

Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza

Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo

Curso de Tecnologia em Materiais

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE AEROGÉIS DE
SÍLICA A PARTIR DA TROCA DE SOLVENTE COM HMDS**

Stéfany Senas Figueiredo

São Paulo

2018

Stéfany Senas Figueiredo

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE AEROGÉIS DE
SÍLICA A PARTIR DA TROCA DE SOLVENTE COM HMDS**

Monografia apresentada como requisito
para obtenção do título de Tecnóloga em
Materiais pela Faculdade de Tecnologia
de São Paulo.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Duarte
Del Cacho

São Paulo

2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Profa. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho pela orientação desse trabalho e por ser uma brilhante profissional. Agradeço por transmitir seus conhecimento e por fazer desse trabalho uma experiência positiva.

Aos professores Davinson Mariano da Silva e Newton Haruo Saito por terem aceitado o convite para a banca examinadora e por toda a ajuda e conhecimento transmitidos durante a graduação.

À Mariana Silva de Araújo, pelo auxílio nas caracterizações de FTIR, realizadas no laboratório do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM). Ao Gabriel Oliveira pela realização da análise de BET no Laboratório de Caracterização Física. E ao Gustavo Marcatti pelo auxílio nas medidas de ângulo de contato realizadas no Laboratório de Sistemas Integráveis.

À FATEC-SP, por todo o espaço e infraestrutura cedido durante a realização desse trabalho.

À minha família, especialmente a minha mãe, por todas as mensagens de carinho e amor incondicional.

Ao meu amigo e namorado Josivanir Gomes por todo o carinho, companheirismo, paciência e incentivo.

Aos meus amigos pelo apoio durante a graduação, em especial ao Jonathan Clementino e a Leila Espósito, pelos momentos de descontração, nervosismo e alegria.

A todos os que, direta ou indiretamente, fizeram parte da minha formação.

E agradeço também a Deus pelo dom da Vida!

“QUANDO TIVER QUE ESCOLHER ENTRE ESTAR CERTO E SER GENTIL, ESCOLHA SER GENTIL”.

(August Pullman, personagem do filme “Extraordinário”)

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção do aerogel de sílica com estrutura porosa pelo processo de síntese sol-gel e a modificação da sua superfície, utilizando agente sililante, visando o caráter hidrofóbico do mesmo. Para a fabricação das amostras do aerogel de sílica foi utilizado o TEOS como precursor, o etanol como solvente, o ácido nítrico e o hidróxido de amônio como catalisadores das reações de hidrólise e condensação e o aditivo de secagem DMF. As etapas de geleificação e envelhecimento foram realizadas em pressão e temperatura ambiente por um período de 30 dias. O processo de sililação da superfície dos géis de sílica foi realizado a partir da troca de solvente, usando HMDS e heptano (em proporções de 4:1 e 1:4) por 24 h. Os resultados da análise de FTIR apresentaram, conforme esperado, a redução e desaparecimento de bandas características dos grupos hidroxila presentes nas ligações silanóis ($\text{Si} - \text{OH}$), e o aparecimento dos modos vibracionais do grupo orgânico $\text{Si} - \text{CH}_3$, resultante da reação com o agente sililante HMDS, deixando o material com característica hidrofóbica. As medidas do ângulo de contato apresentaram valores maiores que 90° , confirmando o caráter hidrofóbico dos aerogéis de sílica após sililação. A área de superfície, o volume e tamanho dos poros foram medidos pela análise de BET, verificando uma estrutura predominantemente mesoporosa do aerogel de sílica, com diâmetro médio de aproximadamente 2,2 nm para a amostra sem troca de solvente e 3,2 nm para a amostra submetida à sililação, pois a modificação da superfície dos aerogéis favorece o aumento do tamanho do poro e a diminuição do volume do mesmo e da área de superfície. Os resultados do DRX evidenciaram a estrutura amorfa dos aerogéis, mesmo após a reação com o agente sililante. Esses resultados confirmam que a modificação da superfície dos aerogéis de sílica através do processo de troca de solvente com HMDS e heptano foi eficiente para promover a hidrofobicidade desse material.

Palavras-chaves: aerogel de sílica, sol-gel, sililação, HMDS, heptano, hidrofobicidade, troca de solvente.

Sumário

1. Introdução	10
2. Revisão Bibliográfica.....	13
2.1 Sílica	13
2.2 Sílica aerogel	15
2.2.1 Propriedades da Sílica Aerogel	16
2.2.1.1 Estrutura dos Poros.....	17
2.2.1.2 Condutividade Térmica.....	18
2.2.1.3 Hidrofobicidade	19
2.2.2 Aplicações da Sílica Aerogel	22
2.3 Síntese de aerogéis	23
2.3.1 Processo de secagem	26
2.3.2 Modificação da superfície por agentes sililantes	27
3. Metodologia	31
3.1 Produção das amostras de sílica pela rota Sol-Gel	31
3.1.1 Materiais Utilizados.....	31
3.1.2 Produção das Amostras	32
3.1.3 Modificação da Superfície da Sílica	34
3.1.4 Caracterização das Amostras	36
3.1.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
3.1.4.2 Medidas de ângulo de contato.....	39
3.1.4.3 Área de superfície específica e Tamanho de Poros pelo método BET	41
3.1.4.4 Difração de Raios X	45
4. Resultados e Discussão	47
4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	47
4.2 Medidas de Ângulo de Contato	51
4.3 Área de Superfície Específica e Tamanho de Poro pelo Método BET	53
4.4 Difração de Raios X	60
5. Conclusão	61
6. Trabalhos Futuros	63
7. Referências	64

Lista de Siglas

HMDS: Hexametildisiloxano

MTMS: Metiltrimetoxisilano

MTES: Metiltriethoxisilano

TMOS: Tetrametilortosilicato

TEOS: Tetraetilortosilicato

HMDZ: Hexametildisilazano

TMCS: Clorotrimetilsilano

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

BET: Brunauer-Emmett-Teller

U: Coeficiente de transferência de calor

DCCA: Aditivo químico de controle de secagem

DMF: N,N-dimetilformamida

OXA: Ácido oxálico

GLY: Glicerol

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

CCD: Dispositivo de carga acoplada

BDDT: Braunauer, Deming, Deming e Teller.

DRX: Difração de raios X

BJH: Barett-Joyner-Halenda

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação da unidade estrutural da sílica com 2 tetraedros compartilhados [33].	13
Figura 2 – Representações tridimensionais para a estrutura do (a) dióxido de silício cristalino, e (b) dióxido de silício amorfo [34].	14
Figura 3 – Grupos silanóis e siloxanos na superfície da sílica [adaptado de 10].	15
Figura 4 – a) Aerogel de sílica granulado; b) micrografia do MEV do aerogel de sílica [37].	16
Figura 5 – Representação dos diferentes tipos de poros em um sólido poroso [41].	18
Figura 6 – Imagem de uma gota de água sobre a superfície hidrofóbica de uma aerogel de sílica [13].	20
Figura 7 – Diagrama de gotas sobre a superfície de um sólido com diferentes graus de molhabilidade e correspondentes valores de ângulo de contato [42].	21
Figura 8 – Comparação do desempenho de isolamento térmico em função da: (a) espessura do material para atingir um valor de $U = 0,2 \text{ W/m}^2\text{K}$; e (b) custo por m^2 dos materiais [Adaptado de 37].	22
Figura 9 – Representação da formação de rede do gel a partir do alcóxido TEOS. [adaptado de 53].	25
Figura 10 – Representação esquemática das etapas de formação do gel após secagem [adaptado de 10].	26
Figura 11 – Forças de superfície de contração em poros de diferentes tamanhos durante a secagem [adaptado de 48].	27
Figura 12 – Reação do agente sililante na superfície da sílica [Adaptado de 59].	28
Figura 13 – Sililação da superfície do aerogel com HMDS [Adaptado de 29 e 59].	29
Figura 14 – Representações esquemáticas da modificação da superfície de aerogéis de sílica: (a) superfície não modificada, ou seja, antes da troca de solvente; (b) após modificação da superfície com MTES; e (c) superfície modificada com co-precursos MTES-TMCS [Adaptado de 62].	30
Figura 15 – Fluxograma das etapas de produção das amostras de sílica pela rota sol-gel.	32
Figura 16 – Molde de seringa adaptado para fabricação do gel.	33

Figura 17 – Amostra do aerogel de sílica após geleificação e envelhecimento em pressão e temperatura ambiente.....	33
Figura 18 – Amostras imersas em solução de HMDS e heptano.	35
Figura 19 – Amostras de aerogéis de sílica após a etapa de secagem.....	36
Figura 20 – Modo de vibração molecular: os sinais x e • indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente [10].	37
Figura 21 – Imagens do procedimento de preparação das amostras para análise de FTIR.....	38
Figura 22 – Equipamento de FTIR utilizado nas análises.....	39
Figura 23 – Representação das energias interfaciais e do ângulo de contato (θ) [77].	39
Figura 24 – Equipamento utilizado para análise do ângulo de contato (à esquerda) e detalhe da formação da gota (à direita).	40
Figura 25 – Representação esquemática dos seis tipos de isothermas de adsorção. Setas azuis indicam laços de histerese, setas vermelhas, o começo de multicamadas [80].	43
Figura 26 – Tipos de laços de histerese presentes tipicamente nos isothermas de adsorção tipo IV e V [80].	44
Figura 27 – Funcionamento de um difratômetro de raios X.	46
Figura 28 – Equipamento utilizado para análise de DRX.	46
Figura 29 – Espectro de FTIR do aerogel de sílica sem modificação da superfície pelo processo de sililação.	48
Figura 30 – Espectro de FTIR dos aerogéis de sílica após sililação, proporção de HMDS e heptano de 4:1 (amostra SGTS1) e 1:4 (amostra SGTS2).....	49
Figura 31 – Espectro de FTIR dos aerogéis de sílica sem modificação da superfície (SGST) e após sililação, proporção de HMDS e heptano de 4:1 (amostra SGTS1) e 1:4 (amostra SGTS2).	50
Figura 32 – Imagens obtidas a partir da análise do ângulo de contato.	51
Figura 33 – Aerogéis de sílica apresentando características hidrofóbicas após o processo de sililação: SGTS1 (à esquerda) e SGTS2 (à direita).	52
Figura 34 – Isoterma de adsorção-dessorção gasosa do aerogel de sílica sem modificação da superfície (SGST).	54
Figura 35 – Isoterma de adsorção-dessorção gasosa do aerogel de sílica após sililação (SGTS1), proporção 4:1 de HMDS:heptano.	54

Figura 36 – Isoterma de adsorção-dessorção gasosa do aerogel de sílica após sililação (SGTS2), proporção 1:4 de HMDS:heptano.	55
Figura 37 – Distribuição do tamanho de poros do aerogel de sílica sem modificação da superfície (SGST).	58
Figura 38 – Distribuição do tamanho de poros do aerogel de sílica com modificação da superfície 1 (SGTS 1).....	58
Figura 39 – Distribuição do tamanho de poros do aerogel de sílica com modificação da superfície 2 (SGTS 2).....	59
Figura 40 – Difractogramas dos aerogéis de sílica sem modificação de superfície (SGST) e após o processo de sililação (SGTS 1 e SGTS 2).	60

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades típicas dos aerogéis de sílica [13].	17
Tabela 2 – Quantidade dos reagentes utilizados para a produção das amostras via rota sol-gel.	31
Tabela 3 – Ordem de imersão dos géis para modificação da superfície por sililação.	34
Tabela 4 – Parâmetros utilizados na secagem das amostras após sililação.	35
Tabela 5 – Principais frequências de vibração de espectros de FTIR reportados na literatura de géis de sílica.	47
Tabela 6 – Valores dos ângulos de contato das amostras dos aerogéis de sílica.	52
Tabela 7 – Propriedades texturais dos aerogéis de sílica com e sem modificação da superfície, obtidas a partir da análise de BET.	56

1. Introdução

Nos últimos anos têm surgido novos materiais com propriedades diferenciadas, como os aerogéis. Estes correspondem aos sólidos mais leves já produzidos, uma vez que apresentam uma estrutura com mais de 96% de porosidade e apenas 4% ou menos, relativos a uma matriz sólida. No entanto, os aerogéis de sílica (SiO_2), ou à base de sílica são os mais comumente estudados [1; 2].

A sílica foi utilizada neste trabalho, pois apresenta propriedades como elevada temperatura de fusão, inércia química, transparência óptica, baixo coeficiente de expansão, isolamento elétrico e térmico, entre outros [3;4]. Além disso, apresenta inúmeras aplicações como, por exemplo, na composição de fibras ópticas, sensores [5] e amplificadores [6], na indústria eletrônica, onde a sílica é usada como material dielétrico, em máscaras para litografia [7], na fabricação de cadinhos para crescimento de cristais de silício [8], lentes especiais [9] e outras funções como isolamento térmico de fornos de alta temperatura [10].

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de aerogéis de sílica pelo processo sol-gel e sua modificação de superfície pelo método químico de sililação a partir da troca de solventes, visando obter a hidrofobicidade desses aerogéis para aplicações tecnológicas. Este aspecto tem despertado grande interesse nas pesquisas científicas, pois apresenta potencial de aplicação no setor ambiental, na busca por materiais que consigam minimizar ou reter o impacto de poluentes, como metais pesados e rejeitos tóxicos [11].

Como objetivos específicos destacam-se o estudo da influência da concentração do agente sililante HMDS nas propriedades hidrofóbicas e texturais, tais como, área de superfície específica, diâmetro e distribuição do tamanho de poros; e avaliação do processo de modificação de superfície a partir da troca de solvente.

As características mais relevantes dos aerogéis de sílica são a elevada porosidade (que pode aproximar-se de 99%), área de superfície específica elevada (500–1200 m^2/g), e densidade baixa (0,003 – 0,35 g/cm^3) [12]. Estas características conduzem a propriedades únicas, como a baixa condutividade térmica (0,01 – 1 W/mK) e a grande acessibilidade à superfície interna através da rede porosa [13].

Para a obtenção de aerogéis de sílica, o método de síntese escolhido foi o sol-gel, já que apresenta inúmeras vantagens, como por exemplo, a utilização de temperaturas mais baixas que outros processos convencionais, possibilitando maior controle da síntese, além da obtenção de materiais com alto teor de pureza, homogeneidade química e uma estrutura porosa [10].

Ao longo das últimas décadas, muitos estudos têm sido feitos relativamente à síntese dos aerogéis. Estes podem ser formados a partir de uma grande variedade de precursores, entre os quais alcóxidos de metal, materiais poliméricos ou precursores à base de carbono [14]. A produção de aerogéis pode ser efetuada através de uma grande variedade de precursores, contudo, visando obter propriedades hidrofóbicas. Neste sentido, o agente sililante Hexametildisiloxano (HMDS), usado como precursor neste trabalho, é muito promissor uma vez que além de possibilitar a obtenção de materiais super-hidrofóbicos, também proporciona uma boa flexibilidade que possibilita uma boa adaptação e acessibilidade do material a diferentes sistemas [15].

A modificação química da superfície da sílica pode ser realizada a partir da utilização de um agente sililante [16; 13], como o hexametildisiloxano (HMDS), onde ocorre o processo de sililação, que consiste na substituição dos grupos silanóis ($\text{Si} - \text{OH}$) presentes na superfície do sólido por grupos siloxanos inertes ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) [17; 18], tornando a superfície de um aerogel hidrofóbica.

Uma das propriedades mais importantes dos aerogéis de sílica é a possibilidade de controlar o seu grau de hidrofobicidade [19], através da combinação de precursores do tipo organosilanos, em várias proporções, para obter aerogéis com diferentes graus de hidrofobicidade [20].

A utilização de materiais com superfícies hidrofóbicas têm ganhado visibilidade em razão das possíveis aplicações tecnológicas, como na área médica, ambiental, automobilística e outras [21-25].

Os aerogéis de sílica hidrofóbicos, apresentados na literatura, são obtidos através de um único precursor hidrofóbico, por exemplo, o metiltrimetoxisilano (MTMS) ou metiltrietoxisilano (MTES), recorrendo à sua mistura com precursores hidrofílicos, por exemplo tetrametilortosilicato (TMOS) ou tetrametilortosilicato (TEOS), e hidrofóbicos ou através da modificação de superfície dos compostos hidrofílicos [15].

Na literatura existem diversas publicações de aerogéis à base de sílica [26]. No entanto, dos trabalhos reportados nas referências, os que realizam a modificação química da superfície da sílica, a partir do agente sililante (HMDS), como no presente trabalho, são destacados a seguir.

O trabalho de Sindorf et. al. apresentou um processo de sililação de géis de sílica a partir de uma solução de HMDS e tolueno na temperatura ambiente [27]. No trabalho de Bhagat et. al., pós de aerogel de sílica superhidrofóbicos foram produzidos a partir do ácido nítrico (HNO_3), hexametildisiloxano (HMDS), e silicato de sódio (4,35% em peso), no qual resultou em aerogéis com ângulo de contato elevado de 150° , densidade muito baixa de $0,08 \text{ g/cm}^3$, e área de superfície específica de $778 \text{ m}^2/\text{g}$ [28]. Outro trabalho reportado, Xue et. al. utilizou também o tetraetilortossilicato (TEOS) para fabricação de uma cobertura de sílica hidrofóbica, usando HMDS e um solvente hexano (na proporção de 1:8) [29]. O trabalho de Rao et. al., utilizou os agentes sililantes HMDS, HMDZ e TMCS, com diferentes solventes como, hexano, heptano e tolueno para fabricar aerogéis de sílica [30]. Além do trabalho de Lin et. al. que investigou a influência da concentração do agente sililante HMDS nos aerogéis de sílica [31].

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Sílica

O dióxido de silício (SiO_2), comumente denominado sílica, é um dos silicatos mais simples do ponto de vista químico. Pode ser extraído da natureza ou produzido em laboratório por diferentes processos. Na natureza é encontrado em rochas de quartzo, areia, arenitos e quartzitos e também como mineral que pode originar, em conjunto com outros elementos, o feldspato, silicatos de magnésio, zirconita, argilominerais e outros [3; 32].

Estruturalmente, a sílica é cristalina e forma uma rede tridimensional com um átomo de silício central, envolvido por quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices de cada tetraedro, e compartilhado por outro tetraedro adjacente como mostra a Figura 1. Dessa forma, a razão entre o número de átomos de silício e o número de átomos de oxigênio é de 1:2, respectivamente, onde o material permanece eletricamente neutro e todos os átomos têm estruturas eletrônicas estáveis [4; 32].

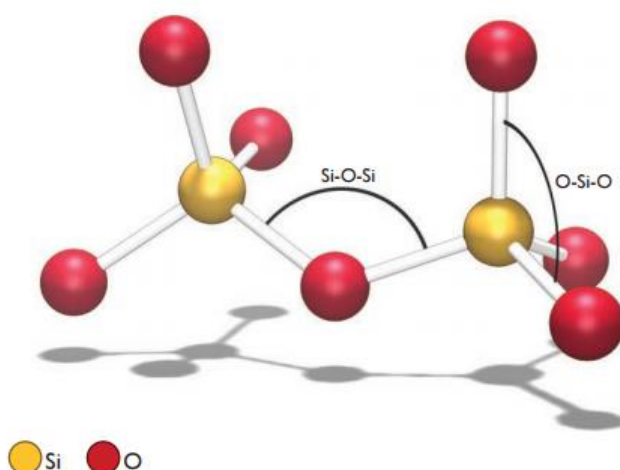


Figura 1 – Representação da unidade estrutural da sílica com 2 tetraedros compartilhados [33].

