

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**Partículas Revestidas com PDMS: Obtenção, Caracterização e
Consolidação**

Candidato: Flávio Maron Vichi

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Campinas, 03 de Fevereiro de 1997

BIBLIOTECA DE QUÍMICA E FARMACIA
UNICAMP

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

V663p Vichi, Flávio Maron
Partículas revestidas com siliconas : obtenção, caracterização e consolidação. / Flávio Maron Vichi. -- Campinas. [SP : s.n.]. 1997.

Orientador: Fernando Galembeck

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Siliconas. 2. *Revestimento de partículas. 3. Resistência mecânica. I. Galembeck, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

UNIDADE	I G
N.º CHAMADA:	1000019
V.º	1
TOMBO	5730263
PROC.	8111
C.º	1 8 IX
PRECO	R \$ 13,00
DATA	21/02/97
N.º CPDC	A.6697094-2

RESUMO

O revestimento de partículas com polímeros tem sido objeto de numerosos estudos na literatura, e de alguns trabalhos deste laboratório.

Neste trabalho, descrevemos a preparação de partículas inorgânicas (Fe_2O_3 , TiO_2 e CaCO_3) revestidas com PDMS (polidimetilsiloxano). Para se obter as partículas revestidas, faz-se a adsorção do polímero nas superfícies inorgânicas, seguida de um aquecimento a $265\text{ }^\circ\text{C}$, que leva à formação de ligações químicas entre a fase polimérica e a fase inorgânica. Desta forma, são obtidos pós cuja principal característica é a alta hidrofobicidade. Os compósitos assim preparados foram caracterizados através das técnicas de análise química, área superficial (BET), densidade, porosimetria, espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de prótons, silício e carbono, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM).

Foram estudadas as cinéticas de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2) nos compósitos obtidos com TiO_2 e CaCO_3 , entre 230 e 350 K, através de RMN de prótons. Curvas de $\ln T_1$ em função do inverso da temperatura forneceram uma medida da energia de ativação dos movimentos que causam a relaxação spin-rede. O decaimento do sinal obtido nas medidas de T_2 pode ser descrito por uma equação exponencial dupla, o que revela a presença de pelo menos dois comportamentos distintos da fase polimérica, no que diz respeito à relaxação spin-spin. Um modelo é proposto para explicar este comportamento, levando em conta a porosidade das fases inorgânicas e dos compósitos, bem como a presença de ligações químicas entre o PDMS e a superfície inorgânica, confirmada através de RMN de sólidos para ^{29}Si . Outros modelos (trens e alças e invariância em escala) foram também utilizados, mas com menor sucesso.

Monolitos obtidos através da prensagem isostática do compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ foram aquecidos sob condições controladas a 270 e $300\text{ }^\circ\text{C}$ e submetidos a ensaios de resistência à compressão, segundo a norma C-733/88 da ASTM. Estes monolitos apresentam elevada resistência à compressão, comparável à do cimento Portland após 7 dias de cura, no caso das amostras aquecidas a $270\text{ }^\circ\text{C}$. O material aquecido a $300\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta uma resistência uma ordem de grandeza menor que esta.

As micrografias de varredura de superfícies de fratura dos monolitos mostram a presença de domínios ricos em silicóna no sólido, que provavelmente atuam como sítios viscoelásticos capazes de armazenar e dissipar energia mecânica, sendo portanto responsáveis pela resistência à compressão destes materiais.

Micrografias de transmissão de pós obtidos pela trituração dos monolitos aquecidos a $270\text{ }^\circ\text{C}$ mostram a presença de uma camada polimérica revestindo as partículas, o que não ocorre com os monolitos aquecidos a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

ABSTRACT

The encapsulation of particles with polymers has been the subject of many studies in the literature, and of some works from this laboratory.

In the present work, we describe the obtention of inorganic particles (Fe_2O_3 , TiO_2 , and CaCO_3) encapsulated with polydimethylsiloxane (PDMS). These particles were obtained by adsorbing the polymer from a chloroform solution onto the particle surface, followed by a heat treatment at 265 °C, which leads to the formation of chemical bonds between the polymeric and the inorganic phases. As a result, composite powders, whose main feature is a high hydrophobicity, are obtained.

These composite powders were characterised by the following techniques: chemical analysis, surface area (BET method), density, porosimetry, infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy for ^1H , ^{13}C , and ^{29}Si , scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM).

The spin-lattice and spin-spin relaxation kinetics were studied by ^1H NMR for the composites obtained with TiO_2 and CaCO_3 in the 230-350 K temperature range. The activation energies for the motions that cause spin-lattice relaxation were determined from plots of $\ln(T_1)$ versus the inverse temperature. In the T_2 measurements for the composite powders, a double exponential behaviour was observed for the echo decays, revealing the presence of at least two different polymeric domains with respect to spin-spin relaxation. A model is proposed to explain this behaviour, taking into account the pore structures of the inorganic phases and of the composite powders. Other models (trains and loops, and scale invariance) were also tested, with poor agreement with the experimental data.

The bonding between the polymeric and inorganic phases was confirmed by solid state ^{29}Si NMR, which reveals the presence of a peak assigned to Si-O-Ti bonds.

Monoliths were obtained by isostatically pressing the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PDMS}$ powder composite, followed by heating under controlled conditions at 270 and 300 °C. These monoliths were tested for their compressive strength in accordance with ASTM standard procedure C-733/88. The monoliths heated at 270 °C present a high compressive strength, comparable to that of Portland cement cured for 7 days, whereas those heated at 300 °C show a compressive strength an order of magnitude lower.

Scanning electron micrographs and energy dispersive spectroscopy (EDS) maps obtained from fracture surfaces of the monoliths reveal the presence of silicone-rich domains, which probably act as mechanical energy absorbing-dissipating sites and that are responsible for the high compressive strength.

Transmission electron micrographs obtained for crushed samples from the monolith heated at 270 °C show the presence of a polymer layer on the particles, which was not observed for particles from the material heated at 300 °C.

