio, R.; Maggini, M.; De Faveri, C.; Prato, M.; Scorrano, G.; *Chem. Commun.* **1996**, 1891.
17. Ikeda, Y.; Tanaka, A; Kohjiya, S.; *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1497.
18. Ahmad, Z.; Sarwar, M.I.; Mark, J.E.; *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 259.
19. Sung, P.H.; Hsu, T.F.; Ding, Y.H.; Wu, A.Y.; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1642.
20. Lee, S.K.; Okura, I.; *Analyst* **1997**, 122, 81.
21. Lim, M. H.; Blanford, C.F.; Stein, A; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 467.
22. Rhijn, W.M.V.; De Vos, D.E.; Sels, B.F.; Bossaert, W.D.; Jacobs, P.A; *Chem. Commun.* **1998**, 317.
23. Corriu, R. J. P.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1109.
24. Kickelbick, G.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 83.
25. Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E.; *Polyedron.* **2000**, 19, 307.
26. Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.* **1990**, 90,33.



27. Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1420.
28. Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A.; *J. Non-Cryst. Solids.* **1994**, 63, 1.
29. Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenuti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 159.
30. Iler, R.K.; *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.
31. Keefer, K.D.; Brinker, C.J.; Clark, D.E.; Ulrich, D.R.; in *Ceramics Through Chemistry*, (North-Holland, New Yoir), **1984**, 15.
32. Pohl, E.R.; Osterholtz, F.D.; *Molecular Characterization of Composite Inferf.* H. Ishida, G. Kumar, New York, **1985**, 157.
33. Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3373.
34. Brinker, C.J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 31.
35. Buckley, A.M.; Greenblatt, M.; *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 599.
36. Voronkov, M.G.; Mileshekevich, yuzhelevski,; *The Siloxane Bond*, New York, **1978**.
37. Andrianov, K.A.; *Metal Organic Polymers*, Wiley, New York, **1965**.
38. Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Vioux, A; Pauthe, M.; and J. Phalippou in *Ultrastructura Processing of Advanced Ceramics.* **1988**, 113.
39. Sacks, M. D.; Shev, R. S.; in “ *Science of Ceramic Chemical Processing*”, Edited by Hench, L.L and Ulrich. D. R.; Wiley, New York, **1986**, 100.
40. Flory, P. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3083.
41. Stockmayer, W. H.; *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 45.
42. Sakka, S.; Kozuka, H.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 142.
43. Allinger, N. L.; Cava, M. P.; Jongh, D. C.; *Química Orgânica*, Guanabara Koogan S.A; Rio de Janeiro, 1979.
44. School of Engineering e Physical Sciences – www. Hw. Ac. Uk/Chewww/research/services/chn.
45. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
46. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, **1982**, 41.
47. Webb, P. A; Orr, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology.* **1997**, 24.
48. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.

49. Polígrafo da disciplina Caracterização de Polímeros IV ministrada pelo Dr. Telmo Ojeda no curso de especialização em Petroquímica: Catálise e Polímeros, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
50. Franken, L.; dos Santos, L. S.; Caramão, E. B.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *Quim. Nova.* **2002**, 25, 563.
51. Pavan, F. A.; Magalhães, W. F.; Luca, M. A.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *J. Non-Cryst. Solids.* **2002**, 311, 54.
52. Ryo, R.; Ko, C. H.; Kruk, M.; Antoschshuk, V.; Jaroniec, M.; *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 100, 11465.
53. Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; Gushikem, Y.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, 68, 199.
54. Nassar, E. J.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y.; *Quim. Nova.* **2002**, 25, 27.