Os materiais cerâmicos podem ser classificados como compostos formados por elementos metálicos e não-metálicos, para os quais as ligações interatômicas são de caráter misto, ligações iônico-covalente [32], dessa maneira o dióxido de silício é considerado um material cerâmico, visto que 51% das suas ligações apresentam caráter iônico e 49% caráter covalente [4]. Dadas essas características,

esse composto pode ser aplicado em diferentes setores tecnológicos como, por exemplo, na indústria de vidros, refratários, tubos cerâmicos, isolantes elétricos, abrasivos, na construção civil como componente para cimentos, concretos e argamassas, na produção de relógios e entre outros [3].

Essas aplicações são exemplos das propriedades diferenciadas que a sílica pode apresentar como a elevada temperatura de fusão, a alta inércia química quando exposta à ambientes severos, o baixo coeficiente de expansão térmica, a transparência óptica, propriedades piezoelétricas, isolamento térmico e elétrico [3; 4].

Quando os tetraedros são arranjados de forma regular e ordenada no espaço são formadas estruturas cristalinas, e quando esse arranjo apresenta elevado grau de aleatoriedade espacial é formada uma estrutura amorfa, como apresentado na Figura 2. Para a fase cristalina existem três formas polimórficas principais: quartzo, cristobalita e tridimita. Quando a estrutura é amorfa, o dióxido de silício é denominado sílica fundida ou sílica vítrea [32].

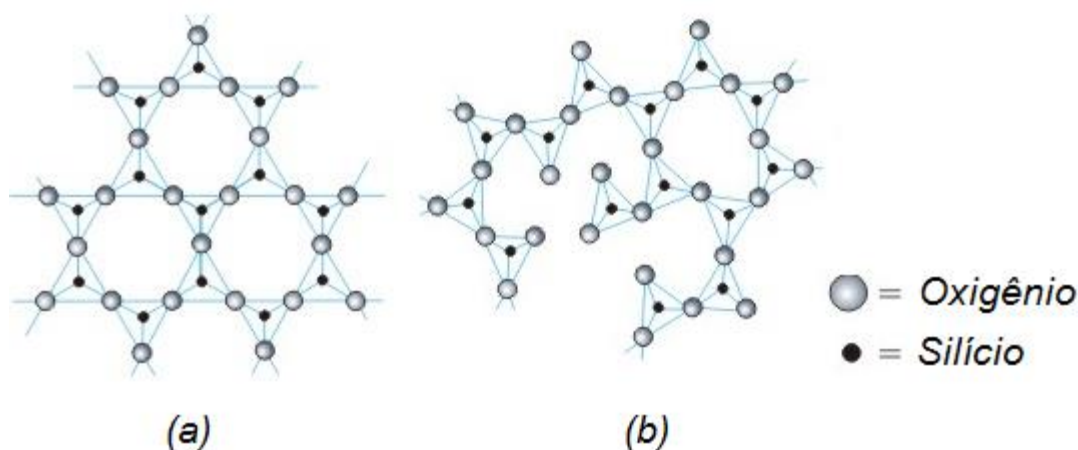


Figura 2 – Representações tridimensionais para a estrutura do (a) dióxido de silício cristalino, e (b) dióxido de silício amorfo [34].

Na formação de sílica gel, os átomos de silício tendem a manter sua coordenação tetraédrica com o oxigênio para formar a ligação siloxano ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$). Os silícios mais externos completam o seu número de coordenação fazendo ligações com grupos hidroxilas, que são denominados grupos silanóis ($\text{Si} - \text{OH}$), como mostra a Figura 3. Os grupos silanóis são considerados fortes sítios de adsorção, enquanto os siloxanos apresentam características mais hidrofóbicas [35].

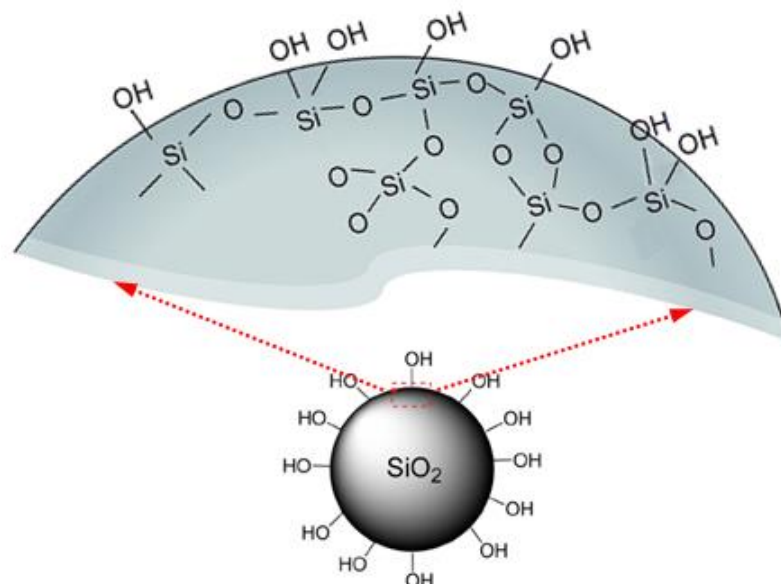


Figura 3 – Grupos silanóis e siloxanos na superfície da sílica [adaptado de 10].

2.2 Sílica aerogel

Os primeiros aerogéis de sílica foram fabricados na década de 1930, mas visto com pouco interesse por várias décadas. Mesmo com grande potencial de aplicação comercial, como em isoladores térmicos, barreiras acústicas, supercapacitores e suportes catalíticos, pouco foi desenvolvido e realmente implementado [13].

No entanto, o aerogel de sílica monolítico tem sido muito utilizado na física de alta energia de detectores de radiação Cherenkov [13]. Quando uma partícula carregada eletricamente atinge um meio com uma velocidade superior à velocidade da luz nesse meio, como por exemplo partículas que se colidem com a água e se propagam através dela com uma velocidade superior a 225.000 km/s (velocidade da luz na água), podem promover a radiação Cherenkov. Um exemplo desse tipo de radiação é o “chuveiro” de partículas carregadas produzido quando um fóton de raio-gama incide na atmosfera da Terra [36]. Outras aplicações para os aerogéis de sílica são: estudos de ondas de choque a altas pressões, fusão por confinamento inercial, dispositivos radioluminescentes e poeira espacial [13].

Nas duas últimas décadas, a síntese de aerogéis de sílica tem despertado atenção significativa de pesquisadores que buscam estudar os parâmetros de síntese e o uso de diferentes precursores para a obtenção desses materiais. Recentemente, muitas publicações foram dedicadas à secagem de aerogéis sob

pressão ambiente, para estudar a viabilidade da sua produção comercial e industrial [13].

A Figura 4a, mostra uma imagem de um aerogel de sílica granulado, produzido por uma rota de síntese alternativa que utiliza uma quantidade menor de solvente, reportada na literatura. Na Figura 4b é apresentada uma micrografia desse aerogel, obtida por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), revelando a estrutura da rede formada por partículas coloidais [37].

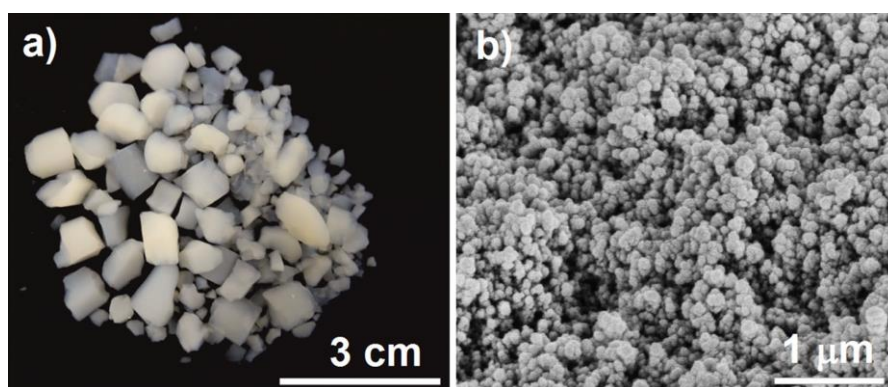


Figura 4 – a) Aerogel de sílica granulado; b) micrografia do MEV do aerogel de sílica [37].

2.2.1 Propriedades da Sílica Aerogel

As pesquisas envolvendo a sílica para a fabricação de aerogéis foram retomadas no início da década de 1990, onde adotou-se uma metodologia que possibilitasse a formação de estruturas mesoporosas de SiO_2 com diâmetro de poros controlados. Dessa forma, a síntese de materiais porosos com estrutura e arquitetura de poros controlados tem dado o suporte necessário para inúmeros avanços tecnológicos [38].

Os aerogéis de sílica são materiais com propriedades diferenciadas, tais como: elevada área de superfície específica ($500\text{--}1200\text{ m}^2/\text{g}$), alta porosidade ($80\text{--}99,8\%$), baixa densidade ($\sim 0,003\text{ g/cm}^3$), alto valor de isolamento térmico ($0,005\text{ W/mK}$), baixa constante dielétrica ($k=1,0\text{--}2,0$) e baixo índice de refração ($\sim 1,05$). Algumas dessas propriedades da sílica aerogel estão listadas na Tabela 1 [13].

Tabela 1 – Propriedades típicas dos aerogéis de sílica [13].

Propriedades	Valores	Comentários
Densidade aparente	0,003 – 0,35 g/cm ³	Valor mais comum é ~ 0,1 g/cm ³
Área de superfície interna	600 – 1000 m ² /g	–
% sólida	0,13 – 15%	Tipicamente 5% (95% espaço vazio)
Diâmetro médio de poros	~ 20 nm	Conforme determinado pelo método BET
Índice de refração	1,0 – 1,08	–
Constante dielétrica	~ 1,1	Para uma densidade de 0,1 g/cm ³

Estas características permitem que estes materiais sejam utilizados como isolantes térmicos, acústicos, retardantes de incêndios e revestimento de materiais. Dada a sua grande porosidade, são também utilizados para adsorção de fluidos [15].

2.2.1.1 Estrutura dos Poros

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os materiais porosos podem ser classificados em microporos, mesoporos e macroporos. A classificação de porosidade é baseada no diâmetro dos poros, onde um microporo (diâmetro < 2 nm), mesoporo (diâmetro na faixa entre 2 e 50 nm) e macroporo (diâmetro > 50 nm) [39; 40].

Os aerogéis de sílica possuem poros de todos os três tamanhos. No entanto, a maioria dos poros está na faixa mesoporosa, com relativamente poucos microporos. Os valores aproximados para o tamanho dos poros estão entre 5 e 100 nm, com um diâmetro médio entre 20 e 40 nm e uma área de superfície, determinada pelo método BET, entre 600 e 1000 m². A porosidade pode ser tão alta quanto 99% [13].

Um aspecto importante da rede de poros do aerogel é a sua interconectividade e sua natureza “aberta”. Na estrutura dos poros abertos, porém, os fluidos podem passar de poro para poro, e eventualmente, percorrer todo o material [13].

Os poros podem ser classificados como abertos, onde possuem canais contínuos que os ligam com a superfície externa do material, produzindo uma estrutura reticulada e, poros fechados que se encontram isolados dentro do material. Há também os poros penetrantes que têm pelo menos duas aberturas situadas em duas partes diferentes do material, poros cilíndricos, tipo funil e fenda, e interconectados [39]. Na Figura 5 é possível observar alguns dos exemplos mencionados.

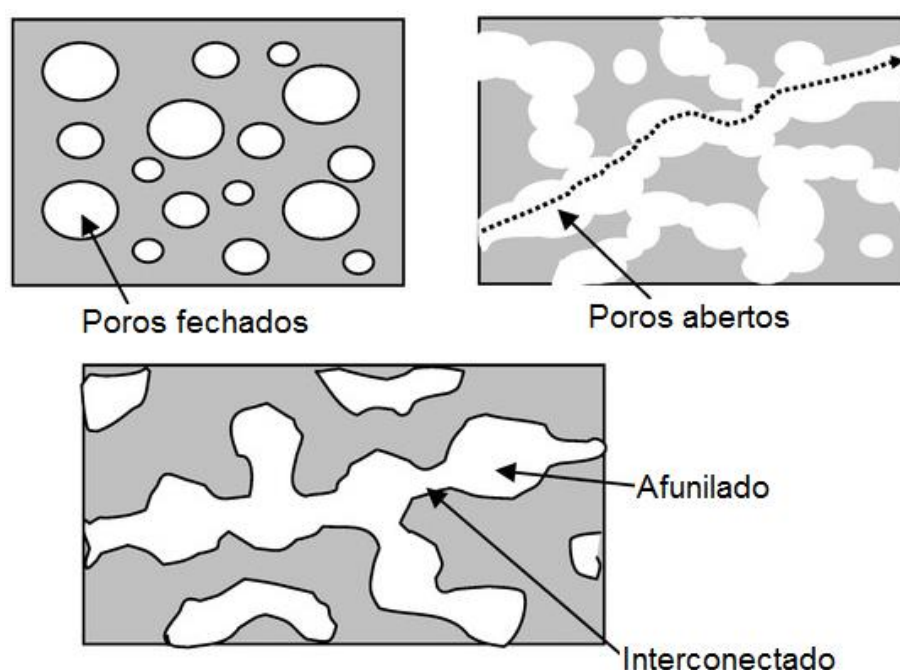


Figura 5 – Representação dos diferentes tipos de poros em um sólido poroso [41].

Segundo Ferreira, et al [40], todo material no estado sólido apresenta um grau de porosidade, podendo ou não ser detectável, resultante da presença de cavidades, canais ou interstícios. E a porosidade influencia as propriedades finais desses materiais, como resistência mecânica, condutividade elétrica e térmica, propriedades ópticas, densidade e entre outras. Por isso, a porosidade deve ser muito bem controlada durante o processamento, pois em aplicações como catalisadores, adsorventes industriais, membranas cerâmicas e refratários, a presença de poros é desejável, mas em aplicações estruturais, que requerem alta resistência mecânica, a presença dos mesmos deve ser reduzida ao máximo.

2.2.1.2 Condutividade Térmica

Os aerogéis de sílica são materiais altamente isolantes, e apresentam condutividade térmica muito baixa, diretamente relacionada com o tipo e o número de poros contidos na sua estrutura. A sua rede tridimensional, nanoestruturada, permite a retenção do ar no seu interior e não possibilita a ocorrência de transferência de calor por convecção, ou seja, ocorre apenas à transferência de calor por condução, que é muito baixa no caso do ar. O valor da condutividade térmica de um aerogel é da ordem de 0,02 W/mK à pressão atmosférica no ar e de 0,01 W/mK no vácuo [13].

Como os aerogéis de sílica têm uma fração muito pequena de sílica sólida (~1–10%), exibem uma menor condutividade térmica no sólido e, portanto, transmite menos energia térmica. Os gases também são capazes de transportar energia térmica através do aerogel, pois os poros do aerogel estão abertos e permitem passagem de gás através do material [13].

O mecanismo resultante de transporte térmico através dos aerogéis de sílica envolve a radiação infravermelha e, um parâmetro importante que influencia esta rota de transferência é a espessura da amostra. Portanto, em baixas temperaturas, o componente radiativo do transporte térmico é baixo, mas em temperaturas elevadas, o transporte radiativo se torna um modo dominante de condução térmica [13].

2.2.1.3 Hidrofobicidade

Os aerogéis de sílica podem ser hidrofílicos ou hidrofóbicos, dependendo das condições que foram sintetizados. O grupo polar silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) presente na estrutura do aerogel é a principal fonte de hidrofiliidade, pois podem promover a adsorção de água. Geralmente, os aerogéis sintetizados por hidrólise não modificada e condensação, secos de forma supercrítica a altas temperaturas são hidrofóbicos, e aqueles secos na pressão ambiente são hidrofílicos [30].

Esta diferença é resultado dos inúmeros grupos formados na superfície durante a etapa de secagem. A secagem supercrítica em alta temperatura permite a reação dos grupos hidroxila da superfície com o solvente para formar grupos metóxi ($(-\text{OCH}_3)_x$) resultando em aerogéis com características hidrofóbicas [13].

Para desenvolver materiais com a propriedade de hidrofobicidade, uma ampla variedade de métodos físicos e químicos foram explorados e aperfeiçoados. Dessa forma, duas abordagens se destacam para fabricação desses materiais:

- I) A adição de um agente de modificação durante o processo de fabricação sol-gel;
- II) A modificação da superfície após a etapa de secagem com agentes sililantes [13; 16].

Essa modificação também pode ser feita por meio de outros processos como pulverização, erosão por plasma, deposição química a vapor, *dip-coating*, entre outros [42].

Os materiais hidrofóbicos e hidrofílicos se distinguem pelo valor do ângulo de contato, ou seja, um ângulo menor que 90° é designado para materiais hidrofílicos, e maior que 90° para materiais hidrofóbicos. Dessa forma, a molhabilidade é uma das propriedades mais importantes com relação à superfície, onde avalia a tendência que um líquido tem de se espalhar ou não sobre uma superfície [43].

A hidrofobicidade desses materiais pode ser analisada medindo o ângulo de contato (θ) de uma gota de água sobre a superfície do aerogel. Para determinar esse valor é utilizada a equação 1 [13].

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{2h}{w} \right) \quad (1)$$

Onde h é a altura e w é o comprimento da gota em contato com a superfície, como representado na Figura 6, onde uma gota de água foi adicionada sobre a superfície de um aerogel de sílica hidrofóbico, após modificação da superfície [13].

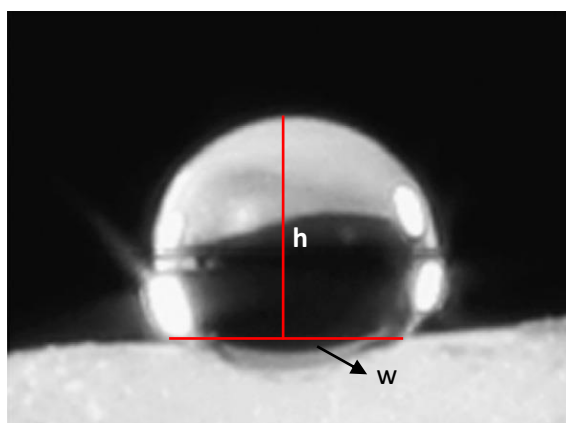


Figura 6 – Imagem de uma gota de água sobre a superfície hidrofóbica de uma aerogel de sílica [13].

No entanto, os aerogéis apresentam hidrofobicidade temporária, pois quando são expostos ao ambiente durante um longo período de tempo, pode voltar a adsorver a água [13].

Superfícies hidrofóbicas também são encontradas na natureza em algumas folhas de plantas, penas e asas de insetos. A água nessas superfícies forma pequenas gotículas quase esféricas, com alto ângulo de contato e escorrem rapidamente quando as mesmas são inclinadas. Esses seres vivos usam esta propriedade para mantê-los secos e protegidos [16].

O ângulo de contato que a gota estabelece com a superfície sólida corresponde à medida da molhabilidade do sólido pelo líquido em questão [44]. A Figura 7 mostra os intervalos de valores de ângulos de contato compreendidos entre 0° e 150°, acompanhado de diagramas representando os formatos esperados para as gotas d'água sobre superfícies em diferentes regimes de molhabilidade.





Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de Contacto	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Figura 7 – Diagrama de gotas sobre a superfície de um sólido com diferentes graus de molhabilidade e correspondentes valores de ângulo de contato [42].

A forma de uma gota é determinada pela tensão superficial do líquido, por isso quando uma gota de água entra em contato com uma superfície hidrofóbica, para manter a menor energia livre de superfície, a mesma contrai a sua área (diminui o ângulo de contato). Isso acontece porque em um líquido puro, as moléculas são puxadas com forças iguais em todas as direções vizinhas, resultando em uma força líquida igual a zero. Mas quando as moléculas são expostas à superfície, não há moléculas vizinhas em todas as direções, por isso ocorre um desequilíbrio de forças originando a criação de uma pressão interna, fazendo com que o líquido contraia a sua área de superfície para minimizar a energia [42].