CURRICULUM VITAE

1. Dados Pessoais.

Nome: Flávio Maron Vichi

Data de Nascimento: 17/02/66

Naturalidade: Serra Negra, SP

Filiação: Eduardo Joaquim de Souza Vichi
Ana Maron Vichi

Endereço: Rua Manoel Antunes Novo, 396, Barão Geraldo, CEP 18085-781, Campinas, SP.

Estado Civil: Casado.

2. Formação Acadêmica

Mestrado: Química (área de Química Inorgânica)

Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

Data da obtenção do título: 27/10/92

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Assunto: Química do Estado Sólido

Título: "Preparação, Caracterização, Reações de Intercalação e Decomposição Térmica de Hidróxidos Duplos Lamelares."

Curso Superior:

Bacharelado em Química

Universidade Estadual de Campinas

Conclusão: dezembro - 1989.

3. Experiência Profissional

Estágios Realizados:

1. Rhodia S.A. - Planta Química de Paulínia - SP

Estágio de nível técnico no Departamento de Substâncias Ativas Naturais (DSAN).

Duração: 1000 horas

Período: janeiro a agosto - 1984.

2. University of York, Inglaterra

Participação no Programa de Doutorado com Estágio no Exterior - PDEE, da CAPES.

Orientador: Dr. Thomas K. Halstead

Assunto: Ressonância magnética Nuclear de Polímeros

Período: julho - 1994 a março - 1995.

3. Instituto de Química - UNICAMP

Estágio de Capacitação Docente

Disciplina: Química Orgânica Experimental I : QO-522

Período: fevereiro a julho - 1994

4. Instituto de Química - UNICAMP

Auxiliar Didático

Disciplina: Química Inorgânica Experimental I : QI-442

Período: agosto - dezembro - 1993.

5. University of York, Inglaterra

Elaboração de um módulo para ensino de química

Programa: link científico University of York - Universidade de São Paulo - UNICAMP

Orientadores: Profa. Dra. Reiko Isuyama (USP), Prof. Dr. Fernando Galembeck (UNICAMP) e Dr. Gordon C. Fettis (University of York)

Período: 01/01/95 a 15/03/95

4. Bolsas de Estudo

1. Bolsa de Iniciação Científica

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Período: 01/03/86 a 28/02/87

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

2. Bolsa de Mestrado

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Período: 01/02/90 a 31/08/92

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

3. Bolsa de Doutorado:

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp)

Período: 01/11/92 a 30/06/94 e 16/03/95 até o presente.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

4. Bolsa de Doutorado com Estágio no Exterior

Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES)

Período: 01/07/94 a 31/12/94

Orientador: Dr. Thomas K. Halstead (University of York, Inglaterra)

5. Bolsa de Auxílio Acadêmico

British Council, Inglaterra

Período: 01/01/95 a 15/03/95

Orientador: Dr. Gordon C. Fettis (University of York, Inglaterra)

5. Palestra Proferida

"Preparation of Poli(dimethylsiloxane) - Inorganic Oxide Composites"

Ao grupo de caracterização de polímeros na University of York, Inglaterra.

6. Publicações

1. "Preparation of Hydrotalcite-Like Materials and their Intercalation Reactions with Phosphonic Acids"

Submetido ao *Journal of Materials Chemistry*

2. "Obtention of Iron(III) oxide/PDMS Composites with a High Compressive Strenth"

Submetido ao *Journal of Materials Science*.

7. Trabalhos Apresentados no Brasil

1. "Química do Estado Sólido de Materiais Pilarizados Estendidos. Parte I: Preparação e Caracterização de Hidróxidos Duplos Lamelares do tipo: $M^{II}_xM^{III}_y(OH)_{3x+2y-12}(A^n)_z \cdot tH_2O$ ($M^{II} = Mg, Cd$ e Zn); $M^{III} = Al$; $A = NO_3^-$ e CO_3^{2-} ."

14a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - 1991

2. "Química do Estado Sólido de Materiais Pilarizados Estendidos. Parte II: Intercalação de Ácidos Fosfônicos em Hidróxidos Duplos Lamelares."

15a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - 1992

3. "Estudo da Decomposição Térmica do Hidróxido Duplo Lamelar $Zn_2Al(OH)_8(CO_3) \cdot 1.5 H_2O$ "

16a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - 1993

4. "Siliconas Como Agentes de Sinterização e Coalescência de Partículas. Parte I: Melhoria das Propriedades Mecânicas do $\alpha - Fe_2O_3$ "

17a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - 1994

5. "Estudos de RMN do Compósito TiO_2 /PDMS"

18a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - 1995

6. "Estudos de RMN do Compósito $CaCO_3$ /PDMS"

30. Congresso Brasileiro de Polimeros. Rio de Janeiro, 1995.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck, pela orientação, pela dedicação e por todos os conselhos.

Ao Prof. Dr. Thomas K. Halstead e ao Prof. Dr. Gordon C. Fettis pela orientação no período em que estive na University of York.

Aos colegas de laboratório: André, Ricardo Soares, Ricardo Cosso, Massami, Sal, Carlos César, Cobaia, Mau, Márcia, Nancy, Beth, Moita, Gandur, Euler, Carlos Peixoto, Atílio, César, Marisa, Míriam.

À Maria do Carmo, pela paciência, e pela ajuda no laboratório.

À Sônia, Márcia e Manuela, pela ajuda na obtenção dos espectros de RMN de sólidos, infravermelho, e medidas de densidade, porosimetria e área superficial.

Ao colega Carlos Leite, pela ajuda e paciência no microscópio eletrônico de transmissão.

Aos colegas e amigos de York: Jonathan (Damon Hill), Paul Fergusson (The Pope), Maria, Ed, Tim Elsworth, Martyn, John Camplin (Chompers), Dave (pelas páginas WWW), Marquinho e Laura (brasileiros da Ilha), Annie Hodgson, Gareth, Danny "Highlander" Keenan, Shazza, Liu, e Andy Bird (que um dia ainda vai aprender a jogar futebol como um brasileiro...)

Ao grande amigo, que foi praticamente meu co-orientador informal na Inglaterra, Dr. Martin A. K. Williams (Bill Williams), pela paciência, pela orientação, e pela amizade.

À Vinnie, que não cobrou um tostão pela hospedagem na Dinamarca.