2.2.2 Aplicações da Sílica Aerogel

Uma das principais aplicações dos aerogéis de sílica é como material isolante, pois apresentam o mesmo desempenho de isolamento térmico, com apenas a metade da espessura dos materiais isolantes convencionais. Essa propriedade de baixa condutividade térmica é consequência da combinação da baixa densidade e a quantidade de poros nanométricos que esses materiais apresentam. Atualmente, os aerogéis de sílica estão comercialmente disponíveis com valores de condutividade térmica extremamente baixos, na ordem de 0,012 a 0,018 W/mK [37].

Vale destacar o uso de aerogéis como isolantes térmicos na construção civil, setor típico para essa aplicação, pois é necessário o isolamento de varandas e fachadas para conservação de edifícios antigos e para a construção de novos prédios, que solicitam um conforto térmico maior. Na indústria da construção, a resistência térmica é expressa em termos do valor U (coeficiente de transferência de calor), que descreve a perda de calor através de uma dada espessura de um elemento específico ou componente [37]. A Figura 8a mostra uma comparação do desempenho de isolamento térmico com relação à espessura de alguns materiais convencionais e o custo dos mesmos (Figura 8b) para alcançar o valor de $U = 0,2 \text{ W/m}^2\text{K}$.

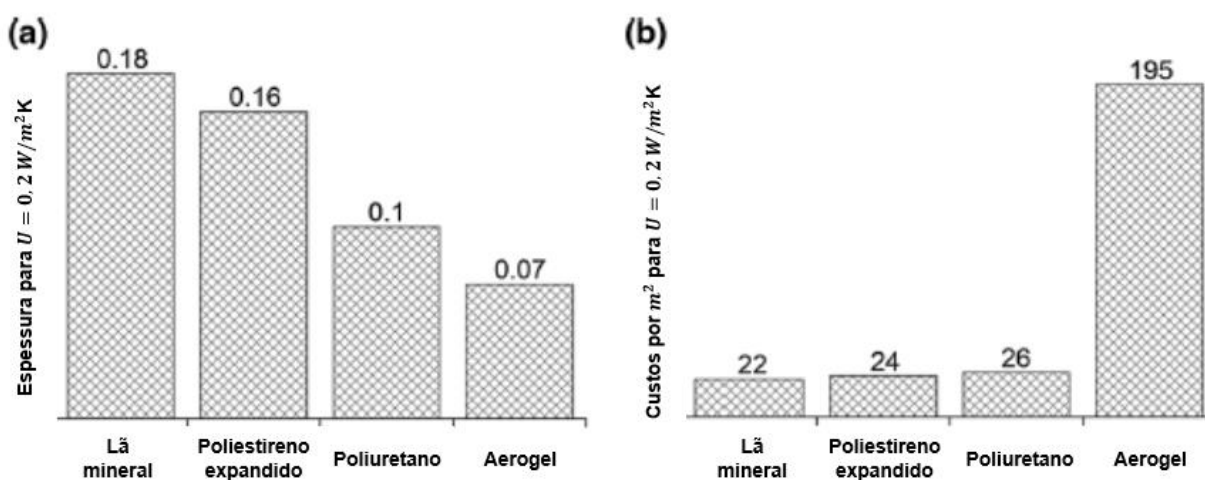


Figura 8 – Comparação do desempenho de isolamento térmico em função da: (a) espessura do material para atingir um valor de $U = 0,2 \text{ W/m}^2\text{K}$; e (b) custo por m^2 dos materiais [Adaptado de 37].

Observa-se na Figura 8(a) que o aerogel requer menos da metade da espessura de material, quando comparado ao poliestireno expandido ou a lâmina mineral. No entanto, de acordo com a figura 8(b), custa aproximadamente de oito a nove vezes mais que um isolante padrão. Além disso, as propriedades mecânicas dos aerogéis comerciais precisam ser melhoradas, visto que são materiais frágeis e quebradiços. Dessa forma, o objetivo principal dos trabalhos com aerogéis de sílica é sintetizar os mesmos, com um custo menor de produção e com melhores propriedades mecânicas [37].

Nas últimas décadas têm se estudado a aplicação da sílica em diversas áreas, como por exemplo, em cromatografia, membranas cerâmicas, aplicações em nanotecnologia e bioengenharia. E para algumas dessas aplicações é necessário a modificação química da superfície da sílica, que é geralmente realizada com agentes sililantes e tem como objetivo principal unir em um só material as propriedades químicas, a rigidez mecânica e a estabilidade térmica do óxido de silício [35].

A estrutura porosa dos aerogéis de sílica resulta em aplicações como filtros, meios absorventes para a dessecação e contenção de resíduos. Os aerogéis são reconhecidos há muitos anos como excelentes catalisadores e suportes de catalisadores [13].

Além disso, a sílica é um dos materiais mais utilizados no processo de ancoramento, envolvendo uma enorme variedade de agentes sililantes, o qual pode desempenhar propriedades variadas, como de um catalisador metálico, biológico ou processos de adsorção [45]. Assim, a importância da sílica quimicamente modificada com moléculas do tipo organossilano, é manifestada por inúmeras aplicações [21-25].

2.3 Síntese de aerogéis

A técnica adotada neste trabalho para produção de materiais porosos é a síntese química por sol-gel, a qual resulta em produtos com elevada pureza e homogeneidade, empregando baixas temperaturas, e permite controlar a microestrutura do produto através das fases de síntese e secagem [46].

No processo sol-gel, os géis amorfos apresentam, geralmente, micro e mesoporosidade como resultado da formação da rede por aglomerado de partículas, onde o tamanho, quantidade e densidade de poros são determinadas pelas

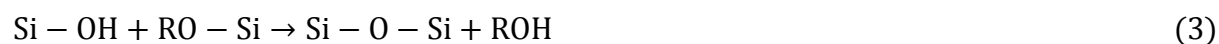
condições de síntese. Essa porosidade é consequência do espaço entre o solvente e a rede sólida após a secagem, ou seja, a etapa crítica que determina o caráter poroso do material seco final é a remoção do solvente [47].

A primeira síntese de sílica via sol-gel foi descrita por Ebelman em 1846, que observou que os alcóxidos hidrolisam lentamente na presença de umidade, originando a sílica hidratada [48]. Em 1864, Graham mostrou que a água presente nos géis de sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos, argumentando a favor da teoria de que o gel era constituído de uma rede sólida com presença de poros [49].

O termo “sol” é designado para definir uma dispersão de partículas coloidais, com dimensão entre 1 e 1000 nm, estáveis em um fluido. Por outro lado, o termo “gel” pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [50]. Desta forma, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só podem ocorrer através da alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão, ou seja, é formado pela concentração da solução coloidal, sem a formação da rede interconectada, sendo resultado dos efeitos eletrolíticos. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização, nos quais a geleificação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares [51].

A síntese da sílica pelo processo sol-gel é baseada na hidrólise e na condensação de alcóxidos de silício $M(OR)_x$, onde R é um grupo alquil (por exemplo, metil, etil ou propil). Os alcóxidos de silício mais utilizados na rota sol-gel são o TEOS (tetraetilortossilicato ou tetraetóxido de silício – $Si(OC_2H_5)_4$) e o TMOS (tetrametilortossilicato ou tetrametóxido de silício – $Si(OCH_3)_4$), já que geralmente são utilizados na síntese da sílica [51].

A hidrólise resulta em grupos reativos de silanol (equação 2), enquanto a condensação leva a formação de oxigênios de ponte (equação 3), como apresentado nas equações abaixo [48].



A partir das reações apresentadas, verificou-se que para obter um gel estável, o número de ligações de siloxano ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) tem que ser maximizado e, conseqüentemente, o número de grupos silanol ($\text{Si} - \text{OH}$) e os grupos alcóxidos ($\text{Si} - \text{OR}$) devem ser minimizados [52]. A Figura 9 apresenta a formação da rede do gel a partir do precursor de sílica baseado no alcóxido TEOS.

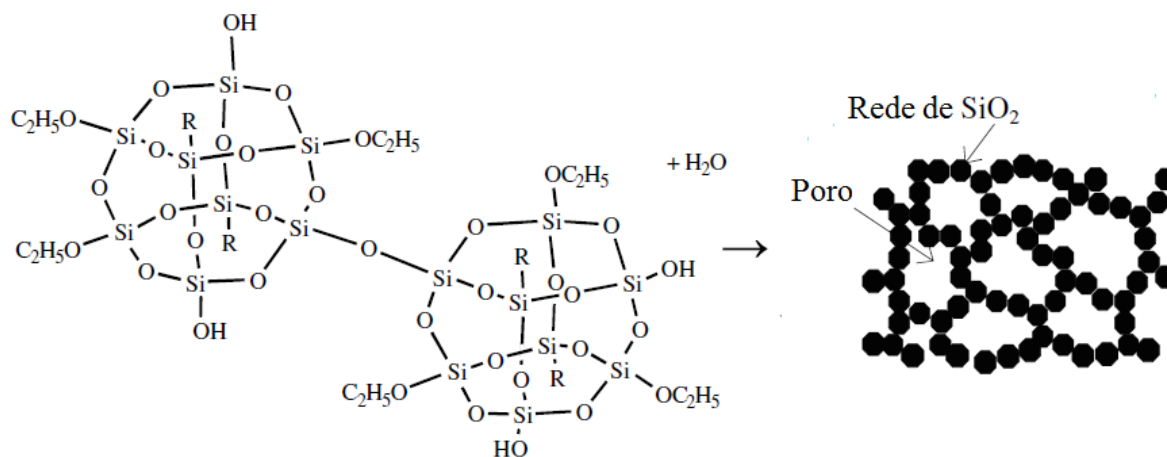


Figura 9 – Representação da formação de rede do gel a partir do alcóxido TEOS.
[adaptado de 53].

A formação dos grupos siloxanos ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) vai conduzir à formação da sílica amorfa. Neste processo, o precursor alcóxido passa pela sequência de fases de um oligômero, polímero, coloide, sol e finalmente um sólido. Para isso é importante controlar alguns parâmetros de síntese como concentração de reagentes, presença de catalisadores, temperatura de reação, interações secundárias, etc. Esses parâmetros, por determinarem a cinética e até mesmo o mecanismo das reações, influenciam diretamente nas características finais do produto [51]. Em geral, preparações com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto preparações com valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos [54].

Outro fator importante para a cinética do processo é o tamanho da cadeia (determinada pela natureza do radical R), assim sendo, quanto maior a cadeia, mais lento é o processo de hidrólise, que por sua vez, influenciará as propriedades do material produzido, como porosidade e tamanho de grão. Por outro lado, visto que a hidrólise e a condensação são reações químicas, as taxas relativas destas reações são funções de diversos parâmetros como o pH, temperatura, natureza e concentração do precursor organometálico e a concentração de água.

A Figura 10 apresenta a transição sol-gel e a formação da rede do gel após remoção do solvente.

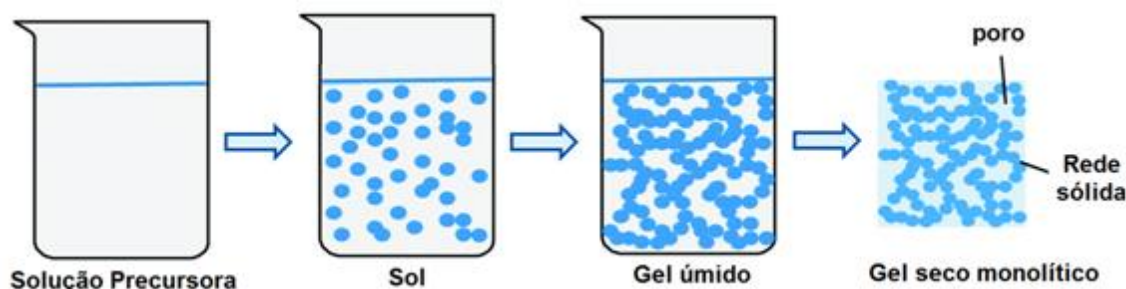


Figura 10 – Representação esquemática das etapas de formação do gel após secagem [adaptado de 10].

Os aspectos mais importantes da síntese são a formação de uma solução homogênea e o fato do processamento ocorrer em temperaturas mais baixas do que em métodos convencionais. Dessa forma, há melhorias da homogeneidade química e maior controle da composição final do produto [51].

2.3.1 Processo de secagem

O processo clássico de secagem no sol-gel baseia-se na eliminação do solvente da matriz (rede), sem gerar um sistema de duas fases e forças capilares responsáveis pelas fraturas parcial ou total da nanoestrutura do gel. Se a fase líquida é removida de maneira não destrutiva, um sólido poroso é formado com, aproximadamente, a mesma forma e volume do gel original [52].

As tensões responsáveis pela fraturas dos materiais sólidos são originadas, na maioria dos casos pelo fluxo de líquido através dos poros na rede, sendo impulsionado por um gradiente de pressão capilar que causa retração do material, podendo originar tensões e fraturas [55].

Dois processos são importantes para a fratura da rede. Primeiro, o encolhimento mais lento no interior do corpo do gel resulta em um gradiente de pressão que origina trincas. Em segundo lugar, os poros maiores vão esvaziar mais rapidamente do que os poros menores durante a secagem, isto é, se poros com raios diferentes estão presentes, o menisco do líquido reduz mais rápido nos poros maiores. As paredes entre os poros de diferentes tamanhos são, portanto, sujeitas a tensões e fissuras irregulares, como apresentado na Figura 11 [48].

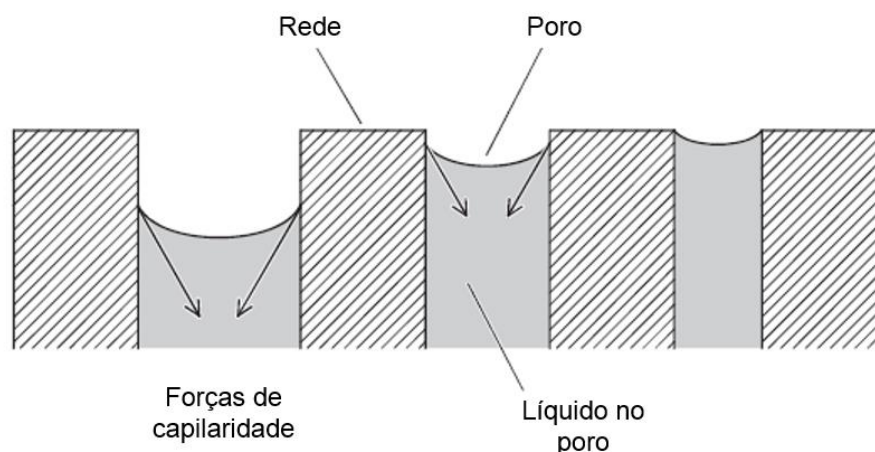


Figura 11 – Forças de superfície de contração em poros de diferentes tamanhos durante a secagem [adaptado de 48].

Em materiais produzidos pelo processo sol-gel a secagem é a etapa mais crítica quando se pretende obter peças monolíticas. Durante a geleificação, há uma tendência em apresentar deformações e trincas devido à elevada tensão capilar e da resistência do líquido em fluir no interior dos poros presentes na rede. Como a proporção de sólido que constitui a rede contínua dos géis é pequena, durante a transição da fase sol para a fase gel, a evaporação da fase líquida causa uma retração considerável, podendo originar a formação de trincas e fraturas, caso as condições de secagem não forem muito bem controladas [55].

A tentativa de evitar fraturas requer velocidades de secagem extremamente lentas [55]. Ou ainda a adição de reagentes com baixa tensão superficial, a fim de reduzir a pressão capilar, como um DCCA (aditivo químico de controle de secagem) tipo formamida, DMF (N, N-dimetilformamida), ácido oxálico (OXA) e glicerol (GLY) [56-58]. A adição desses reagentes reduzirá as tensões de secagem, minimizando as taxas de evaporação e assegurando uma estrutura de gel com poros e tamanho de partículas uniformes [58].

2.3.2 Modificação da superfície por agentes sililantes

A modificação da superfície por agentes sililantes é realizada após a obtenção do gel, onde o mesmo é submetido a um banho contendo solvente e agente modificador de superfície, responsável pela reação com as hidroxilas presentes na superfície. Neste método é necessário uma quantidade relativamente grande de solvente e um tempo longo para alcançar a propriedade desejada [13].

A modificação química da superfície da sílica é normalmente feita com agentes sililantes em um processo chamado de sililação. O processo de sililação é baseado na troca dos grupos hidroxilas ativos por um grupo organosilil (por exemplo, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), como mostra a Figura 12 [59]. Este processo promove a redução da reatividade do material e um caráter hidrofóbico, como resultado do aumento do ângulo de contato obtido através da utilização de um reagente químico com baixa energia superficial.

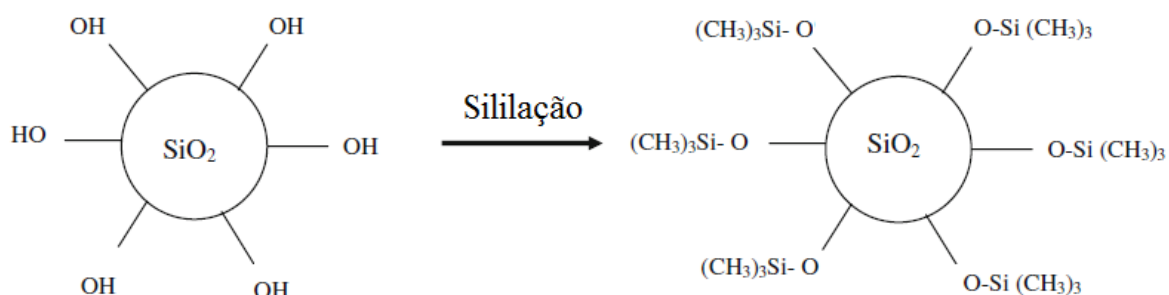


Figura 12 – Reação do agente sililante na superfície da sílica [Adaptado de 59].

Todos os organosilanos comercialmente disponíveis, como por exemplo, $\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, com $\text{X} = \text{Cl}, \text{NH}_2, \text{SH}$, etc., possuem três grupos reativos ligados ao silício, que são utilizados para promover a ligação covalente à superfície com a qual reagem [60]. Através da utilização de agentes sililantes com diferentes velocidades de reação frente à sílica, pode-se produzir um material com composição superficial diferente daquela existente no interior dos poros [61].

Um dos agentes mais utilizados para essa função é o Hexametildisiloxano (HMDS), por exemplo [17]. É importante lembrar que o agente sililante é extremamente sensível à hidrólise devido a presença do grupo alcóxido, por isso a reação deve ser realizada em um meio não aquoso e, geralmente utiliza-se um solvente como tolueno, heptano, xileno, hexano e outros. Um exemplo da modificação da superfície de géis úmidos com HMDS é apresentado na Figura 13.

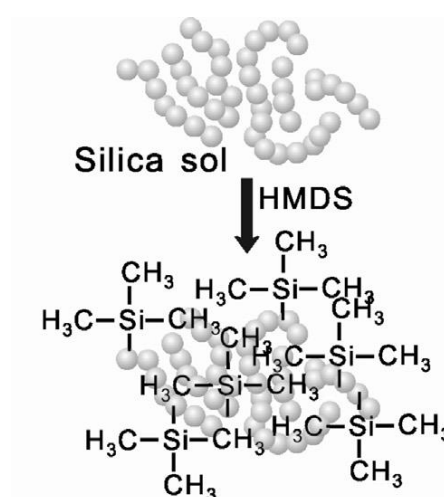
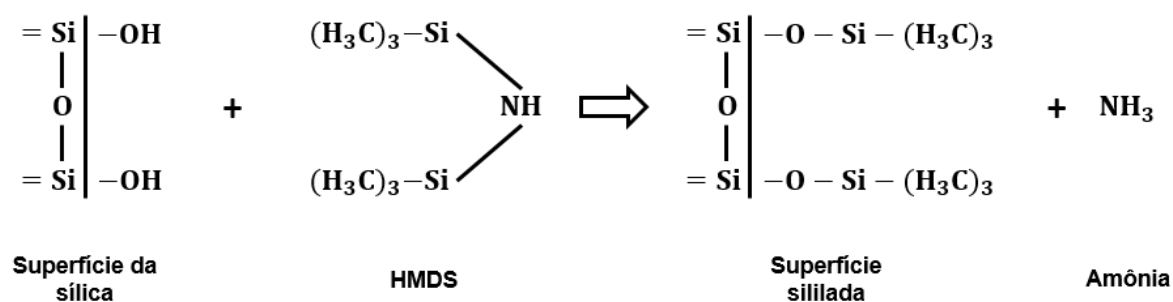


Figura 13 – Sililação da superfície do aerogel com HMDS [Adaptado de 29 e 59].

Um mecanismo mais detalhado da modificação de superfície da sílica por troca de solvente está esquematizado na Figura 14. Como ilustrado na figura 14(a), durante a condensação, um grande número de silanóis ($\text{Si}-\text{OH}$) não reagido permanece na superfície da sílica, e, portanto, o aerogel é hidrofílico, confirmado pelo ângulo de contato da água de 78° . Uma grande quantidade de água residual dos poros não pode ser facilmente expelida do gel de sílica durante o processo de imersão em álcool, figura 14(a). Múltiplas trocas usando etanol, durante o processo de troca de solvente, são necessárias para eliminar a água dos poros. O agente sililante introduzido (MTES) modifica a estrutura do aerogel de sílica e gera uma superfície parcialmente hidrofóbica, como indicado pelo aumento do ângulo de contato da água de 78° para 118° , figura 14(b). A próxima etapa corresponde à adição dos co-precusores MTES-TMCS, ou seja, dois agentes sililantes, modificando significativamente a superfície da sílica. O agente sililante reage simultaneamente com os silanóis $\text{Si}-\text{OH}$ (não-modificados) na superfície da sílica, e a modificação na superfície é obtida pela conversão quase total do $\text{Si}-\text{OH}$ em $\text{Si}-$

$(\text{CH}_3)_3$, o que reduz a tensão superficial da rede de sílica para evitar o entupimento dos poros, enquanto a modificação da superfície se completa pela incorporação do TMCS [62].

Por fim, na Figura 14, os grupos $-(\text{CH}_3)_3$ são incorporados com sucesso na superfície da sílica pela troca simultânea de solvente durante o processo de modificação de superfície. A fase residual contendo álcool/ H_2O / HCl é expelida e o solvente hexano é utilizado. Uma superfície superhidrofóbica dos aerogéis foi obtida após a modificação usando os agentes sililantes MTES-TMCS, sendo o ângulo de contato final da água de 146° , evidenciado na Fig. 14 (c) [62].

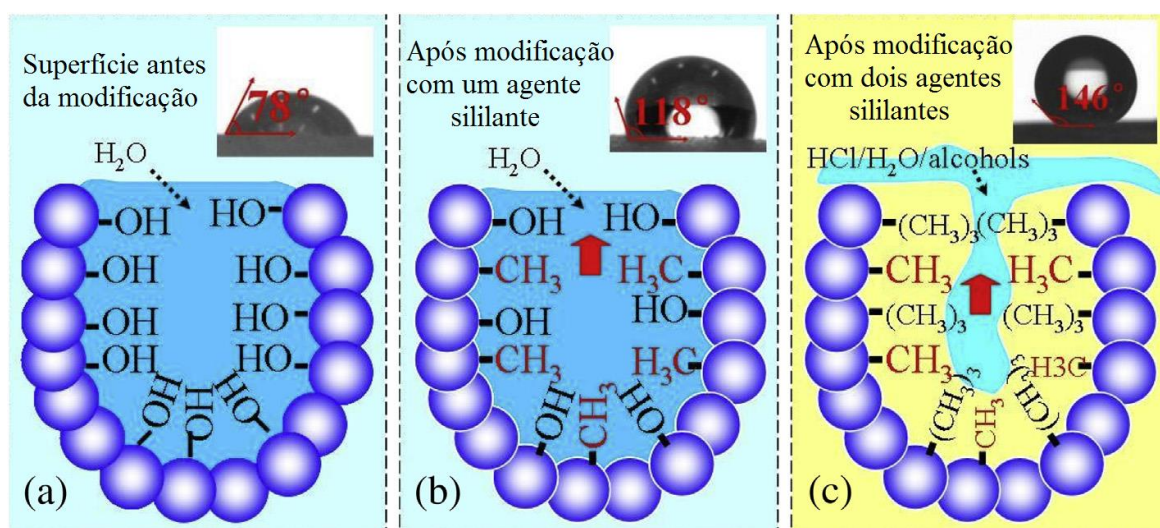


Figura 14 – Representações esquemáticas da modificação da superfície de aerogéis de sílica: (a) superfície não modificada, ou seja, antes da troca de solvente; (b) após modificação da superfície com MTES; e (c) superfície modificada com co-precursos MTES-TMCS [Adaptado de 62].

A sílica após modificação da superfície pode ser aplicada como suporte para imobilizar grupos organofuncionais e apresenta vantagens, pois pode ser modificada por um grande número de grupos funcionais [63].

A modificação química da superfície da sílica possibilita aplicações em laboratório e também em escala industrial. Dentre as aplicações das novas superfícies de sílica contendo moléculas orgânicas ancoradas pode-se destacar a utilização em cromatografia líquida e gasosa [64; 65], sensores [66-68], imobilização de enzimas para bioquímica [69; 70], na adsorção de cátions em solução aquosa e adsorção de pesticidas [71-73], adsorção de pesticidas.

3. Metodologia

3.1 Produção das amostras de sílica pela rota Sol-Gel

3.1.1 Materiais Utilizados

Neste trabalho, foram produzidas amostras de géis de sílica pela rota sol-gel a partir dos seguintes precursores:

- Tetraetilortosilicato (TEOS) – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ da *Sigma Aldrich*;
- Ácido nítrico – HNO_3 da *Synth*;
- Hidróxido de amônio – NH_4OH da *Synth*;
- Álcool etílico 99,5% P.A – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ da *Sigma Aldrich*;
- N.N-dimetilformamida (DMF) da *Synth*;
- Água deionizada.

As amostras de sílica foram produzidas com base no trabalho de VERONEZI [10], onde o TEOS foi usado como precursor da sílica (SiO_2), o álcool etílico como solvente, a água responsável pela hidrólise e o ácido nítrico e o hidróxido de amônio como catalisadores da reação de hidrólise e condensação, respectivamente.

O reagente N.N-dimetilformamida foi adicionado ao procedimento com o objetivo de reduzir a pressão capilar, minimizando as taxas de evaporação, evitando trincas e fraturas na amostras [55,58]. As razões molares dos reagentes utilizados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Quantidade dos reagentes utilizados para a produção das amostras via rota sol-gel.

Reagente	Razão Molar	Massa (g)	Volume (mL)
TEOS	1	10,417	11
H_2O	10	9,010	9,0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	6	13,82	17
HNO_3	0,085	0,270	0,3
NH_4OH	0,0125	0,175	2,0
DMF	1	3,650	3,8

3.1.2 Produção das Amostras

Os procedimentos para fabricação das amostras de aerogéis de sílica foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais (LSM) da Fatec-SP. O fluxograma da Figura 15 apresenta as etapas da preparação das amostras pela rota sol-gel.



Figura 15 – Fluxograma das etapas de produção das amostras de sílica pela rota sol-gel.

Em um béquer devidamente limpo e posicionado sob uma chapa de aquecimento com agitação, foram adicionados 11 mL de TEOS e 17 mL de álcool etílico, sob agitação com uma barra magnética revestida de Teflon (PTFE) durante aproximadamente 15 minutos. Em seguida, adicionou-se ao béquer, 9 mL de água deionizada e 2,3 mL de solução aquosa de ácido nítrico (2,0 mL de água deionizada e 0,3 mL de HNO_3). Depois, foi adicionado 3,8 mL de N.N-dimetilformamida a fase sol e a mistura foi mantida sob agitação por alguns minutos para garantir a

homogeneização dos reagentes. Em seguida adicionou-se 2,0 mL de NH_4OH à mistura, e a mesma permaneceu sob agitação por mais alguns minutos para homogeneização.

A fase sol foi transferida para um molde de seringa com êmbolo adaptado (com a parte da extremidade cortada) para facilitar a remoção do gel após a secagem, como apresentado na Figura 16.



Figura 16 – Molde de seringa adaptado para fabricação do gel.

O processo de geleificação e envelhecimento foram realizados em pressão e temperatura ambiente, dentro de uma capela de segurança, durante 30 dias e a amostra obtida é exposta na Figura 17.



Figura 17 – Amostra do aerogel de sílica após geleificação e envelhecimento em pressão e temperatura ambiente.

3.1.3 Modificação da Superfície da Sílica

A modificação da superfície da sílica foi realizada utilizando o agente sililante Hexametildisiloxano (HMDS). Os agentes sililantes reagem com grupos hidroxila presentes na superfície da sílica deixando-a hidrofóbica.

Este processo de sililação da superfície da sílica foi feito a partir da imersão dos géis nos seguintes reagentes:

- Álcool etílico absoluto P.A – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ da Synth;
- Heptano P.A – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ da Synth;
- Hexametildisiloxano (HMDS) – $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$ da Fluka;
- Água deionizada.

Os reagentes mencionados acima foram utilizados para realizar etapas de imersão (lavagem) dos géis nas soluções apresentadas na Tabela 3, em um processo comumente chamado de troca de solvente.

Tabela 3 – Ordem de imersão dos géis para modificação da superfície por sililação.

Reagentes	Proporção	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Trocas
Álcool etílico + água deionizada	1:1	24	50	2 (a cada 8h)
Heptano	1	24	50	2 (a cada 8h)
HMDS + Heptano	4:1 1:4	24	60	2 (a cada 8h)
Heptano	1	24	50	2 (a cada 8h)

De acordo com a Tabela 3, as lavagens foram realizadas com duas condições diferentes, pois uma amostra foi submetida à imersão em solução de heptano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$) e HMDS ($\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$) na proporção de 4:1; e outra amostra, na proporção de 1:4, respectivamente. Nas outras lavagens, o procedimento foi o mesmo para ambas as amostras. O aquecimento durante as etapas de lavagens foi feito em um forno tipo mufla do Laboratório de Síntese de Materiais (LSM). A Figura 18 apresenta algumas amostras fragmentadas, imersas em solução de HMDS e heptano.

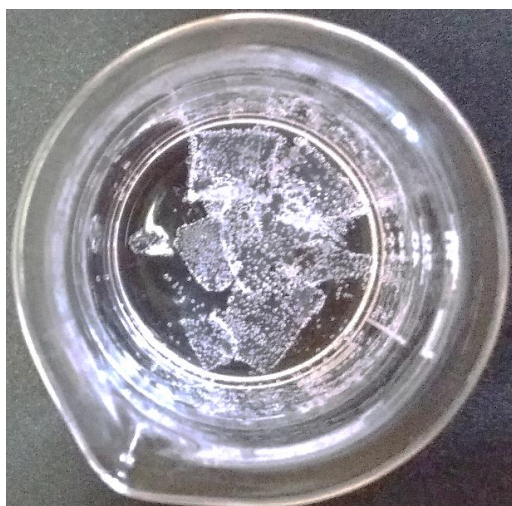


Figura 18 – Amostras imersas em solução de HMDS e heptano.

Após a sequência apresentada na Tabela 3, foi feita a etapa final de secagem com aquecimento gradual nas temperaturas e tempos apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados na secagem das amostras após sililação.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Tempo (h)
65	1	6
90	1	6
120	1	6
180	1	6

A Figura 19 apresenta os aerogéis finais após a etapa de secagem descrita na Tabela 4. Neste estágio, as tensões internas provocadas pelo esvaziamento dos poros ocasionaram as trincas e fraturas dos aerogéis.



Figura 19 – Amostras de aerogéis de sílica após a etapa de secagem.

3.1.4 Caracterização das Amostras

3.1.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica utilizada desde 1940 pelos cientistas russos e é um método de caracterização física para análises qualitativas e quantitativas, isso porque os átomos que formam os materiais possuem frequências específicas de vibração que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra [74].

A região que corresponde a radiação de infravermelho no espectro eletromagnético é a região entre o visível e o micro-ondas, com comprimentos de onda na faixa de 0,7 – 1000 μm , correspondentes a uma frequência da ordem de 3×10^{14} Hz, onde a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos podem absorver a radiação e se excitam, ou seja, começam a vibrar [75].

Para acontecer a absorção da radiação infravermelho é necessário que haja variação do momento dipolo elétrico como resultado do movimento vibracional ou rotacional da molécula, lembrando que o momento dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e da distância entre os dois centros de cargas. Quando essa condição é atendida, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. Outra forma de explicar seria dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação

eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais [76].

A frequência com que a molécula vibra depende das massas dos seus átomos e da rigidez das suas ligações. Moléculas em que os átomos são leves e unidos por ligações rígidas tem frequência vibracional mais lenta do que as formadas por átomos pesados unidos por ligações flexíveis e, dessa forma, as primeiras absorvem radiação de frequência mais alta do que as últimas [75].

Qualquer ligação entre dois átomos vibra quando os átomos se aproximam e se afastam, ou seja, as posições relativas dos átomos em uma molécula não são fixas e variam continuamente como consequência de inúmeros tipos de vibrações e rotações das ligações das moléculas [75].

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial ou estiramento e deformação angular ou dobramento que pode ser simétrica ou assimétrica, conforme apresentado na Figura 20 [10].

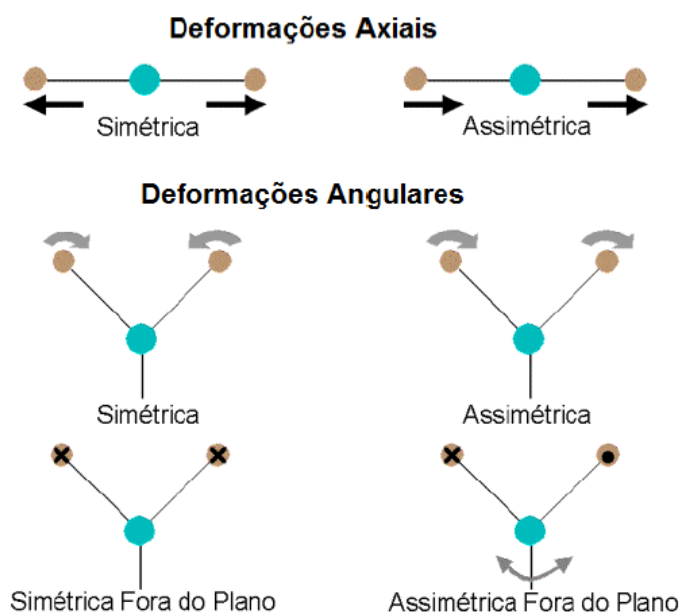


Figura 20 – Modo de vibração molecular: os sinais x e • indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente [10].

As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano. As deformações axiais ou estiramentos são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou como no modo de deformação

assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência [10]. Os movimentos de deformação angular das moléculas tendem a ser menos rígidas do que os movimentos de deformação axial e, por isso, as vibrações de deformação angular absorvem energia, normalmente, em frequências mais baixas do que as vibrações de deformação axial [75].

Com a obtenção dos dados (espectro de absorção) da amostra realiza-se a interpretação dos mesmos a partir da comparação de bandas teóricas encontradas na literatura e comprimentos de ondas específicos de cada grupo funcional. Essa análise é feita de forma sistemática, onde verifica-se vestígios da presença ou ausência de determinados grupos funcionais e/ou comparar espectros padrões encontrados na referência [10].

Para realizar-se essa análise foi necessário macerar as amostras com e sem troca de solvente em um almofariz com pistilo e foram homogeneizadas em uma mistura sólida de KBr (brometo de potássio), que é transparente às radiações na região do infravermelho. Em seguida, foram transferidas ao molde e prensadas durante 30 segundos, aproximadamente. As pastilhas foram retiradas do molde e levadas ao porta-amostra do equipamento para a análise. As etapas de preparação da amostra para análise no infravermelho são apresentadas na Figura 21.



Figura 21 – Imagens do procedimento de preparação das amostras para análise de FTIR.

O equipamento utilizado foi um Nexus 670 FTIR Thermo Nicolet, do Laboratório do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) no IPEN/CNEN, como mostra a Figura 22.



Figura 22 – Equipamento de FTIR utilizado nas análises.

3.1.4.2 Medidas de ângulo de contato

A tendência de um líquido espalhar-se ou não sobre uma superfície sólida está associada a molhabilidade de um material. Isso porque quando uma gota de líquido é depositada na superfície de um sólido forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, cujo equilíbrio depende das forças associadas às três tensões interfaciais.

A medida do ângulo de contato é uma forma de avaliar quantitativamente a molhabilidade de uma amostra sólida. Trata-se de uma medida direta das interações que ocorrem entre os elementos gasosos, líquidos e sólidos, tais como as tensões superficiais entre esses meios [44].

O ângulo de contato (θ) é definido como a razão entre a diferença da energia livre de superfície do sólido/vapor (γ_{sv}) com a energia livre da interface sólido/líquido (γ_{sl}) pela energia livre de superfície do líquido/vapor (γ_{lv}), a partir de uma gota líquida sobre uma superfície sólida, como mostra a Figura 23 [17].

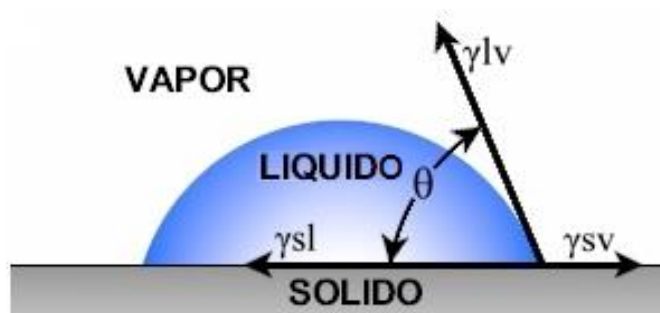


Figura 23 – Representação das energias interfaciais e do ângulo de contato (θ) [77].

Quando a medida é feita utilizando água é possível classificar a superfície em dois grupos relacionados a molhabilidade da amostra: hidrofílicas, quando a gota de água molha a superfície e hidrofóbicas, quando não há molhamento da superfície. Ainda é possível identificar outros dois casos extremos: quando o ângulo de contato é 0° , designando um material com superfície superhidrofílica e quando o ângulo de contato é superior a 150° , referindo-se a um material com superfície superhidrofóbica [17].

A determinação do ângulo de contato foi realizada usando um aparato do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). No equipamento, uma amostra com superfície plana é posicionada logo abaixo de uma seringa contendo água deionizada, e uma gota de água foi depositada sobre a superfície da mesma.

As gotas foram observadas utilizando uma lente de microscópio, e as imagens foram capturadas digitalmente por uma câmera CCD para um computador. Foram registradas várias imagens para cada amostra, a fim de determinar um valor médio de ângulo de contato.

A partir das imagens obtidas foi possível determinar a altura e o comprimento da gota utilizando o software de tratamento de imagens (ImageJ), e aplicando os valores encontrados na Equação 1 (item 2.2.1.3), para determinar os ângulos de contato das amostras. A Figura 24 apresenta o equipamento utilizado, bem como a seringa preenchida com água para a realização da medida de ângulo de contato.