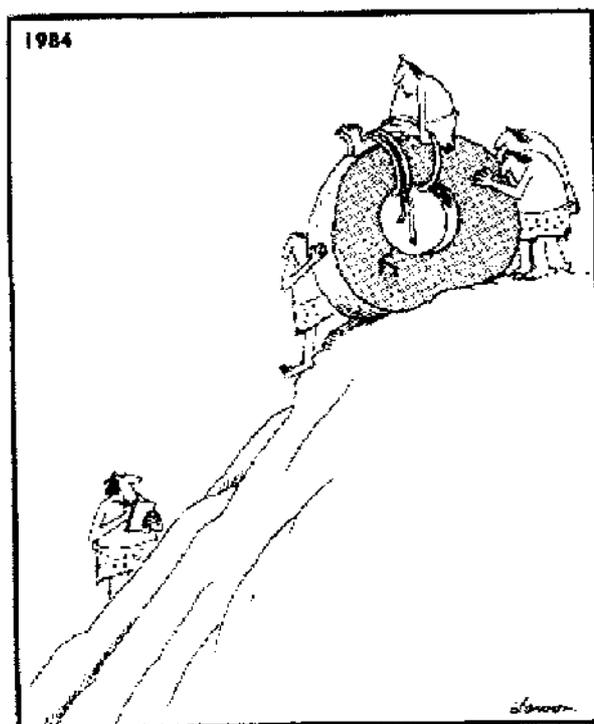
Aos amigos do IQ e da Cidade Universitária, pelo companheirismo.

A todos que colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho.

À **FAPESP**, à **CAPES** e ao **British Council**, pelas bolsas concedidas.

A meus pais, Ana e Eduardo,
A minhas irmãs, Tânia e Andréia,
À minha avó, Baba,
À minha esposa, Maria Teresa,
Ao (ainda) sofrido povo brasileiro,

Dedico.



Early experiments in transportation

ÍNDICE

RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
CURRICULUM VITAE	v
1. Introdução	7
1.1. Siliconas	7
1.1.1. <i>Uma Breve Introdução e Perspectiva Histórica</i>	7
1.1.2. <i>Estrutura e Propriedades</i>	9
1.1.2.1. <i>Forças Intermoleculares Fracas entre Grupos Metila</i>	9
1.1.2.2. <i>Grande Flexibilidade do Esqueleto Siloxano</i>	10
1.1.2.3. <i>Energia da Ligação Siloxano e seu Caráter Parcialmente Iônico</i>	10
1.1.3. <i>Interação com Substratos</i>	11
1.1.4. <i>Comportamento Térmico</i>	12
1.1.4.1. <i>O Efeito do Oxigênio</i>	14
1.1.5. <i>Aplicações</i>	15
1.1.6. <i>Utilização de Siliconas na Construção Civil</i>	16
1.2. <i>Encapsulamento de Partículas por Polímeros: Uma Visão Geral</i>	20
1.3. <i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	21
1.3.1. <i>¹H RMN</i>	21
1.3.1.1. <i>Relaxação Spin-Rede (T₁), Spin-Spin (T₂) e Tempo de Correlação (τ_c)</i>	22
1.3.1.2. <i>A medida de T₁: A Técnica de "Inversion Recovery"</i>	25
1.3.1.3. <i>Determinação da Energia de Ativação</i>	27
1.3.1.4. <i>A Medida de T₂ pela Técnica CPMG</i>	28
1.3.2. <i>²⁹Si NMR</i>	30
1.4. <i>Porosimetria</i>	31
1.5. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura - Conceitos Básicos</i>	32
1.5.1. <i>Elétrons Retroespalhados</i>	33
1.5.2. <i>Elétrons Secundários</i>	33
2. Objetivos	34
3. Parte Experimental	35
3.1. <i>Reagentes Utilizados</i>	35
3.2. <i>Preparação dos Pós Compósitos</i>	35
3.3. <i>Preparação dos Corpos de Prova</i>	36
3.4. <i>Medidas Físico-Químicas</i>	40
3.3.1. <i>Determinação do Teor de Carbono</i>	40
3.3.2. <i>Densidade Real de Sólidos</i>	40
3.3.3. <i>Área Superficial (Método BET)</i>	41
3.3.4. <i>Porosimetria</i>	41
3.3.5. <i>Cromatografia Líquida de Alta Pressão (HPLC)</i>	41
3.3.6. <i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i>	41
3.3.7. <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	41
3.3.8. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	42
3.3.9. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	43
3.3.10. <i>Ensaio de Resistência à Compressão</i>	43
4. Resultados e Discussão	44
4.1. <i>Interpretação do Plano Fatorial</i>	44
4.2. <i>Caracterização Físico-Química</i>	46