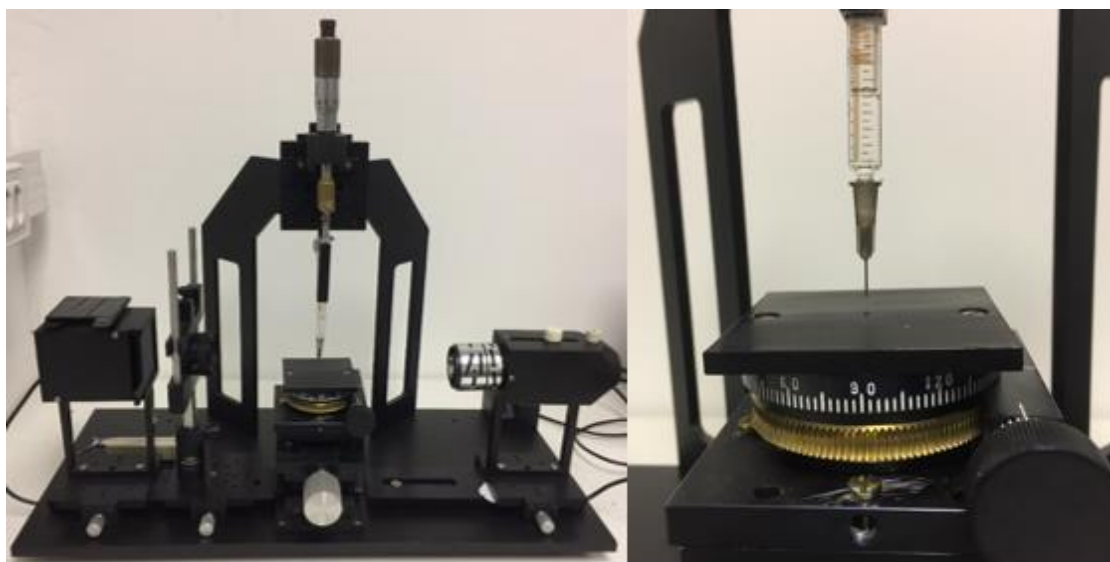


Figura 24 – Equipamento utilizado para análise do ângulo de contato (à esquerda) e detalhe da formação da gota (à direita).

3.1.4.3 Área de superfície específica e Tamanho de Poros pelo método BET

A técnica desenvolvida por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller, conhecida como BET permite obter informação da área de superfície específica (área superficial por unidade de volume), tamanho de poros e sua distribuição, por meio da medição da área ocupada por uma determinada quantidade de moléculas de gás adsorvidas na superfície do material em análise. A capacidade de adsorção e desorção de algumas substâncias gasosas sobre a superfície de outras é o princípio básico da técnica [39].

O procedimento é realizado com gases inertes (não reativos), sendo o nitrogênio gasoso (N_2) o mais utilizado, pois apresenta maior exatidão nas medições. Mas se a amostra submetida a essa análise apresentar uma área superficial (superfície específica) menor que $5 \text{ m}^2/\text{g}$, é necessário empregar criptônio ou xenônio [78].

Como as moléculas presentes na superfície do material apresentam cargas em desequilíbrio, a adsorção de outras moléculas a essa região é uma tentativa de encontrar esse equilíbrio [39]. Nesse processo, o gás a ser adsorvido (nitrogênio, por exemplo) recebe o nome de adsorvato ou adsorbato, enquanto o material analisado recebe o nome de adsorvente [78].

O processo de adsorção pode ser compreendido como físico (fisissorção) ou químico (quimissorção). No processo físico, as moléculas de adsorvato são adsorvidas sobre a superfície do material de forma não específica, formando ligações de Van der Waals ou ligações de hidrogênio. Como essas ligações podem ser fracas e de longo alcance o processo reverso se torna possível, ou seja, ocorre a dessorção. Na fisissorção, as moléculas do adsorvato formam monocamadas uniformes na superfície adsorvente, que é seguida pela formação de multicamadas de acordo com o mecanismo camada-camada [79]. Na quimissorção, o processo é específico, com formação de ligações químicas covalentes, onde as interações são fortes e de curto alcance. A espécie adsorvida sofre transformações e a energia de adsorção envolvida é maior do que a energia de fisissorção e nesse processo só há formação de uma única camada [39].

Os dados dessa análise geram isotermas de adsorção e dessorção que são resultados gráficos determinados como uma função da pressão relativa, ou seja, a

relação entre a pressão aplicada e a pressão de saturação do gás (p/p^0). O processo inicia com uma pressão relativamente baixa e a uma certa pressão mínima. À medida que a pressão é aumentada, os poros maiores são preenchidos e perto da pressão de saturação, todos os poros são preenchidos. Por isso, poros com tamanhos menores tem um potencial de adsorção maior, pois a uma determinada pressão mínima, os poros menores são preenchidos com o nitrogênio, que ao preenchê-los passa para o estado líquido, ocorrendo o fenômeno de condensação capilar, e o valor da pressão relativa para os microporos (1 a 2 nm) está na faixa de 0,01-0,2. E os poros maiores vão sendo preenchidos com um aumento a pressão ($p/p^0 > 0,99$) [80].

Nas isotermas, a ordenada (eixo “y”) corresponde ao volume de nitrogênio adsorvido (medido em cm^3/g) e a abscissa (eixo “x”) corresponde à pressão relativa (p/p^0), onde p é a pressão de vapor do nitrogênio e p^0 é a pressão de saturação do N_2 adsorvível e que foi registrada continuamente durante o processo adsorção/dessorção e, geralmente, essas isotermas tem forma da letra “s” [39].

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Assim, a classificação BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller), apresentada na Figura 25, relaciona as isotermas de adsorção com o tamanho e características dos poros dos adsorventes.

A maioria das isotermas de fisisorção pode ser agrupada em seis tipos, como apresentado na Figura 25 [80].

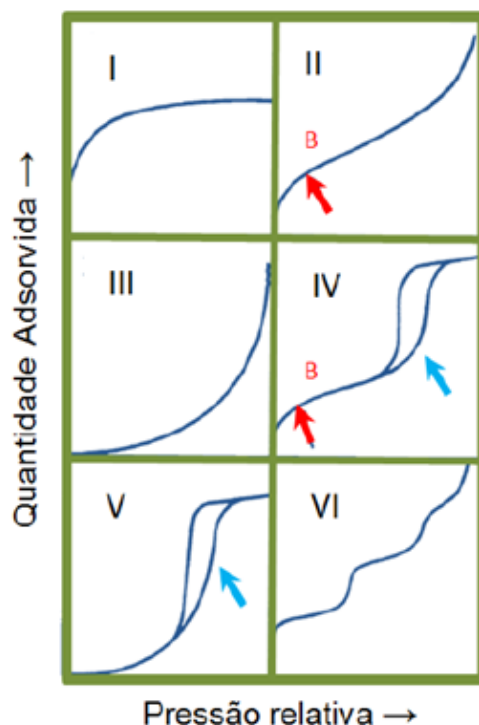


Figura 25 – Representação esquemática dos seis tipos de isothermas de adsorção. Setas azuis indicam laços de histerese, setas vermelhas, o começo de multicamadas [80].

Isotermas tipo I são típicas de materiais sólidos microporosos onde a adsorção se produz com pressões relativamente baixas e são muito similares aos casos de quimissorção. Isotermas tipo II e III ocorrem em sólidos não porosos finamente divididos ou, então, nos macroporos. As isothermas do tipo II exibem um ponto de inflexão correspondente à completa formação da monocamada e o começo da multicamada, as isothermas tipo III não a apresenta devido às fracas interações entre adsorvente e adsorvato. Isotermas tipo III e V são típicas da adsorção de vapores, tais como vapor de água em materiais hidrofóbicos, ou quando a interação adsorvato-adsorvente é baixa [79; 80].

A diferença entre a III e a IV é que na última o caminho final não é assintótico. As isothermas tipo IV e V apresentam um laço de histerese (indicado na Figura 18 com as setas azuis), que aparecem quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, os quais apresentam dessorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção. Isotermas tipo VI, que são os menos comuns, são típicos de tipos especiais de carbono. As setas vermelhas na Figura 25 indicam o ponto B no

qual o gás adsorvido completou a monocamada e começa o processo de multicamada, considerado também como condensação do adsorvato [39, 80].

Nas isotermas tipo IV e V observam-se laços de histerese que estão associados à forma dos poros e são apresentadas na Figura 26. Assim, histerese tipo H1 é comum em materiais porosos caracterizados por consistir de aglomerados ou de esferas uniformes compactadas em um arranjo bastante regular, que, portanto, têm uma estreita distribuição de tamanhos de poros. Materiais porosos adsorventes, que apresentam distribuição de tamanhos de poros e forma não muito bem definida, possuem uma histerese tipo H2. O laço de histerese tipo H3 é observado em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fenda, de maneira similar, o tipo H4 é típico de poros estreitos tipo fenda [39].

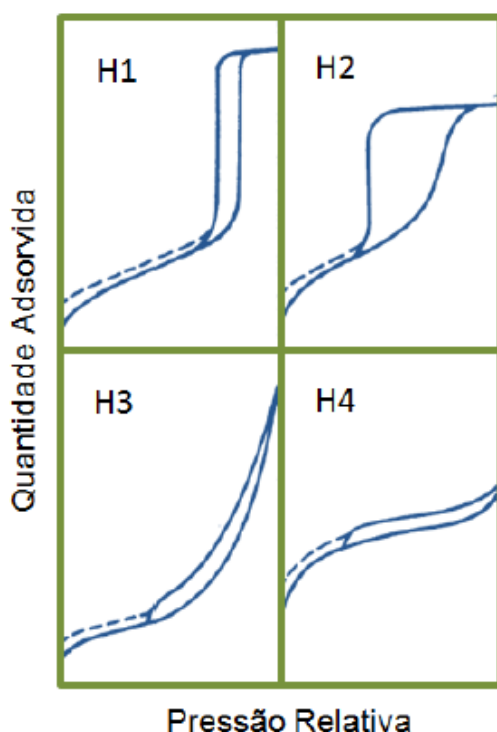


Figura 26 – Tipos de laços de histerese presentes tipicamente nos isotermas de adsorção tipo IV e V [80].

Para analisar a adsorção da amostra é necessário identificar o tipo de isoterma obtido e associar o tipo da natureza da adsorção [78] e tentar comparar com isotermas de um sólido não poroso ou de uma estrutura superficial conhecida para estimar os parâmetros associados aos diferentes mecanismos de fisissorção,

tais como, cobertura em mono e multicamada e preenchimento de microporos. Dessa forma, será possível identificar a área superficial total [39].

Para realizar o procedimento experimental é importante realizar uma degaseificação, isto é, expor a superfície a um sistema sob vácuo e, geralmente, a temperaturas elevadas para eliminar completamente a água ou outras substâncias adsorvidas na amostra para que os resultados obtidos tenham precisão [78].

A caracterização das amostras por BET foi realizada no Laboratório de Caracterização Física do IPEN/CNEN, utilizando o equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2010.

3.1.4.4 Difração de Raios X

A técnica de caracterização por difração de raios X (DRX) é de grande importância para a compreensão dos arranjos atômicos e moleculares nos materiais sólidos [32]. Isso acontece devido ao fenômeno de interferência que acontece quando duas ou mais ondas eletromagnéticas atravessam a mesma região do espaço, aumentando ou diminuindo a amplitude total da onda, ou seja, ocorrendo interferência construtiva e destrutiva, respectivamente [75].

Quando existe um objeto no caminho da onda surge o fenômeno da difração, que foi observado no experimento da fenda de Young, onde a luz passa por meio de duas fendas (objetos no caminho) e produz um padrão em uma tela. E a técnica DRX segue o mesmo princípio desse experimento, onde a difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação é comparável aos espaçamentos característicos do objeto que causa a difração, nesse caso, os materiais sob análise. Portanto, para obter padrões de difração de camadas de átomos é necessário usar radiação de comprimentos de onda comparáveis ao espaçamento das camadas. Como a separação entre as camadas de átomos em um cristal é da ordem de 10 pm, deve-se usar radiação eletromagnética de comprimentos de onda na região dos raios X [75].

Nessa análise, um feixe de raios X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada e espalhada em uma lâmina de vidro. A intensidade da difração é medida pelo movimento do detector em diferentes ângulos, obtendo-se, dessa forma, um difratograma com a intensidade da difração difratada em função do

ângulo de incidência, Figura 27, sendo possível analisar o conjunto de distâncias entre planos cristalinos característicos de cada material [10].

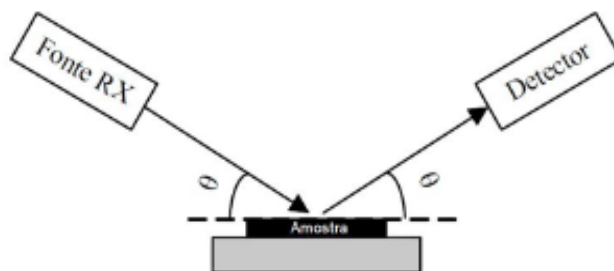


Figura 27 – Funcionamento de um difratômetro de raios X.

A caracterização das amostras pelo DRX foi realizada no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da Fatec-SP, utilizando-se um difratômetro Rigaku Miniflex II, apresentado na Figura 28. A fonte de radiação utilizada foi de cobre $K\alpha$ com tensão de 30 kV, corrente de 15 mA, ângulo de varredura 2θ entre 3 e 90°, com passo de 0,05° e tempo de contagem de um segundo de permanência.



Figura 28 – Equipamento utilizado para análise de DRX.

4. Resultados e Discussão

4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização pela técnica de FTIR foi utilizada para identificar e comparar os grupos funcionais presentes nos géis de sílica com e sem a modificação de superfície pelo processo de sililação. Para auxiliar na interpretação e compreensão dos resultados obtidos, a Tabela 5 apresenta, resumidamente, as principais frequências de vibração dos grupos funcionais presentes nos espectros obtidos.

Tabela 5 – Principais frequências de vibração de espectros de FTIR reportados na literatura de géis de sílica.

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligação química	Referências
455 560 760 800 1080 1092	Si – O – Si	[81;82] [82] [81] [81] [81] [10;83]
667		[10;82]
960 972 1385		[10;84] [81] [84]
1660		[10;30;84]
2340 2360		[10;82] [10;82]
850 2970		[82;84]
3450	Si – OH e H – OH	[57;86]

O espectro de FTIR apresentado na Figura 29 é referente ao aerogel de sílica obtido pelo processo sol-gel sem modificação de superfície, ou seja, sem a etapa de troca de solvente.

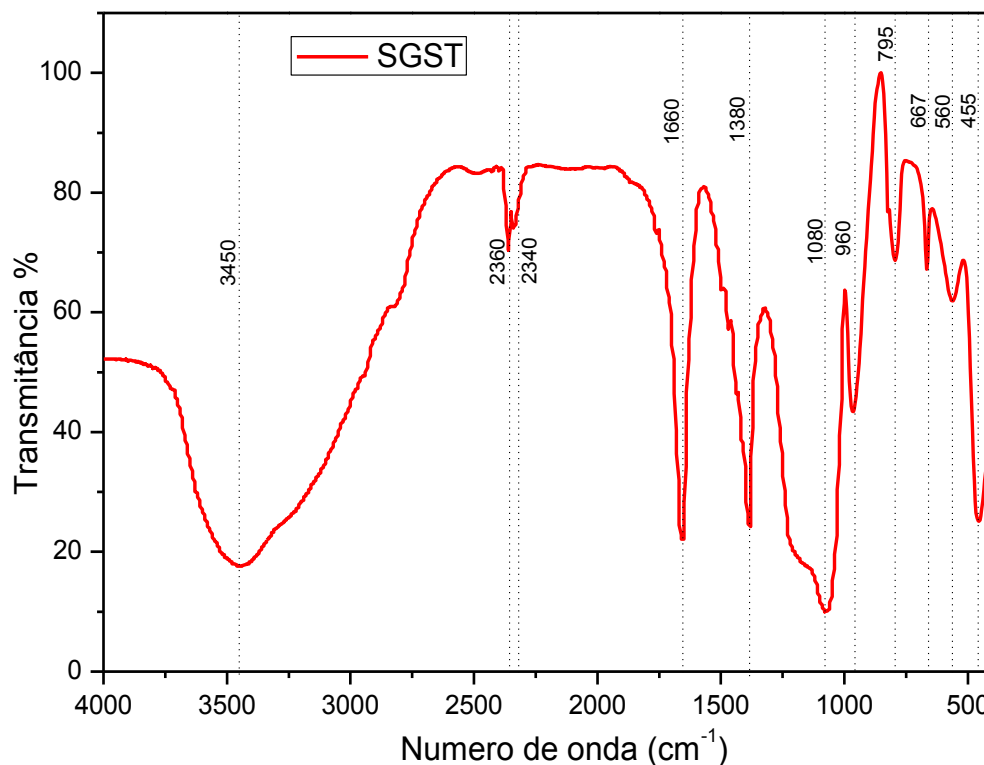


Figura 29 – Espectro de FTIR do aerogel de sílica sem modificação da superfície pelo processo de sililação.

No espectro da Figura 29 observa-se uma larga banda de absorção centrada em 3450 cm^{-1} , que corresponde ao grupo da água molecular ($\text{O} - \text{OH}$) adsorvida na superfície [86] e ao estiramento do grupo silanol ($\text{Si} - \text{OH}$) ligado à molécula de água ($\text{SiOH} - \text{H}_2\text{O}$) [57]. As bandas observadas em 2360 e 2340 cm^{-1} são menos intensas, quando comparadas a banda em 3450 cm^{-1} , e são atribuídas à ligação química $\text{Si} - \text{H}$ [10; 82].

Observa-se uma banda em 1660 cm^{-1} , referente à adsorção da água na superfície dos grupos hidroxila [79]. A presença de uma banda de absorção em 1380 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração do grupo silanol ($\text{Si} - \text{OH}$) [84]. O grupo siloxano ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) pode ser identificado nas bandas localizadas em 1080 , 798 , 560 e 455 cm^{-1} [81; 82]. Segundo Sarawade et. al. [86], o pico de absorção em aproximadamente 1100 cm^{-1} , além de corresponder a ligação $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, também confirma a rede tridimensional presente nos géis de sílica. As bandas em 795 e 455 cm^{-1} são atribuídas ao modo de estiramento simétrico da ligação $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ (siloxano) e também são responsáveis pela estrutura interna do gel de sílica [10; 87; 88; 89]. A banda de absorção presente em 960 cm^{-1} corresponde às vibrações de

estiramento do grupo silanol ($\text{Si}-\text{OH}$), e em 667 cm^{-1} é referente aos modos de estiramentos da ligação química $\text{Si}-\text{O}$ [10; 82].

A Figura 30 apresenta o espectro de infravermelho das amostras de aerogéis de sílica submetidas à troca de solvente, e portanto, após modificação da superfície.