4.2.1. <i>Análise Química, Densidade Real de Sólidos e Área Superficial</i>	46
4.3. Porosimetria.....	50
4.3.1. <i>Curvas de Intrusão vs Diâmetro de Poro</i>	50
4.3.1.2. Fe_2O_3 , FeP25, FeP50, FeP25/270 e FeP25/300	54
4.3.1.3. TiO_2 , TiP50, $CaCO_3$ e CaP50.....	55
4.3.2. <i>Curvas de Intrusão Diferencial vs Diâmetro de Poro</i>	55
4.4. <i>Análise do PDMS Não-Incorporado aos Pós Compósitos</i>	58
4.5. <i>Espectroscopia no Infravermelho</i>	64
4.6. <i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	66
4.6.1. ^{13}C RMN.....	66
4.6.2. ^{29}Si RMN.....	67
4.6.3. 1H RMN.....	71
4.6.3.1. <i>Determinação de T_1</i>	71
4.6.3.2. <i>Determinação da Energia de Ativação</i>	75
4.6.3.3. <i>A Medida de T_2 pela Técnica CPMG</i>	78
4.7. <i>Resistência à Compressão</i>	87
4.8. <i>Morfologia</i>	92
4.8.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	92
4.8.2. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	95
5. Conclusões	102
6. Perspectivas para Trabalhos Futuros	104
6.1. <i>Mobilidade das espécies presentes no sistema</i>	104
6.2. <i>Estrutura da região dos microporos</i>	104
6.3. <i>Espectroscopia de perda de energia de elétrons</i>	104
6.4. <i>Melhoria das propriedades químicas e mecânicas dos monolitos</i>	105
7. Referências Bibliográficas	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.. As reações estudadas por Kipping, que deram origem à atual química de siliconas.....	8
Figura 1.2. Despolimerização térmica do PDMS com formação de hexametilciclotrisiloxano. Outros oligômeros cíclicos também podem ser formados.....	13
Figura 1.3. Esquema dos poros presentes numa pasta de cimento endurecido..	19
Figura 1.4. Determinação de T_1 através de uma seqüência $180^\circ - \tau - 90^\circ$.....	26
Figura 1.5. A técnica CPMG.....	29
Figura 1.6. Diferentes espaços presentes nas amostras.	32
Tabela 3.1. Nomenclatura e condições de preparação dos compósitos obtidos.	36
Figura 3.1. Esquema do molde da prensa isostática utilizada na preparação dos corpos de prova.	37
Figura 3.2. Rampas de aquecimento utilizadas na preparação dos corpos de prova.....	37
Figura 3.3. Esquema da preparação dos compósitos e corpos de prova.	38
Figura 3.4. Esquema da determinação da força de ruptura das pastilhas preparadas no experimento fatorial.	40
Figura 4.1. Esquema de uma partícula recoberta.....	48
Figura 4.2. Curvas de intrusão cumulativa vs. diâmetro de poro de Fe_2O_3, FeP25 e FeP50.....	50
Figura 4.3. Curvas de intrusão cumulativa vs. diâmetro de poro de TiO_2 e TiP50.	51
Figura 4.4. Curvas de intrusão cumulativa vs. diâmetro de poro de $CaCO_3$ e CaP50.	51
Figura 4.5. Curvas de intrusão cumulativa vs. diâmetro de poro de FeP25 e de fragmentos triturados de corpos de prova aquecidos a 270 e 300 ° C.	52
Figura 4.6. Aprisionamento de mercúrio em uma rede de poros.....	53
Figura 4.7. Curvas de Intrusão Diferencial vs Diâmetro de Poro obtidas para as amostras Fe_2O_3, FeP25 e FeP50.....	56
Figura 4.8. Distribuição de massas moleculares obtida para PDMS 1000 cSt	61

Figura 4.9. Distribuição de massas moleculares obtida para o PDMS extraído após a preparação de FeP25.....	62
Figura 4.10. Distribuição de massas moleculares obtida para o PDMS extraído após a preparação de FeP50.....	63
Figura 4.11. Espectros no Infravermelho: (a)Fe ₂ O ₃ , reflectância; (b) PDMS 1000 cSt, transmitância; (c) FeP25, reflectância.	64
Figura 4.12. Espectro ¹³ C CPMAS-NMR do compósito TiP50.....	67
Figura 4.13. Espectro ²⁹ Si CPMAS-NMR do compósito TiP50.....	68
Figura 4.14. Esquema da nomenclatura utilizada para a funcionalidade do silício em polisiloxanos.	69
Figura 4.15. Determinação de T ₁ em TiP50.	72
Figura 4.16. Espectro ¹ H RMN de CaP50 a 300K.	75
Figura 4.17. Determinação da energia de ativação para a relaxação spin-rede no compósito TiP50..	76
Figura 4.18. Determinação da energia de ativação para a relaxação spin-rede no compósito CaP50.	76
Figura 4.19. Determinação da energia de ativação para a relaxação spin-rede em PDMS 1000 cSt.....	77
Figura 4.20. Uma comparação entre ajustes para decaimentos exponenciais duplo e simples. Amostra TiP50 a 300 K.....	79
Figura 4.21. Ajuste exponencial simples na determinação de T ₂ em PDMS puro a 300 K.....	80
Figura 4.22. O modelo de Cohen-Addad.	83
Figura 4.23. Simulações de Brereton realizadas em várias condições.....	84
Figura 4.24. Uma partícula porosa recoberta com PDMS apresenta domínios distintos do polímero.....	86
Figura 4.25. Uma típica curva resultante do teste de resistência à compressão..	89
Figura 4.26. Esquemas das redes de PDMS formadas nos monolitos.....	91
Figura 4.27. Micrografia de varredura de superfície de fratura da amostra FeP25/270. Imagem obtida por elétrons retroespalhados.....	92
Figura 4.28. Micrografia de varredura de superfície de fratura da amostra FeP25/300. Imagem obtida por elétrons retroespalhados.....	93

Figura 4.29. Micrografia de varredura de um domínio observado em superfície de fratura da amostra FeP25/270. Imagem obtida por elétrons secundários.	93
Figura 4.30. Imagem obtida por elétrons retroespalhados do domínio apresentado na Figura 4.29	94
Figura 4.31. Mapa elementar de silício, obtido com auxílio da microsonda EDS, para o domínio apresentado na Figura 4.29.	94
Figura 4.32. Micrografia de transmissão de Fe_2O_3	98
Figura 4.33. Micrografia de transmissão do compósito FeP25. A seta indica a região de contraste que é atribuída à camada de sílica.....	98
Figura 4.34. Micrografia de transmissão de partículas do monólito FeP25/270. A seta indica a região de contraste que é atribuída à camada de sílica.	99
Figura 4.35. Micrografia de transmissão de partículas do monólito FeP25/300....	99
Figura 4.36. Micrografia de transmissão do compósito TiP50. A seta indica a região de contraste que é atribuída à camada de sílica.....	100
Figura 4.37. Micrografia de transmissão do compósito CaP50. A seta indica a região de contraste que é atribuída à camada de sílica.....	100
Figura 4.38. Esquema da formação da camada polimérica sobre as partículas.	101