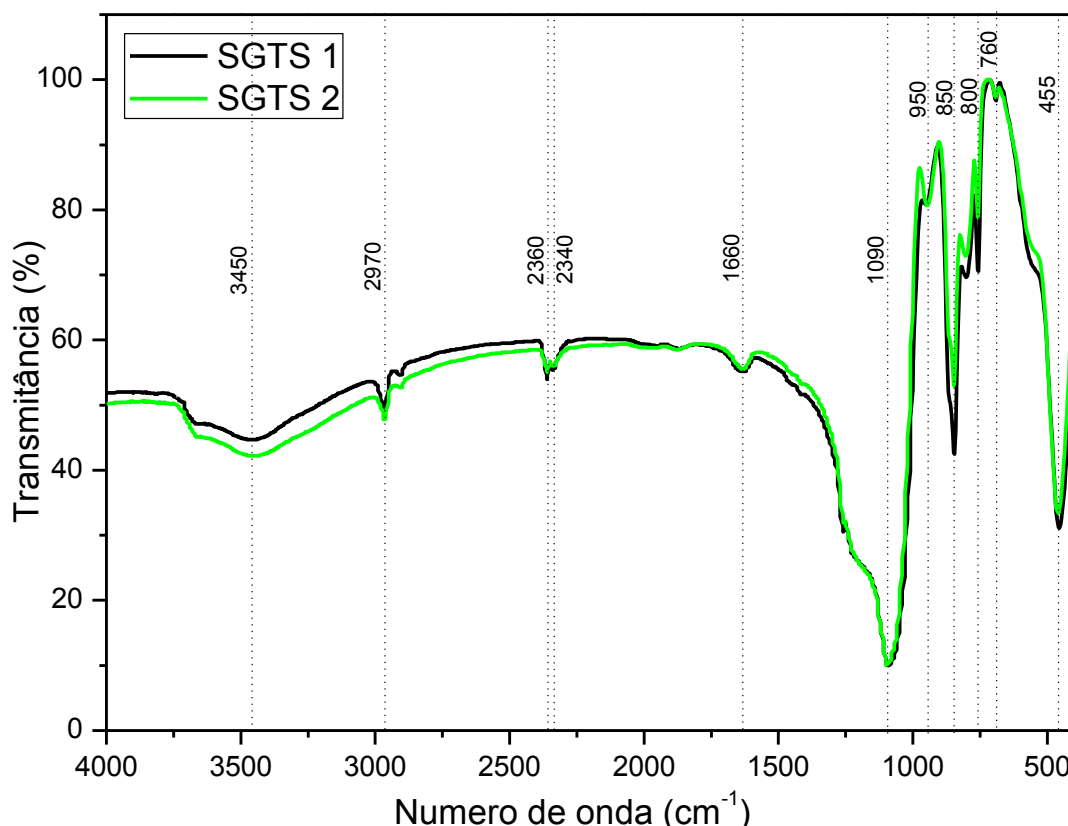


Figura 30 – Espectro de FTIR dos aerogéis de sílica após sililação, proporção de HMDS e heptano de 4:1 (amostra SGTS1) e 1:4 (amostra SGTS2).

No espectro de FTIR da Figura 30 observa-se a presença de bandas identificadas no espectro da Figura 29. No entanto, a modificação da superfície do gel pelo processo de sililação levou ao aparecimento de outras bandas de absorção, como por exemplo, na frequência em 2970 cm^{-1} , que correspondente a ligação $\text{Si}-\text{CH}_3$, confirmando que a reação do HMDS com os grupos silanóis ocorreu [82; 84]. A presença desta banda evidencia que os grupos $-(\text{CH}_3)_3$ foram incorporados na superfície da sílica pela troca de solvente, durante o processo de sililação, confirmando a efetiva modificação da superfície que garante a propriedade hidrofóbica [30; 82; 90].

A diminuição de intensidade das bandas em 3450 e 1660 cm^{-1} , referentes às hidroxilas dos grupos silanóis (ou a adsorção de água na superfície do material), confirma que houve de fato, a modificação da sílica gel; como também, o

desaparecimento da banda em 1380 cm^{-1} [11; 90]. As bandas observadas em 850 e 760 cm^{-1} também foram identificadas como resultado do processo de sililação da superfície dos géis de sílica, evidenciando a hidrofobicidade dessas amostras [53].

Comparando os espectros da Figura 30, foi observado diferenças na intensidade das bandas identificadas para as amostras que foram modificadas com agente sililante HMDS. Neste caso, as bandas de absorção em 2970 cm^{-1} e 850 cm^{-1} , apresentaram maior intensidade para a amostra SGTS1, que corresponde à amostra submetida à troca de solvente com maior concentração de agente sililante HMDS. Segundo a literatura, o aumento das bandas em 2970 cm^{-1} e 850 cm^{-1} (ligações $\text{Si} - \text{CH}_3$) com a concentração de HMDS, indica uma tendência crescente do comportamento hidrofóbico do aerogel com a concentração do agente sililante [31].

Na Figura 31 são apresentados os espectros de FTIR anteriores sobrepostos, para facilitar a comparação dos resultados obtidos para os aerogéis de sílica sem modificação de superfície (SGST) e após o processo de sililação (SGTS1 e SGTS2).

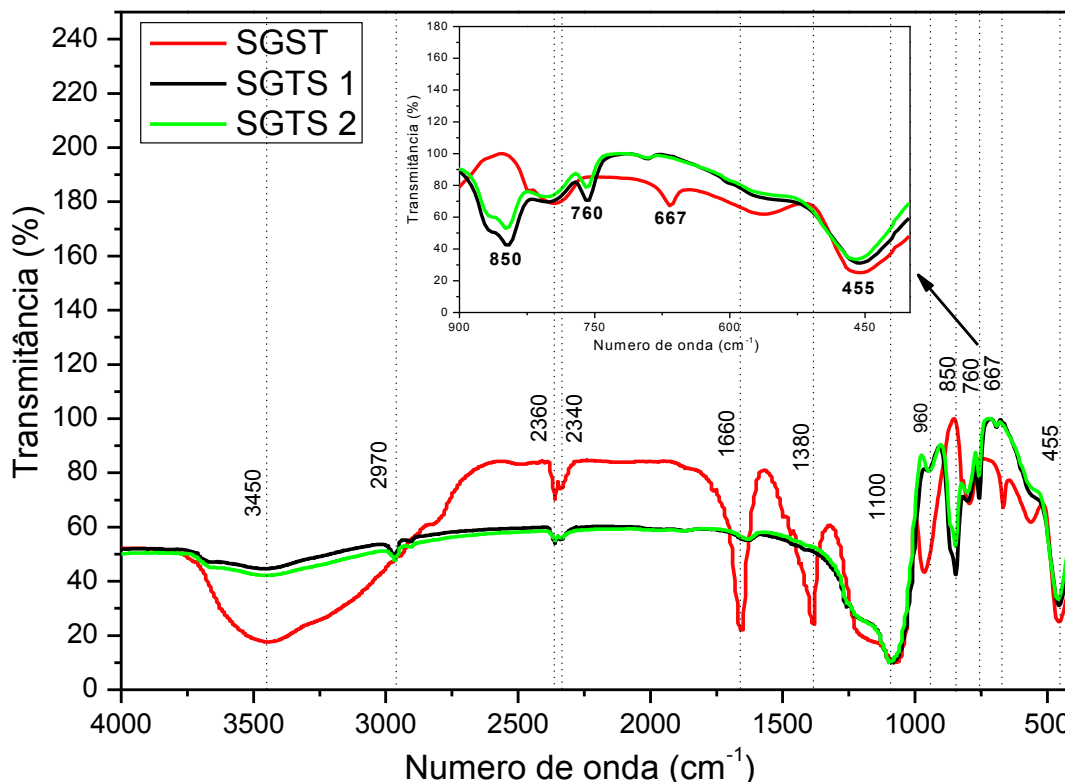


Figura 31 – Espectro de FTIR dos aerogéis de sílica sem modificação da superfície (SGST) e após sililação, proporção de HMDS e heptano de 4:1 (amostra SGTS1) e 1:4 (amostra SGTS2).

Analisando os espectros apresentados na Figura 31 é possível identificar as diferenças entre os grupos funcionais presentes nas amostras com e sem a modificação da superfície. Constatou-se uma diminuição significativa da intensidade das bandas em 3450 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} e 960 cm^{-1} , que são decorrentes da adsorção de água na superfície dos géis e existência dos grupos silanóis [91], evidenciando o caráter hidrofóbico das amostras SGTS 1 e 2, após o processo de sililação, conforme esperado.

Para as amostras que sofreram modificação da superfície, o aparecimento das bandas de absorção em 2970 cm^{-1} , 850 cm^{-1} e 760 cm^{-1} dos grupos orgânicos ($-\text{CH}_3$)₃, resultantes da sililação, presentes após a modificação da superfície dos géis, confirma que houve reação entre o HMDS e o grupo silanol, resultando na superfície hidrofóbica da sílica [30; 53; 82; 84].

4.2 Medidas de Ângulo de Contato

A hidrofobicidade dos aerogéis de sílica após a modificação da superfície foi testada medindo o ângulo de contato (θ) de uma gota de água colocada sobre a superfície das amostras, como apresentado na Figura 32. A partir das imagens capturadas por uma câmera CCD e uso do software de tratamento de imagens (ImageJ), a altura e o comprimentoS da gota foram obtidos e aplicados na equação 1 (item 2.2.1.3), para determinar os ângulos de contato das amostras de aerogéis de sílica.

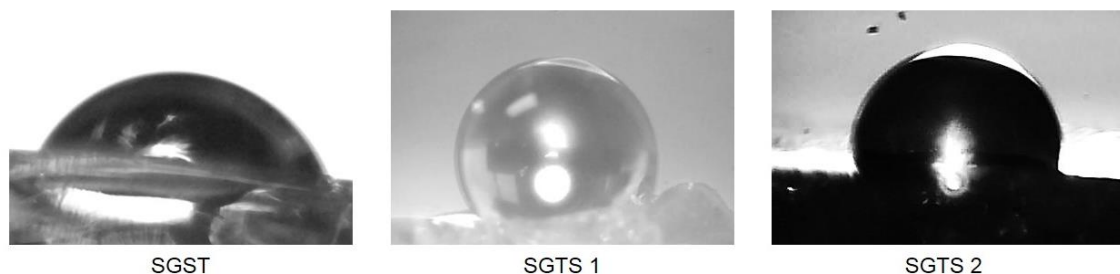


Figura 32 – Imagens obtidas a partir da análise do ângulo de contato.

Para cada amostra, cinco imagens foram escolhidas, das quais foram extraídas as medidas necessárias para o cálculo do ângulo de contato. A partir desses valores, calculou-se a média aritmética e o desvio padrão das mesmas, e os dados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores dos ângulos de contato das amostras dos aerogéis de sílica.

Amostras	Ângulo de contato (°)
SGST	(55 ± 5)
SGTS1*	(123 ± 2)
SGTS2*	(103 ± 2)

* Proporção de HMDS e heptano: 4:1 (amostra SGTS 1) e 1:4 (amostra SGTS 2).

Verifica-se que as amostras submetidas ao processo de sililação apresentaram um ângulo de contato maior que 90°, valor esperado para os materiais que apresentam caráter hidrofóbico [77]. Esse efeito é justificado pela substituição dos grupos hidroxilas ativos, presentes nas ligações silanóis (Si – OH), por grupos Si – (CH₃)₃, resultantes da reação com agentes sililantes, dificultando a adsorção da água e deixando o material com características hidrofóbicas [17;18;92], como apresentado na Figura 33.



Figura 33 – Aerogéis de sílica apresentando características hidrofóbicas após o processo de sililação: SGTS1 (à esquerda) e SGTS2 (à direita).

Para a amostra SGST, sem a modificação de superfície, o ângulo de contato foi de 55°, e, portanto, apresenta característica hidrofílica, devido à presença de grupos silanóis em sua estrutura, pois os mesmos promovem a adsorção da água, conferindo uma alta molhabilidade a superfície da sílica não modificada [43; 92].

Os resultados da Tabela 6 confirmam os resultados anteriores de FTIR, pois as amostras submetidas à modificação de superfície (SGTS1 e SGTS2), apresentaram ângulo de contato > 90°, e portanto, caracterizam-se hidrofóbicos. Além disso, a amostra SGTS1, modificada com maior concentração de agente

sililante HMDS, apresentou maior de ângulo de contato (123°) comparado a amostra SGT2 (103°), conforme esperado. De acordo com a literatura, o comportamento hidrofóbico do aerogel aumenta com a concentração do agente sililante [30;31;93], pois quanto maior a quantidade de agente sililante, maior o número de grupos $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ligados à superfície da sílica, levando ao aumento da hidrofobicidade dos aerogéis [94].

Os resultados obtidos de ângulo de contato estão coerentes com resultados reportados na literatura, como no trabalho de Benlan Lin et al., que obteve valores de ângulo de contato de 120° a 157° , para o aerogéis de sílica a partir da variação da concentração volumétrica (4% a 40%) do agente sililante HMDS em solução de n-hexano [31]. No trabalho de Kartal et.al., foi reportado um ângulo de contato 130° , para aerogéis de sílica modificados com agente sililante HMDS em scCO_2 (secagem supercrítica a uma pressão de 20,68 MPa e a uma temperatura de 333,2 K) [95]. Em outro trabalho, Rao et. al. obteve um aumento no ângulo de contato de 109° para 134° variando a razão molar do agente sililante HMDZ para TEOS de 0,1 a 0,6 [93].

Vale ressaltar, que a escolha do solvente utilizado juntamente ao agente sililante, também podem influenciar no ângulo de contato das superfícies hidrofóbicas. Na literatura, o trabalho de Rao et. al. estudou diferentes solventes imersos no agente sililante HMDZ e os melhores resultados de ângulo de contato obtidos foram para os solventes heptano (C_7H_{16}) e xileno ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$), quando comparados a outros solventes como tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), hexano (C_6H_{14}) e benzeno (C_6H_6) [96]. Essa constatação é justificada pela diferença de peso molecular entre esses solventes, nos quais, os que apresentam maiores valores, resultam em aerogéis com maior hidrofobicidade, pois a modificação estrutural da rede é fortemente influenciada pela natureza do solvente, como o alto peso molecular e ao comprimento da cadeia, que são responsáveis por aumentar a porcentagem de porosidade e o ângulo de contato [96].

4.3 Área de Superfície Específica e Tamanho de Poro pelo Método BET

A área de superfície específica e a distribuição do tamanho de poros dos aerogéis de sílica foram obtidas a partir da análise de adsorção de nitrogênio gasoso

(BET). As isotermas de adsorção-dessorção do N₂ das amostras analisadas são apresentadas nas Figuras 34 a 36 e suas propriedades texturais são resumidas na Tabela 7.

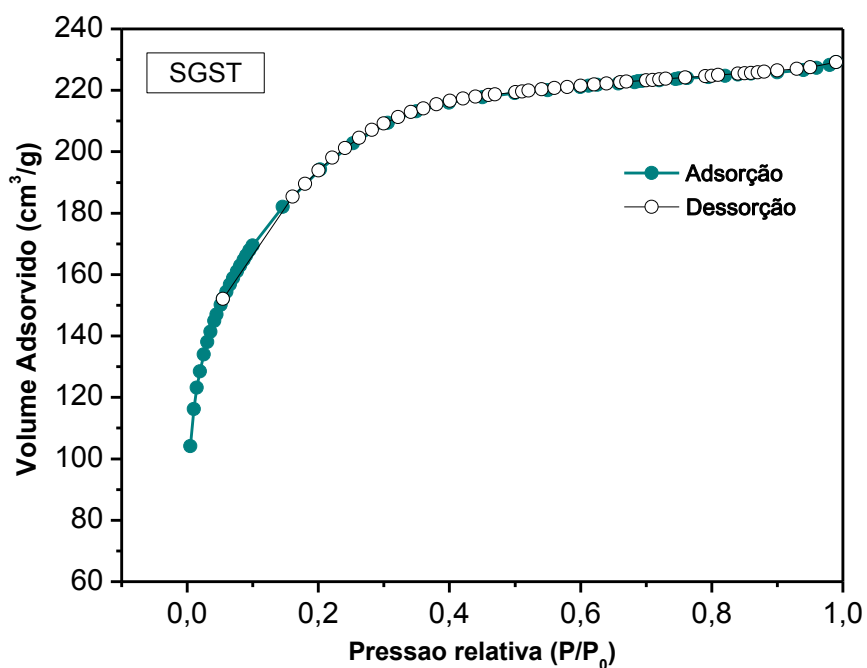


Figura 34 – Isoterma de adsorção-dessorção gasosa do aerogel de sílica sem modificação da superfície (SGST).

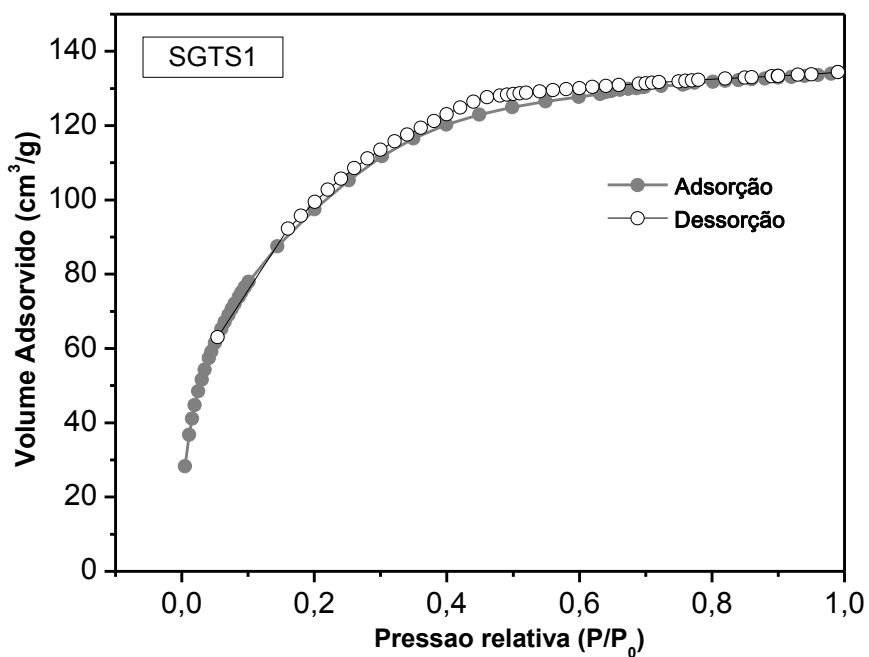


Figura 35 – Isoterma de adsorção-dessorção gasosa do aerogel de sílica após sililação (SGTS1), proporção 4:1 de HMDS:heptano.

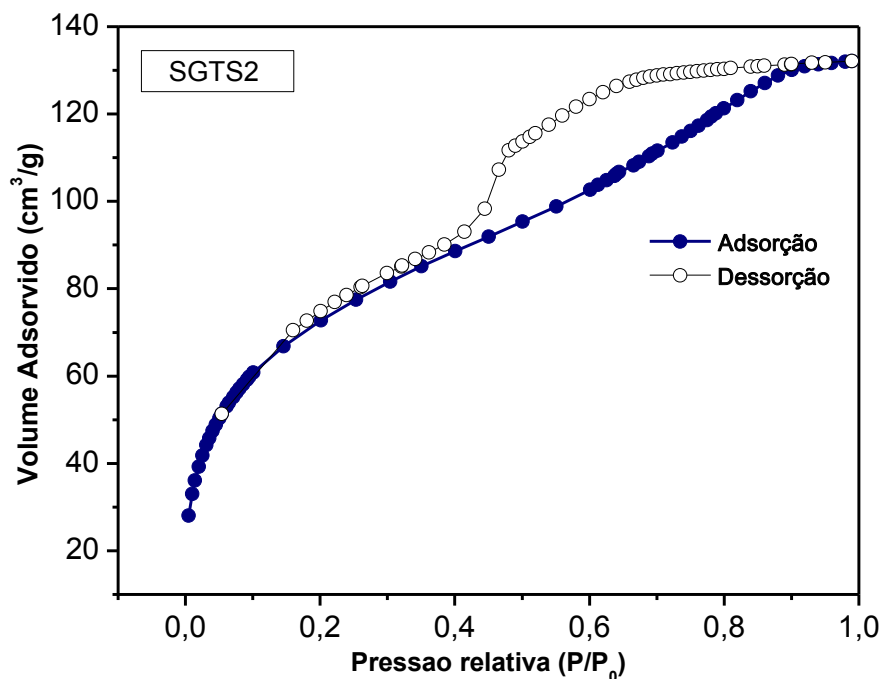


Figura 36 – Isotherma de adsorção-dessorção gasosa do aerogel de sílica após sililação (SGTS2), proporção 1:4 de HMDS:heptano.