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Vantagens e desvantagens do uso de siliconas como agentes de vedação.....	18
Tabela 3.2. Variáveis e níveis utilizados no experimento fatorial preliminar.....	39
Tabela 4.1. Resultados obtidos no plano fatorial.	44
Tabela 4.2. Resultados de Análise Química, Densidade Real de Sólidos e Área Superficial das amostras.....	47
Tabela 4.2. Espessura da camada polimérica, densidade medida e densidade calculada para as amostras	49
Tabela 3.3. Volumes de Intrusão nos compostos estudados, discriminados por região (valores percentuais).....	54
Tabela 4.4. Volume de intrusão no espaço entre as partículas e nos poros das partículas (valores absolutos e percentuais).	57
Tabela 4.5. Índice de polidispersão e massa molecular média em massa de PDMS 1000 cSt e dos resíduos obtidos na preparação de FeP25 e FeP50.	59
Tabela 4.6. Atribuições das bandas observadas nos espectros no infravermelho.....	65
Tabela 4.7. Funcionalidade espectral, estrutura, deslocamento químico típico de ²⁹ Si e deslocamentos químicos obtidos para o compósito TiP50.....	68
Tabela 4.8. Resultados de T ₁ obtidos para as amostras estudadas.	73
Tabela 4.9. Energias de ativação para a relaxação spin-rede determinadas para os compósitos TiP50, CaP50, e para PDMS 1000 cSt.....	77
Tabela 4.10. Valores de T ₂ obtidos para os compósitos TiP50 e CaP50, e para PDMS 1000 cSt.....	80
Tabela 4.11. Fração de massa do polímero com tempo de relaxação mais curto nos compósitos TiP50 e CaP50.	81
Tabela 4.12. Resistência à compressão dos monolitos.	88
Tabela 4.13. Valores calculados para o módulo de Young dos corpos de prova.	90

1. Introdução

1.1. Siliconas

1.1.1. Uma Breve Introdução e Perspectiva Histórica [1-6]

Siliconas são polímeros sintéticos descritos pela fórmula mínima $R_n(SiO_{(4-n)/2})_m$, onde n varia de 1 a 3 e m é maior ou igual a 2. Estes polímeros são formados por uma cadeia principal de ligações Si-O-Si, e possuem grupos orgânicos R presos aos átomos de silício por ligações Si-C. O termo silicona foi introduzido quando se supunha que os compostos com fórmula empírica $RR'SiO$ fossem análogos a cetonas [1]. Em siliconas comerciais, a maioria dos grupos R é a metila. Alguns outros grupos, como fenila, alquila e vinila, entre outros, podem ser introduzidos para aplicações específicas. Dependendo da aplicação, pode-se ainda acrescentar aditivos, reforçadores e cargas, dando origem a uma enorme gama de materiais com diferentes propriedades e aplicações, genericamente denominados de siliconas.

A grande variedade de aplicações das siliconas decorre de suas propriedades bastante diferenciadas em relação à maioria dos polímeros orgânicos. Dentre estas propriedades, merecem destaque a sua alta resistência térmica e à oxidação, e o fato de suas propriedades físicas sofrerem pouca alteração com a temperatura. Outras características importantes são a sua baixa reatividade química, resistência à intempérie, boa resistência dielétrica, e baixa tensão superficial.

O interesse específico em siliconas data do século passado, mas o desenvolvimento industrial só foi iniciado no início da década de 30. [2,3], com estudos relacionados às metilsiliconas, que até hoje representam o grupo de siliconas mais importante econômica e tecnicamente.

As siliconas foram os primeiros polímeros com aplicações práticas obtidos a partir da química de organometálicos. O desenvolvimento científico deste tema se iniciou com o isolamento do silício metálico por Berzelius e a preparação de $SiCl_4$ (1828), tetraetil ortosilicato (1845) e triclorosilano (1857), além da preparação dos

primeiros compostos R-Si-X, como por exemplo o tetraetilsilano, a partir de SiCl₄ e Zn(OEt)₂. O silano, SiH₄, só veio a ser preparado em 1858 por Wöhler.

Todo o desenvolvimento inicial desta química muito interessante é devido ao trabalho de Kipping [1], que sintetizou vários compostos R-Si-X a partir de compostos de Grignard. Um esquema de alguns de seus resultados pode ser visto na Figura 1.1.