Os resultados de BET apresentados nas Figuras 34 a 36 indicam que as isotermas das amostras SGST e SGTS1 são do Tipo I e da amostra SGTS2, é do tipo IV, de acordo com a classificação BDDT.

Segundo a literatura, as isotermas do tipo I são características de materiais microporosos, no qual a adsorção de gás nitrogênio pode ser alcançada com pressões relativamente baixas, e do tipo IV, típicas de estruturas mesoporosas [39, 40].

Na isoterma da Figura 36, identificamos a formação de histerese, que é a não-superposição da curva de equilíbrio medida por degraus negativos de pressão (dessorção) em relação àquela medida por incrementos de pressão (adsorção), sendo um fenômeno associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Entretanto, como existe um alto volume de gás adsorvido a baixas pressões relativas há também a presença de microporos [62; 97; 98]. Essas características do material podem ser confirmadas pelo diâmetro médio do poro que pode ser visto na Tabela 7.

Outras propriedades texturais dos aerogéis foram fornecidas pelo equipamento, como a área de superfície específica, calculada pela equação de BET

e o volume de poros pelo modelo Dubinin-Radushkevich (DR), além do diâmetro médio de poros determinado pelo método BJH, apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades texturais dos aerogéis de sílica com e sem modificação da superfície, obtidas a partir da análise de BET.

Amostras	Área de superfície (m ² /g)	Volume do poro (m ³ /g)	Diâmetro médio do poro (Å)	Diâmetro do Poro* (Å)
SGST	649,2 ± 9,1	0,354	27,1	23,2
SGTS1*	361,9 ± 2,8	0,208	27,3	22,2 – 33,3
SGTS2*	258,1 ± 2,4	0,204	31,7	25,1 – 28,3 – 39,4

* Proporção de HMDS e heptano: 4:1 (amostra SGTS 1) e 1:4 (amostra SGTS 2).

♦ Diâmetros obtidos a partir dos picos apresentados nas figuras 37 a 39.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, as amostras sem modificação de superfície (SGST) e após sililação (SGTS 1) apresentaram uma estrutura mesoporosa, pois o diâmetro médio dos poros obtido foi aproximadamente, 2,7 nm. Segundo a classificação da IUPAC os mesoporos têm diâmetro médio superior a 2 nm [39; 40]. No entanto, apresentaram isotermas do tipo I, que são características de materiais microporosos (inferior a 2 nm), com alta capacidade de adsorção de moléculas com pequenas dimensões, sob baixas pressões relativas [10]. Contudo, a microporosidade não pode ser identificada com precisão, devido ao limite de detecção do equipamento, estabelecido em 20 Å. No entanto, conforme previsto na literatura, os aerogéis podem apresentar poros de diferentes tamanhos, entre os quais, a maioria está na faixa mesoporosa, com alguns microporos [13].

Já a amostra de aerogel após sililação (SGTS 2), apresentou diâmetro dos poros de aproximadamente 3,2 nm, o que, segundo a IUPAC configura-se mesoporoso (entre 2 nm e 50 nm), e está de acordo com o resultado anterior da isoterma do tipo IV, característica de estruturas mesoporosas [29; 53].

Na Tabela 7 é possível observar que a amostra sem modificação de superfície por agente sililante, apresenta menor tamanho de poros, maior volume e maior área de superfície específica, conforme esperado. Sabe-se que o grau de hidrólise e condensação afeta os tamanhos dos poros do aerogel. Moléculas de água e grupos hidroxila na superfície promovem a hidrólise e condensação para que as redes se tornem densas, isto é, com diâmetro de poro menor, o que justifica os

resultados obtidos para a amostra de aerogel sem modificação de superfície (SGST) [53].

No trabalho de Shao et.al., que produziu aerogéis de sílica a partir do precursor TEOS, o resultado da área superficial para a amostra sem modificação da superfície, foi de 655,58 m²/g [62], valor próximo do obtido neste trabalho, 649,2 m²/g.

Conforme previsto na literatura, a modificação da superfície dos aerogéis de sílica favorece o aumento do tamanho do poro e a diminuição do volume do mesmo e da área de superfície [28; 94]. Por exemplo, o trabalho de Benlan Lin et al., reportou uma diminuição na área de superfície específica de 863,6 m²/g para 763,24 m²/g e tamanho de poro de 16,53 nm para 17,14 nm, em aerogéis de sílica após a modificação de superfície com agente sililante HMDS e n-hexano [31].

No trabalho de Kim et.al. aerogéis de sílica produzidos com TEOS foram modificados com solução de TMCS e n-hexano e resultaram em uma área de superfície específica de 382 m²/g [53], similar ao valor obtido neste trabalho, de 361,9 m²/g, após sililação com HMDS e heptano (SGTS 1).

Em outro trabalho de Aravind. et.al., foi reportado para aerogéis mesoporosos, diâmetros de poros variando de 32 a 49 Å e área de superfície específica de 591 m²/g, após a modificação da superfície com TMCS e HMDZ em n-hexano [59].

No entanto, comparando os resultados da amostra SGTS1 e SGTS2 na Tabela 7, observamos um aumento do volume dos poros e da área de superfície, com o aumento da concentração de agente sililante HMDS.

De acordo com a literatura, quanto menor a quantidade de agente sililante, menos grupos $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ poderão recobrir a superfície da sílica, levando a aerogéis de sílica mais densos, devido à condensação de silanóis superficiais não modificados. No entanto, com o aumento da concentração de agente sililante, mais grupos $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ se ligam à superfície da sílica, minimizando a reação de condensação, o que leva a um aumento no volume de poros e, conseqüentemente, a diminuição na densidade dos aerogéis [94]. Isto foi constatado, no trabalho de Bhagat et. al. que obteve um aumento na área de superfície específica de 185 para 689 m²/g e no diâmetro médio de poros de 5,4 para 8,7 nm, com o aumento da

razão molar de HMDS e ácido nítrico em n-hexano, após modificação da superfície de aerogéis de sílica [28].

As Figuras 37 a 39 apresentam os gráficos de distribuição do tamanho de poros na região mesoporosa, para os aerogéis de sílica com e sem modificação da superfície por sililação.

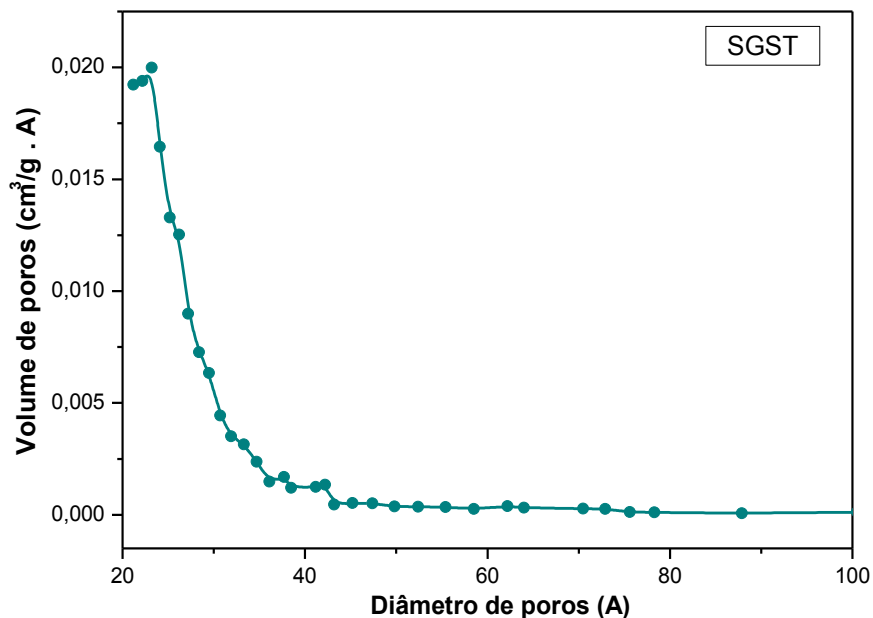


Figura 37 – Distribuição do tamanho de poros do aerogel de sílica sem modificação da superfície (SGST).

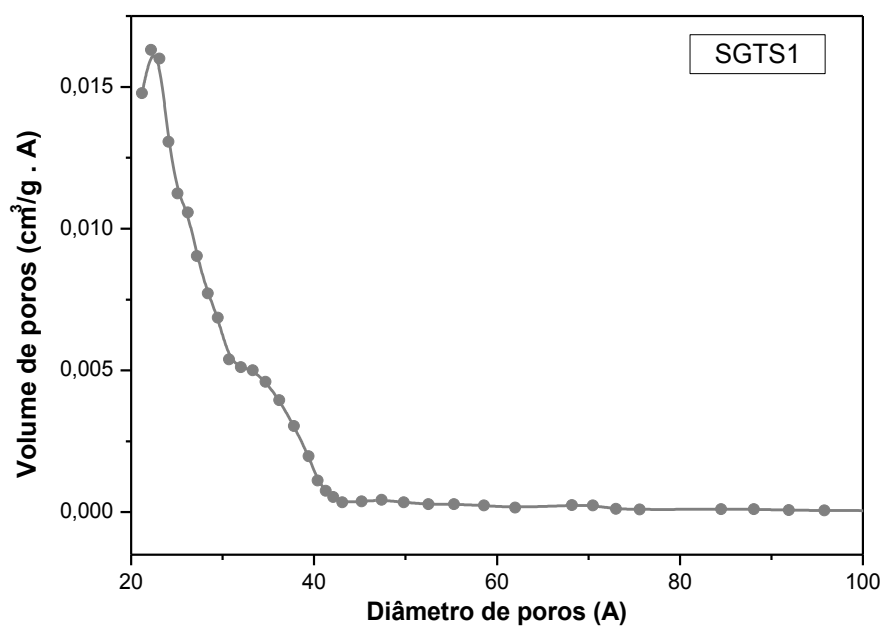


Figura 38 – Distribuição do tamanho de poros do aerogel de sílica com modificação da superfície 1 (SGTS 1).

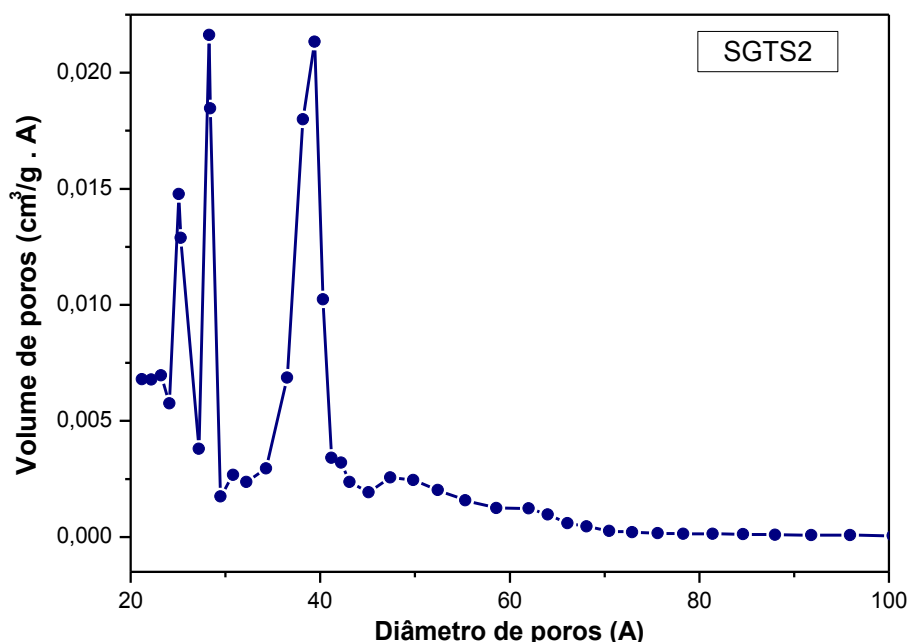


Figura 39 – Distribuição do tamanho de poros do aerogel de sílica com modificação da superfície 2 (SGTS 2).

Nas Figuras 37 e 38, observamos uma distribuição estreita de tamanho de poros para as amostras SGST e SGTS1, com pico em torno de 23,2 nm e 22,2 nm, respectivamente. Na Figura 39, a amostra SGTS2 apresentou uma faixa mais ampla de distribuição do tamanho de poros, com picos entre 25,1 nm e 39,4 nm.

Conforme previsto na literatura, o solvente em conjunto com o agente sililante influenciam na distribuição do tamanho dos poros dos aerogéis de sílica, que dependem da escolha e da quantidade adotada. Por exemplo, foi reportado que aerogéis de sílica modificados utilizando uma concentração menor de heptano no processo sililação, resultam em uma distribuição do tamanho de poros mais uniforme [96].

Esse fato corrobora com os resultados obtidos nas Figuras 38 e 39, pois o processo de sililação foi realizado com diferentes quantidades de heptano, no qual a amostra SGTS1 (proporção 4:1 de HMDS e heptano), modificada com menor concentração do solvente heptano, apresentou uma distribuição mais uniforme do tamanho dos poros. Já a amostra SGTS2 (proporção 1:4 de HMDS e heptano), submetida à sililação com uma concentração maior de heptano, resultou em uma distribuição mais irregular e menos uniforme.

4.4 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X foi realizada para confirmar o caráter amorfo dos aerogéis de sílica fabricados. Os difratogramas das amostras com e sem modificação da superfície são apresentados na Figura 40.

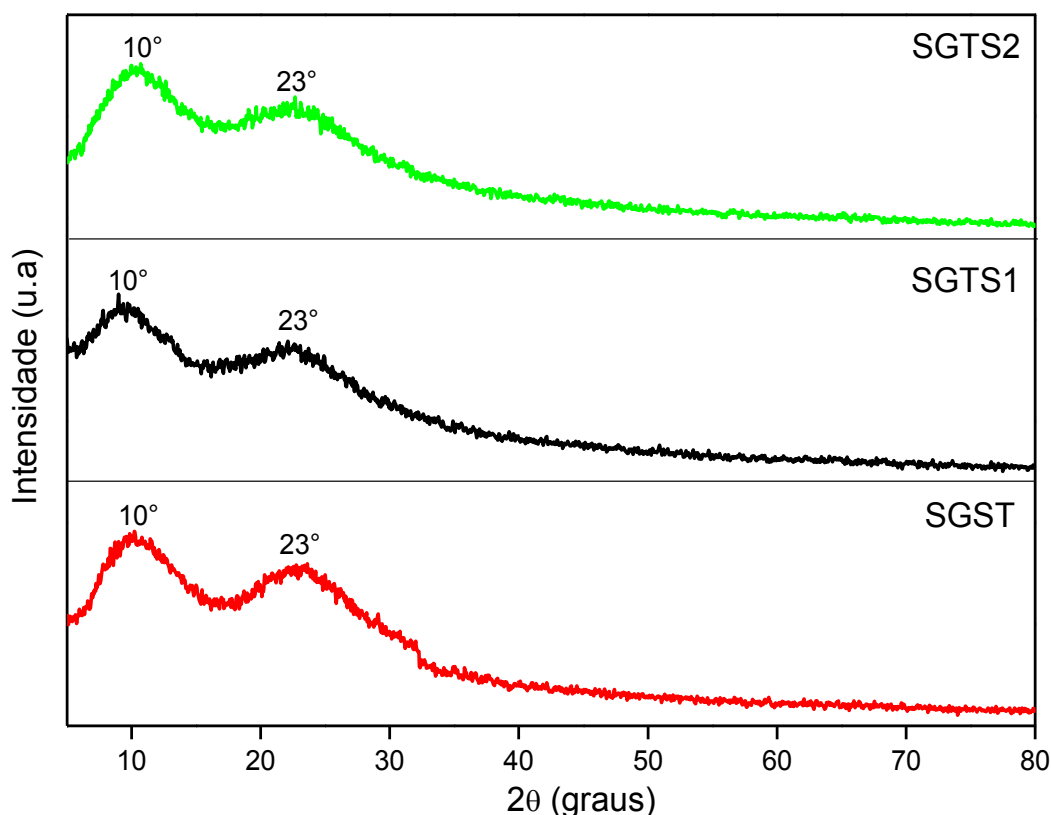


Figura 40 – Difratogramas dos aerogéis de sílica sem modificação de superfície (SGST) e após o processo de sililação (SGTS 1 e SGTS 2).

No difratograma da Figura 40, observamos o caráter amorfo dos aerogéis produzidos com e sem modificação da superfície pelo processo de sililação. O pico largo identificado em, aproximadamente, 23° (2θ) é característico de material amorfo, conforme reportado na literatura [10; 90; 99].

Esse resultado confirma a estabilidade do gel após o processo de sililação, que manteve sua estrutura amorfa durante a modificação de superfície da sílica.

Na figura 40, o pico identificado em torno de 10° (2θ) está relacionado com a porosidade do material [100], e a partir da Equação de Bragg foi possível calcular a distância interplanar, de aproximadamente 5 \AA , para todas as amostras analisadas, evidenciando a presença de microporos.

5. Conclusão

Neste trabalho foram fabricados aerogéis de sílica a partir do processo de síntese sol-gel, utilizando o TEOS como precursor, devido à alta solubilidade em água, como também, o ácido nítrico e o hidróxido de amônio, como catalisadores das reações de hidrólise e condensação. A adição do dimetilformamida (DMF) foi importante para redução das tensões capilares, minimizando trincas e fraturas.

A modificação da superfície da sílica foi realizada com o objetivo de proporcionar um caráter hidrofóbico aos aerogéis. Para isso, as amostras foram submetidas a quatro etapas de imersão e troca de solvente, usando como agente sililante, o HMDS (hexametilsiloxano) em solução com o heptano, responsáveis pela substituição dos grupos silanóis da superfície, por grupos orgânicos $-(CH_3)_3$. Este processo de sililação foi realizado em diferentes proporções de HMDS e heptano de 4:1 (amostra SGTS1) e 1:4 (amostra SGTS2), respectivamente.

A análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) identificou as ligações presentes nos aerogéis de sílica antes e após a modificação da superfície. Os resultados de FTIR para as amostras submetidas ao processo de sililação evidenciaram o desaparecimento das bandas correspondentes ao grupo hidroxila (OH) e silanol (Si – OH) referentes à presença da água, como também, a presença dos modos vibracionais da ligação Si – CH₃, resultado da reação entre o agente sililante (HMDS) com a superfície dos aerogéis, confirmando a hidrofobicidade dos mesmos. Além disso, constatou-se que o aumento da quantidade de agente sililante, aumenta o número de grupos $-Si-(CH_3)_3$ ligados à superfície da sílica, levando ao aumento da hidrofobicidade dos aerogéis de sílica.

As medidas do ângulo de contato confirmam o caráter hidrofóbico das amostras e reforçam os resultados de FTIR. O resultado obtido para o aerogel sem modificação da superfície foi de $\theta = 55^\circ$, sendo característico de materiais hidrofílicos. Já para as amostras submetidas à sililação, os valores de ângulo de contato foram de $\theta = 123^\circ$, para a amostra SGTS1, e $\theta = 103^\circ$, para a amostra SGTS2, comprovando o caráter hidrofóbico e a influência da concentração do agente sililante na hidrofobicidade do aerogel.

As propriedades texturais como diâmetro, volume de poro e área de superfície foram determinadas pelo método BET. A partir dos perfis das isotermas obtidas,

constatou-se que os materiais apresentam estrutura microporosa (amostras SGST e SGTS1) e mesoporosa (amostra SGTS2), de acordo com a classificação BDDT. Porém, o diâmetro médio dos poros das amostras analisadas foi superior a 2 nm, característico de materiais mesoporosos. Mas, conforme esperado, os aerogéis podem apresentar poros de diferentes tamanhos, entre os quais, a maioria está na faixa mesoporosa.