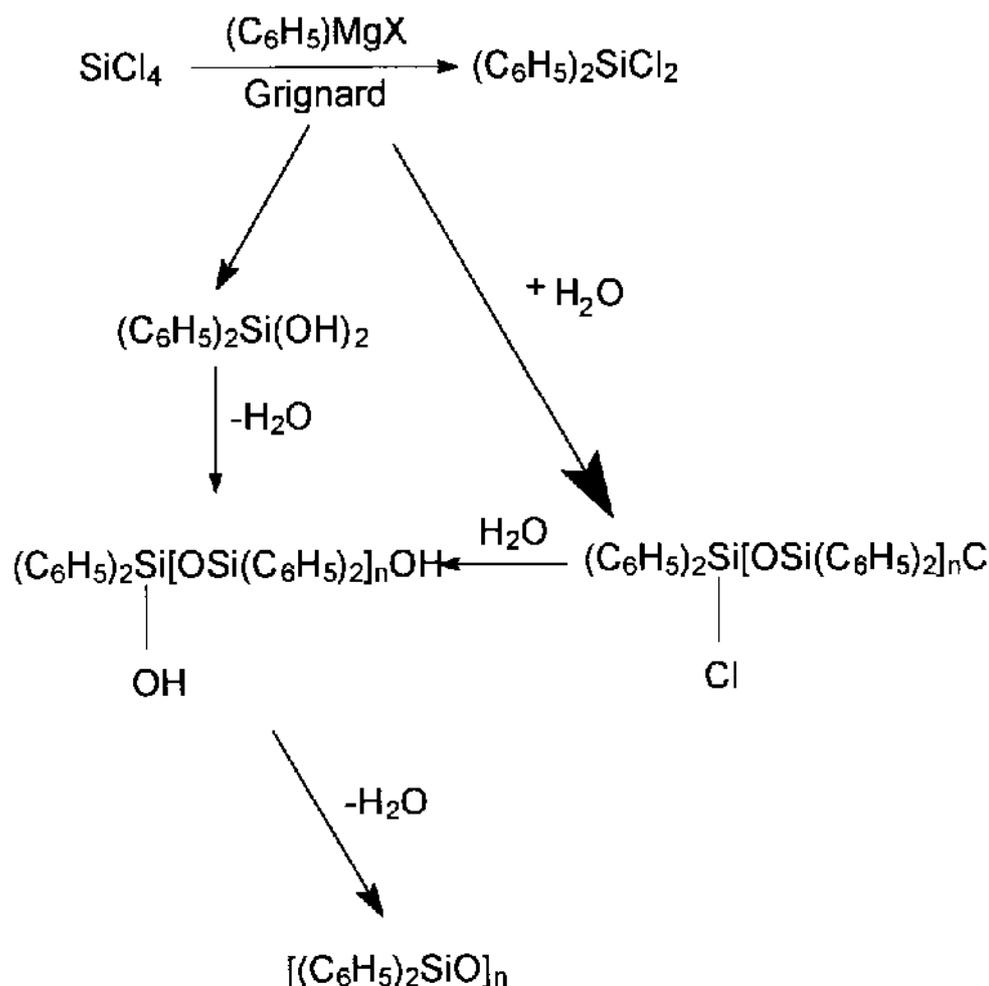


Figura 1.1. As reações estudadas por Kipping, que deram origem à atual química de siliconas.

Devido à sua analogia com as cetonas, Kipping denominou os monômeros R₂Si=O como siliconas. Ele notou, porém, que os alquilsilanodióis, por exemplo (C₆H₅)₂Si(OH)₂ não podiam ser desidratados, como se esperava, e sempre condensavam para originar compostos Si-O-Si de maior massa molecular. Estas estruturas foram chamadas de siliconas. Apesar do termo ainda ser aplicado, seu significado é hoje bastante diferente. O termo é hoje usado para designar siloxanos complexos, muitas vezes difíceis de serem definidos cientificamente. Siliconas, na

atualidade, freqüentemente consistem de uma mistura de muitos componentes, inclusive aditivos e cargas.

1.1.2. Estrutura e Propriedades

O esqueleto composto por ligações Si-O-Si confere às siliconas características únicas entre os materiais poliméricos. A seguir, iremos discutir algumas destas características, relacionando-as à estrutura química do polímero. Iremos nos ater principalmente ao polidimetilsiloxano (PDMS), que utilizamos neste trabalho e cuja fórmula é $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[(\text{SiO}_2)(\text{CH}_3)_2]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, mas muitas das características podem ser estendidas a outros tipos de silicona.

As propriedades do PDMS se baseiam em quatro características estruturais básicas:

- a) forças intermoleculares fracas entre grupos metila,
- b) grande flexibilidade do esqueleto polisiloxano,
- c) alta energia da ligação siloxano e
- d) caráter parcialmente iônico da ligação

As características a e b explicam muitos dos comportamentos físicos do PDMS em diversos ambientes, ao passo que c e d explicam a natureza híbrida orgânica-inorgânica do PDMS.

1.1.2.1. Forças Intermoleculares Fracas entre Grupos Metila

Normalmente, as superfícies com menor energia são aquelas baseadas nos grupos constituintes $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2-$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$ [7]. Assim, entre os hidrocarbonetos, superfícies constituídas de grupos metila densamente empacotados são as que apresentam menor energia. Isto pode ser visto quando comparamos as tensões superficiais de PDMS e parafina, que são muito semelhantes, apesar das diferenças estruturais entre ambos. Na realidade, ambos apresentam superfícies constituídas essencialmente por grupos metila [8].

Uma outra evidência da baixa energia superficial do PDMS é o fato de seu ponto de ebulição ser consideravelmente mais baixo do que os de compostos orgânicos com massa molecular semelhante [9]; uma outra manifestação desta natureza pode ser vista quando consideramos que mesmo PDMS lineares com altas massas moleculares se apresentam na forma líquida.

1.1.2.2. Grande Flexibilidade do Esqueleto Siloxano

Muitas das propriedades do PDMS decorrem da extrema flexibilidade de seu esqueleto siloxano. A rotação em torno das ligações Si-O do esqueleto é praticamente livre, com uma energia de ativação próxima de zero. Para efeito de comparação, a rotação ao redor da ligação C-C em etano é de cerca de $12,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, e salta para 14 kJ.mol^{-1} em polietileno, e 20 kJ.mol^{-1} em Teflon® (politetrafluoroetileno) [10,11].

Ainda comparando com cadeias formadas por ligações C-C e C-O, o esqueleto siloxano apresenta um ângulo de ligação mais próximo de 180° , e um maior comprimento de ligação, e assim forma um sistema mais flexível no qual efeitos estéricos são minimizados. Uma outra característica que contribui para a flexibilidade da cadeia siloxano é a variabilidade do ângulo da ligação Si-O, quando comparada ao ângulo tetraédrico do carbono. Esta variabilidade é causada, em parte, pelo caráter parcialmente iônico da ligação Si-O, que discutiremos a seguir.

1.1.2.3. Energia da Ligação Siloxano e seu Caráter Parcialmente Iônico

A natureza híbrida orgânica-inorgânica do PDMS se deve primordialmente a duas propriedades da cadeia siloxano: sua alta energia de ligação e seu caráter parcialmente iônico. Uma das propriedades que decorre diretamente destas características é a elevada estabilidade térmica das siliconas.

A energia da ligação Si-O é consideravelmente maior do que a das ligações C-C e C-O. O valor atualmente aceito é de cerca de 445 kJ.mol^{-1} , contra 346 e 358 kJ.mol^{-1} para C-C e C-O, respectivamente [12]. A energia da ligação C-Si é de 306 kJ.mol^{-1} , menor do que a das ligações Si-O, C-C e C-O. Porém, um grupo metila ligado a um

átomo de Si apresenta uma estabilidade térmica maior do que a de um grupo metila ligado a uma cadeia carbônica. Esta estabilidade se deve ao caráter parcialmente iônico ou polar do esqueleto siloxano. O átomo de Si positivamente polarizado atua como um “dreno” de elétrons, polarizando o grupo metila e tornando-o menos susceptível ao ataque químico eletrofílico.

A distância interatômica Si-O é menor do que a soma dos raios iônicos, o que Pauling atribui a uma ligação ressonante tendo uma componente iônica e outra covalente. Este comportamento é esperado, uma vez que a diferença entre as eletronegatividades do oxigênio e do silício é alta (1,7) [13]. De acordo com Pauling [14], esta diferença causa uma contribuição iônica ou polar de cerca de 41%.