Verificou-se que o aerogel sem modificação da superfície apresentou menor diâmetro médio de poro (2,7 nm), maior volume (0,353 m³/g) e maior de área de superfície (649,2 m²/g) quando comparado com as amostras submetidas ao processo de sililação (361,9 m²/g para SGTS 1 e 258,1 m²/g para SGTS 2). Conforme previsto, aerogéis hidrofílicos de sílica (sem modificação de superfície por agente sililante) apresentam uma rede de poros mais densa, isto é, com diâmetro de poro menor, e a modificação da superfície dos aerogéis favorece o aumento do tamanho do poro e a diminuição do volume do mesmo e da área de superfície.

Observou-se também que o aumento do volume dos poros e da área de superfície foi diretamente proporcional ao aumento da concentração do agente sililante. Isto pode ser justificado pela maior quantidade dos grupos $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ presentes na superfície da sílica, minimizando a reação de condensação e resultando em aerogéis com uma densidade menor e maior volume de poros. Além disso, foi constatado que, a concentração do solvente heptano influencia nos resultados de distribuição do tamanho de poros dos aerogéis, no qual a amostra SGTS1, modificada com menor concentração de heptano, apresentou distribuição mais uniforme do tamanho dos poros, quando comparada à amostra com maior concentração, que resultou em uma distribuição menos uniforme e mais irregular.

O caráter amorfo dos aerogéis de sílica foi analisado pela técnica de difração de raios X, e apresentaram difratogramas característicos de materiais amorfos para todas as amostras, confirmando que os reagentes do processo de sililação não alteraram a estrutura da rede do aerogel.

Os resultados apresentados nesse trabalho comprovaram que a modificação da superfície dos aerogéis, através do processo de troca de solvente ou sililação a partir do HMDS e heptano, foi eficiente e possibilitou a propriedade de hidrofobicidade à sílica, com grande potencial de aplicação em diversos setores tecnológicos.

6. Trabalhos Futuros

Como sugestão para trabalhos futuros, podemos citar:

- Realizar análise térmica dos aerogéis para avaliar a temperatura de perda da característica hidrofóbica;
- Caracterizar a microestrutura dos aerogéis por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM);
- Caracterizar as amostras pela técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) para analisar a estrutura e a distribuição dos poros;
- Produzir novas amostras utilizando outras condições de síntese sol-gel e do processo de sililação;
- Produzir fibras de sílica pelo processo sol-gel.

7. Referências

- [1] RAO, A.; HEDGE, N.; SHEWALE, P. **Imperviousness of the hydrophobic silica aerogels against various solvents and acids.** *Applied Surface Science*. 2007. v. 253, 4137-4141.
- [2] PATEL, R.; PUROHIT, N.; SUTHAR, A. **An Overview of Silica Aerogels.** *International Journal of ChemTech Research*. 2009. v. 1, 1052-1057.
- [3] DELLA, V. P.; et al. **Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtido por tratamento térmico da cinza de casca de arroz.** *Química Nova*. 2006. v. 29, 1175-1179.
- [4] BARAZANI, B. **Investigação sobre a sinterização de sílica vítrea por plasma pulsado.** Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2011, 98 p.
- [5] YEH, C. **Handbook of fiber optics: theory and applications.** San Diego: *Academic Press*, 1990, 382 p.
- [6] WATEKAR, P.; et al. **A Nd-YAG laser-pumped Tm-doped silica glass optical fiber amplifier at 840 nm.** *IEEE photonics technology letters*. 2006. v. 18, 1651-1653.
- [7] GANGULI, R. **Sol-gel fabrication of high-quality photomask substrates.** *Journal of Microlithography Microfabrication and Microsystems*. 2003. v. 2, 195-199.
- [8] HUANG, X.; et al. **Reaction at the interface between Si melt and a Ba-doped silica crucible.** *J. Cryst. Growth*. Abril 2005. v. 277, 154-161.
- [9] MIZOSHIRI, M.; et al. **SiO₂-based hybrid diffractive–refractive lenses fabricated by femtosecond laser-assisted micromachining.** *Applied Physics Express*. Dezembro 2008. v. 12, 127001.
- [10] VERONEZI, S. P. **Efeito das condições de síntese na fabricação de vidros porosos de sílica a partir do processo sol-gel.** Monografia de conclusão de curso, Tecnologia em Materiais. Faculdade de Tecnologia de São Paulo. 2017, 86 p.

- [11] PINTO, V. H. A. **Síntese e caracterização de um novo agente sililante – imobilização na sílica gel em meio aquoso**. Monografia de conclusão de curso, Licenciatura em Química. Universidade Federal da Paraíba. 2010, 49 p.
- [12] WERNER, M.; BARBRÉ, I.; BRAND, L. Focus Report 2010: **Aerogel**. European Commission. Glasgow, UK. 2010. Disponível em: <<http://www.observatorynano.eu/>>. Acesso: julho 2018.
- [13] DORCHEH, A. S.; ABBASI, M. H. **Silica aerogel; synthesis, properties and characterization**. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008. v. 199, 10–26.
- [14] Aerogel.org. Disponível em: <<http://www.aerogel.org/>>. Acesso: julho 2018.
- [15] PERDIGOTO, M. L. S. N. **Tratamento de Efluentes Líquidos com Aerogéis à Base de Sílica**. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. 2011, 81 p.
- [16] CAO, L. **Superhydrophobic surface: design, fabrication, and applications**. Tese PhD, Swanson School of Engineering. University of Pittsburgh. 2010, 111 p.
- [17] SILVA, D. G. **Revestimento antirreflexivo em vidros voltado para sistemas heliotérmicos: deposição de sílica pelo processo sol-gel**. Dissertação de Mestrado, Engenharia de Materiais. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. 2016, 127 p.
- [18] VICENTE, G. S.; et al. **Surface modification of porous antireflective coatings for solar glass covers**. *Solar Energy*. 2011. v. 85, 676-680.
- [19] STANDEKER, S.; NOVAK, Z.; KNEZ, Z. **Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity**. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. v. 165, 1114-1118.
- [20] STANDEKER, S.; NOVAK, Z.; KNEZ, Z. **Adsorption of toxic organic compounds from water with hydrophobic silica**. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. v.310, 362-368.
- [21] PRADO, A.; AIROLDO, C. **A toxicity decrease on soil microbiota by applying the pesticide picloram anchored onto silica gel**. *Green Chemistry*. 2002. v. 4, 288-291.

- [22] ARAKAKI, L.; AIROLDI, C. **O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros.** *Química Nova*. 1999. v. 22, 246.
- [23] ARIOLDI, C.; FARIAS, R. **Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel.** *Química Nova*. 2004. v. 27, 84-88.
- [24] SANTOS, A.; VASCONCELOS, W. **Obtention of nanostructured silica glass by sol-gel process with incorporation of lead compounds.** *Materials Research*. 1999. v. 2, 201-204.
- [25] ESPONILA, J.; et al. **Immobilized dithiocarbamate groups on silica: chemisorption of some cations from ethanolic solution.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1994. v. 87, 33-38.
- [26] AEGERTER, M.A.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. **Aerogels Handbook - Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies.** Springer. 2011.
- [27] SINDORF, D. W.; MACLEL, G. **Silicon-29 nuclear magnetic resonance study of hydroxyl sites on dehydrated silica gel surfaces, using silylation as a probe.** *Journal of Physical Chemistry*. 1983. v. 87, n. 26, 5516-5521.
- [28] BHAGAT, S. D.; et al. **Superhydrophobic silica aerogel powders with simultaneous surface modification, solvent exchange and sodium ion removal from hydrogels.** *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. v. 112, 504-509.
- [29] XUE, C. H.; et al. **Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic textiles for oil-water separation.** *Applied Surface Science*. 2013. v. 284, 464-471.
- [30] RAO, A. V., NILSEN, E., EINARSRUD, M. A. **Effect of precursors, methylation agents and solvents on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by atmospheric pressure drying method.** *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. v. 296, 165-171.
- [31] LIN, B.; et al. **Preparation and characterization of HMDS modified hydrophobic silica aerogel.** *Current Nanoscience*. 2011. v. 7, 1042-1045.
- [32] CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 8ª edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2015.

- [33] CACHO, V. Notas de aula: **Estrutura e composição química dos materiais vítreos**. Disciplina Tecnologia do Vidro, curso de Materiais. [S.l.]. junho, 2018.
- [34] **Structure of pure silica**. Disponível em: <http://nptel.ac.in/courses/113104059/lecture4/4_5.htm>. Acesso: julho 2018.
- [35] OLIVEIRA, A. S. **Novos agentes sililantes aplicáveis em imobilização, processo sol-gel, filossilicato e termoquímica de interação**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. 2006, 94 p.
- [36] OLIVEIRA, M. Z., FARIA, S. A. **Radiação Cherenkov com aplicação no Cherenkov Telescope Array (CTA)**. Monografia de conclusão de curso. Universidade de São Paulo. 2017, 19 p.
- [37] KOEBEL, M. M.; et al. **Breakthroughs in cost-effective, scalable production of superinsulating, ambiente-dried silica aerogel and silica-biopolymer hybrid aerogels: from laboratory to pilot scale**. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2009.
- [38] PAULA, A. J. **Produção de veículos moleculares à base de nanoestruturas de sílica para carregamento de compostos hidrofóbicos**. Tese de Doutorado, Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. 2012, 147 p.
- [39] CALPA, L. R. S. **Estudo preliminar da sinterização de membranas macroporosas de óxido de magnésio**. Dissertação de Mestrado, Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2011, 109 p.
- [40] FERREIRA, O. P.; et al. **Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental**. *Química Nova*. 2007. v. 30, 464-467.
- [41] XIGENG, M.; DAN, S. **Graded/Gradient Porous Biomaterials**. *Materials*. 2010. v. 3, 26-47.
- [42] FERREIRA, L. M. V. **Revestimentos hidrofóbicos**. Dissertação de Mestrado, Engenharia de Materiais. Universidade Nova de Lisboa. 2013, 77 p.
- [43] WU, D. **Nature-inspired superlyophobic surfaces Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven**. University of Technology Library. 2017.

- [44] OLIVEIRA, M. R. S. **Superfícies super-hidrofóbicas obtidas através de microestruturas litografadas**. Tese de Doutorado, Engenharia Elétrica. Universidade de São Paulo. 2011, 125 p.
- [45] ARAKAKI, L.; et al. **Chemisorption and thermodynamic data of the interaction between a chelate free acidic center with basic groups attached to grafted silicas**. *Journal of colloid and interface science*. 2002. v. 249, 290-294.
- [46] SAKKA, S. **Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2005. v. 1 (Sol-gel processing).
- [47] FEINLE, A.; et al. **Sol-gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity**. *Journal Chemical Society Reviews*. 2015.
- [48] AERGERTER, M.; MENNING, M. **Sol-gel technologies for glass producers and users**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- [49] DONATTI, D. A. **Estudo do processo sol-gel para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos**. Tese de Livre Docência, Instituto de Geociência e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista – UNESP. 2003, 117 p.
- [50] HIRATSUKA, R. S. **O processo sol-gel: uma visão físico-química**. *Química Nova*. 1995. v. 18 (2), 171-180.
- [51] REIS, E. M. **Síntese e caracterização de híbridos porosos à base de sílica e quitosa obtidos através do processo sol-gel para aplicação em engenharia de tecidos**. Tese de Doutorado, Engenharia de Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas. 2007, 183 p.
- [52] DAVID, L.; MARCOS, Z. **The sol-gel handbook: synthesis, characterization and applications**. Set. John Wiley & Sons, v. 3, 2015.
- [53] KIM, C. Y.; JANG, A. R.; KIM, K. I. **Surface silylation and pore structure development of silica aerogel composites from colloid and TEOS-based precursor**. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2008. v. 48, 336-343.
- [54] ALFAYA, A. S.; KUBOTA, L. T. **A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biosensores**. *Química Nova*. 2002. v. 25, 835-841.

- [55] PASSOS, A. R.; et al. **Construção de uma câmara para monitoramento in situ do processo de secagem de géis e sólidos porosos.** *Química Novas*. 2011. v. 34, 1455-1458.
- [56] ADACHI, T.; SAKKA, S. **The role of N,N-dimethylformamide, a DCCA, in the formation of silica gel monoliths by sol-gel method.** *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988. v. 99. 118-128.
- [57] LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, W. L. **Preparation of silica by sol-gel method using formamide.** *Materials Research*. 2001. v. 4, 189-194.
- [58] HARANATH, A.; et al. **Influence of DCCAs on optical transmittance and porosity properties of TMOS silica aerogels.** *Journal of Porous Materials*. 1999. v. 6, 55-62.
- [59] ARAVIND, P. R.; et al. **Ambient pressure drying: a successful approach of the preparation of silica and silica based mixed oxide aerogels.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2010. v. 54, 105-117.
- [60] PLUEDDEMANN, E. P.; **In Silanes, Surfaces and Interfaces**, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
- [61] WILLIAMS, D. L.; TANGNEY, T. J.; **In Silanes, Surfaces and Interfaces**, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.
- [62] SHAO, Z.; et al. **Superhydrophobic sodium silicate based silica aerogel prepared by ambient pressure drying.** *Materials Chemistry and Physics*. 2013. v. 141, 570-575.
- [63] VILAR, R. B. C. **Desenvolvimento de sílicas organo funcionalizadas para pré-concentração de cátions metálicos em meio aquoso e etanólico.** Tese de Doutorado, Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- [64] ADAIME, M. B.; et al. **Estudo da determinação dos grupos silanóis (-Si-OH) em sílica – aplicação a materiais de recheio utilizados em cromatografia gasosa.** *Química Nova*. 1997, 20: 267.
- [65] RYKOWSKA, I.; WASIAK, W. **Recent advances in gas chromatography for solid and liquid stationary phases containing metal ions.** *Journal of Chromatography A*. 2009, 1216:1713.

- [66] ABDELMALEK, F.; et al. **Optical fiber sensors sensitized by phenyl-modified porous silica prepared by sol-gel.** *Sensors and Actuators B.* 1999, 56:234.
- [67] CHOMAT, M.; et al. **Silica-based optical fibers with refractive index profiles tailored in a region of 1.46-1.62 for fiber-optic chemical detection.** *Sensors and Actuators B.* 2005, 107:93.
- [68] MACCRAITH, B. D.; MCDONAGH, C.; WENCEL, D. **High performance optical ratiometric sol-gel-based pH sensor.** *Sensors and Actuators B.* 2009, 139:208.
- [69] BRINDELL, M.; et al. **Bioinorganic Photochemistry.** *John Wiley & Sons.* 2009, 381 p.
- [70] DAVIS, S. A.; DUJARDIN, E.; MANN, S. **Biomolecular inorganic materials chemistry.** *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 2003, 7:273.
- [71] ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. **Silica gel ethyleneimine and its adsorption capacity for divalent Pb, Cd and Hg.** *Thermochimica Acta.* 2006, 440:176.
- [72] ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. **A new organofunctionalized silica containing thioglycolic acid incorporated or divalent cations removal – a thermodynamic cation/basic center interaction.** *Colloids and Surfaces A.* 2009, 332:144.
- [73] FARIAS, R. F. **Química da coordenação: fundamentos e atualidade.** 2 ed. São Paulo: Átomo, 2009. 420 p.
- [74] FIORINI, E. J. Notas de aula: **Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR.** Disciplina Medidas para caracterização e análise de materiais, curso de Engenharia Elétrica. [S.l.]. junho, 2018.
- [75] ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- [76] LUZ, E. R. **Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Química. Pontifica Universidade Católica do Rio Janeiro. 2003, 109 p.

- [77] Ramé-hart instrument. Disponível em: <
<http://www.ramehart.com/contactangle.htm> >. Acesso: julho de 2018.
- [78] SING, K. S. W.; et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*. 1985. v. 57, 603-619.
- [79] FULVIO, P. F. **Synthesis and characterization of ordered mesoporous inorganic nanocomposite materials**. Tese PhD. Kent State University. 2009, 233 p.
- [80] LI, Kang. **Ceramic membranes for separations and reaction**. John Wiley & Sons, 2007, 316 p.
- [81] AGUIAR, H.; GONZÁLEZ, S. P.; LEÓN, B. **Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies**. *Journal os Non-Crysralline Solids*. 2009. v. 355, 475-480.
- [82] RASSY, H.; PIERRE, A. C. **NMR and IR spectroscopy of silica aerogels with different hydrophobic characteristics**. *Journal os Non-Crysralline Solids*. 2005. v. 351, 1603-1610.
- [83] MAHADIK, S. A.; et al. **Transparent superhydrophobic silica coatings on glass by sol-gel method**. *Applied Surface Science*. 2010. v. 257, 333-339.
- [84] SHAO, Z.; et al. **Superhydrophobic sodium silicate based silica aerogel prepared by ambient pressure drying**. *Materials Chemistry and Physics*. 2013. v. 141, 570-575.
- [85] LENZA, R. F. S.; et al. **Obtenção e caracterização de membranas assimétricas via sol-gel**. *Cerâmica*. 2002. v. 48, 49-53.
- [86] SARAWADE, P. B.; et al. **Influence of solvent Exchange on the physical properties of sodium silicate based aerogel prepared at ambient pressure**. *Aerosol and Air Quality Research*. 2006. v. 6, 93-105.
- [87] BRINKER, C.; SCHERER, G. **Sol-gel science: the Physics and chemistry of sol-gel processing**. Ed: Academic Press Inc. 1990. v. cap 2, 107-118.

- [88] MANIASSO, N. **Ambientes micelares em química analítica.** *Química Nova*, Piracicaba. 2001. v. 24, 87-93.
- [89] DEVIC, T. **Synthesis and characterization of a series of porous lanthanide tricarboxylates.** *Mesoporous and Microporous Materials*. 2011. v. 140, 25-33.
- [90] PHUONG, H. T.; HONG, N. K. D.; NGO, D. T. **Study on surface modification of nanosilica aerogel for oil adsorption on surface oil polluted water.** *Vietnam Journal of Chemistry*. 2016. v. 54, 426-430.
- [91] OWEINI, R.; RASSY, H. **Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$ precursors.** *Journal of Molecular Structure*. 2009. v. 919, 140-145.
- [92] NOVAK, Z.; et al. **Hydrophobic silica aerogels – solvent removal from water.** *University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering*. 2000.
- [93] RAO, A. V.; KALESH, R. R. **Organic surface modification of TEOS based silica aerogels synthesized by co-precursor and derivatization methods.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2004. v. 30, 141-147.
- [94] SHEWALE, P. M.; RAO, A. V.; RAO, A. P. **Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels.** *Applied Surface Science*. 2008. v. 254, 6902-6907.
- [95] KARTAL, A. M.; ERKEY, C. **Surface modification of silica aerogels by hexamethyldisilazane-carbon dioxide mixtures and their phase behavior.** *The Journal of Supercritical Fluids*. 2010. v. 53, 115-120.
- [96] RAO, A. P.; RAO, A. V. **Hydrophobic and physical properties of the two step processed ambient pressure dried silica aerogels with various exchanging solvents.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2005. v. 36, 285-292.
- [97] COELHO, J. A. **Estudo da adsorção de compostos sulfurados em carbono ativado.** Monografia – Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará. 2009. 63 p.
- [98] CHEN, Q. WANG, H. SUN, L. **Preparation and characterization of silica aerogel microspheres.** *Journal of Materials Science*. 2017. v. 10.

[99] TADJARODI, A.; et al. **Synthesis and characterization of hydrophobic silica aerogel by two step (acid-base) sol-gel process.** *Journal of Nanostructures*. 2013. v. 3, 181-189.

[100] SILVA, Adão Antonio. **Aerogel de sílica: caracterização estrutural e estudo da propriedade da água adsorvida na superfície.** Tese de doutorado, Instituto de Física e Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. 1992, 152 p.