O caráter parcialmente iônico da ligação Si-O faz com que ela seja sensível à hidrólise, especialmente em valores extremos de pH.

1.1.3. Interação com Substratos

O PDMS pode interagir com substratos através de forças de dispersão de London que resultam dos dipolos induzidos (inclusive nos grupos metila), e dos dipolos permanentes do esqueleto siloxano. Assim, quando em contato com um substrato polar, geralmente o PDMS irá interagir através do esqueleto siloxano com os grupos polares presentes na superfície. Esta interação se dá basicamente através de efeitos ácido-base [15]. Partindo deste princípio, Ross e Nguyen [16] concluem que o PDMS se comporta como um ácido duro de Lewis. O átomo de silício é a fonte deste comportamento, devido ao seu pequeno tamanho, baixa polarizabilidade e disponibilidade dos orbitais *d* vazios, que podem aceitar elétrons de uma base.

Estas características tornam possível a ligação de PDMS a superfícies hidroxiladas, particularmente vidros e óxidos inorgânicos, especialmente em temperaturas elevadas. As hidroxilas da superfície atuam como bases, que catalisam a quebra das ligações Si-O, com formação de ligações com a superfície do substrato. Em certos óxidos metálicos, como por exemplo CuO, são observadas modificações já a partir de 90-100 °C [17].

1.1.4. Comportamento Térmico

A estabilidade térmica das ligações Si-C e Si-O é relativamente alta. Na ausência de ar, o tetrametilsilano pode ser aquecido até 680 °C antes que ocorra a decomposição [18,19]. Formam-se vários compostos cíclicos a 750 °C, e a decomposição total só ocorre acima de 2000 °C. A ligação Si-C se rompe, na ausência de ar, no intervalo entre 450 e 500 °C [20]. Algumas siliconas não sofrem decomposição abaixo de 300 °C, na ausência de ar, apenas uma perda de massa decorrente da evaporação de oligômeros voláteis. A decomposição é catalisada por ácidos ou bases e é o processo reverso da polimerização de compostos cíclicos.

A literatura descreve exaustivamente a decomposição térmica de PDMS, em vários tipos de atmosferas controladas. Como exemplos, podem ser citados os trabalhos de Thomas e Kendrick (em ar) [21] e Lewis (sob pressão reduzida)[22,23].

Em temperaturas mais elevadas, na ausência de catalisador, podemos ter a despolimerização térmica das cadeias. O mecanismo desta decomposição foi proposto por Thomas e Kendrick [21] e pressupõe a participação dos orbitais *d* do silício. O processo de despolimerização tem uma energia de ativação baixa (ca. 160 kJ.mol⁻¹), quando comparada à energia de ligação Si-O (472 kJ.mol⁻¹). Temos, portanto, o rearranjo das ligações siloxano através de um estado de transição que abaixa a barreira de energia, em relação ao que seria esperado para a ruptura térmica direta da ligação. Ocorre a formação de um intermediário cíclico com 4 centros, que é o estágio determinante da velocidade da reação, e requer a energia de ativação de 160 kJ.mol⁻¹.

A participação dos orbitais *d* permite o rearranjo das ligações siloxano, levando à eliminação de um dimetilsiloxano cíclico, e subsequente encurtamento da cadeia polimérica. Um esquema do mecanismo pode ser visto na Figura 1.2.

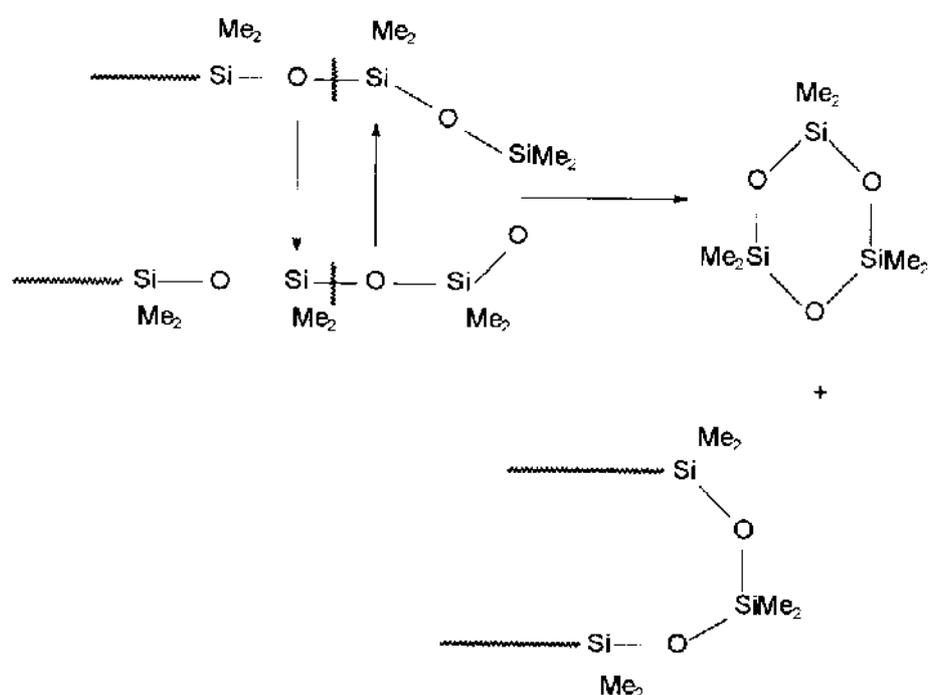


Figura 1.2. Despolimerização térmica do PDMS com formação de hexametilciclortrisiloxano. Outros oligômeros cíclicos também podem ser formados. Adaptado de [21].

Quando o PDMS se encontra em contato com superfícies hidroxiladas e na presença de ar, ocorre a competição entre dois processos: a decomposição em siloxanos cíclicos, que diminui a massa molecular, e o rearranjo das ligações siloxano da cadeia, que aumenta a massa molecular média através do aumento das cadeias.

Em seu estudo realizado em pressão reduzida, Thomas e Kendrick demonstram que, após o processo de despolimerização, os cromatogramas de permeação em gel mostram perfis mais alargados. Em pressão reduzida, porém, a oxidação dos grupos metila e o rearranjo das cadeias siloxano ocorre muito mais lentamente do que na presença de ar. Se todos os traços do catalisador usado no processo de obtenção da silicona forem removidos, a reação também irá se processar de maneira mais lenta.

Devemos ainda ressaltar que todo o processo de despolimerização térmica ocorre em equilíbrio, de modo que há uma grande influência das condições em que a reação se processa (presença de traços de catalisador, tipo de substrato, etc.). Assim, quando da decomposição, ligações recém-formadas podem se romper, dando origem a outras espécies, que por sua vez podem recombinar-se para originar cadeias ramificadas, lineares, e oligômeros cíclicos e/ou lineares. Uma discussão detalhada da

cinética envolvida nestas reações pode ser encontrada nos trabalhos de Grubb e Osthoff [24], e no extenso estudo realizado por Semlyen e Wright [25].

1.1.4.1. O Efeito do Oxigênio [26]

A resistência à oxidação dos fluidos de PDMS é elevada, como vimos, mas quando aquecidos a temperaturas elevadas por um longo período de tempo, estes compostos sofrem decomposição, com ruptura das ligações Si-C e Si-O. A cisão daquelas leva a compostos orgânicos voláteis. O grupo orgânico é substituído por uma nova ligação siloxano, e conseqüentemente ocorre a ramificação das cadeias pela formação de um novo ponto de reticulação. A ruptura da ligação Si-O leva à formação de siloxanos de baixa massa molecular.

A oxidação dos grupos metila produz CO, CO₂, H₂, formaldeído e água. O mecanismo exato desta decomposição ainda não foi totalmente estabelecido, mas parece claro que o oxigênio influencia a degradação do PDMS; a eliminação de voláteis é acelerada e formam-se ramificações devido à oxidação dos grupos metila. O mecanismo pode ser o da formação de radicais, ou através de uma reação não-radicalar que leva à formação de uma estrutura do tipo $\equiv\text{Si-O-CH}_3$.

Tanto a oxidação quanto a despolimerização térmica ocorrem simultaneamente. O termograma de PDMS em uma atmosfera de ar controlada mostra um estágio adicional, atribuído à termo-oxidação, e que ocorre em uma temperatura ligeiramente mais baixa do que a do processo de despolimerização [21]. À medida que a reação de termo-oxidação se processa, a fração inorgânica do polímero aumenta [27]. A adição de metais de transição, particularmente na forma de óxidos, pode inibir o processo de termo-oxidação, como é o caso dos óxidos de tecnécio [28]. A concentração crítica do óxido na qual a oxidação é totalmente inibida dependerá tanto do óxido como da temperatura. Em trabalho recente de nosso laboratório, foi demonstrado que o óxido de ferro estabiliza borrachas de silicóna, aumentando a temperatura em que elas se tornam quebradiças [29]. Outro trabalho recente do nosso grupo ilustra as diferenças nas interações dos óxido com o PDMS: quando se recobre partículas de óxido de ferro com PDMS, forma-se uma camada polimérica que recobre totalmente as partículas, ao passo que quando se usa óxido de alumínio, formam-se gotículas do polímero na

superfície das partículas [30]. Determinou-se ainda que, na interface sílica-silica, o processo de aquecimento faz com que as cadeias pré-existentes, ligadas a partículas adjacentes que estejam em contato, se recombinem, ocupando o espaço intersticial, formando uma conexão entre as partículas [31].

1.1.5. Aplicações

As siliconas, de um modo geral, possuem um largo espectro de aplicações, seja na indústria, seja em produtos de consumo. A economia de recursos na montagem e instalação industrial (menor custo de produção em relação a produtos com semelhante aplicação), aliada ao maior tempo de vida útil dos produtos, tornam as siliconas extremamente atraentes, do ponto de vista comercial.

Para dar uma idéia da amplitude do campo de aplicações, passamos a citar algumas delas [5]:

Fluidos: aditivos plásticos, fluidos hidráulicos, amortecedores de vibração, antiespumantes, repelentes de água, surfactantes, graxas, tratamento de partículas e fibras, uso em cosméticos, lubrificantes, entre outros.

Resinas: vernizes, tintas, uso em moldes, revestimentos protetores, encapsulantes, revestimento de juntas, isolantes elétricos, adesivos sensíveis à pressão, adesivos, etc.

Borrachas RTV (vulcanizáveis à temperatura ambiente): seladores, adesivos, revestimentos, espumas, partes de moldes, encapsulantes, isolantes elétricos, implantes médicos, equipamentos cirúrgicos, entre outros.

Borrachas curadas por aquecimento: tubos e mangueiras, correias, isolamento de cabos elétricos, implantes médicos, espumas, revestimento de tecidos, borracha condutora (com aditivos), partes mecânicas resistentes a combustíveis, cabos de velas de ignição, etc.

Os polidimetilsiloxanos são também aplicados em grande escala na indústria de cosméticos. Desodorantes e antiperspirantes contêm oligômeros voláteis que atuam como uma barreira à umidade. Estes produtos são usados por não causarem uma sensação oleosa ou aderente. Xampus e outros produtos para o cabelo contêm

dimetilsiliconas, que facilitam o manuseio e proporcionam brilho sem oleosidade. O nome industrial Dimeticone, encontrado em inúmeras formulações de cosméticos e medicamentos (veículo), se refere a PDMS ou oligômeros de dimetilsiloxano.

Duas outras aplicações das siliconas, de particular interesse no presente trabalho, devem ser citadas: o uso como absorvedores de choque e a utilização como impermeabilizantes na construção civil.

O uso como absorvedor de choque decorre da alta compressibilidade do polímero. Já na construção civil, as siliconas são utilizadas como impermeabilizantes de tetos e paredes, além de aumentarem a resistência à intempérie. Podem também ser usadas em calafetagem, e no polimento ou lustro de superfícies lisas [32].

1.1.6. Utilização de Siliconas na Construção Civil

Siliconas tem sido empregadas no setor de construção civil, devido às suas características já descritas. São aplicadas em diversos setores, que passamos a descrever a seguir.

Espumas de silicone [33]: espumas de silicona apresentam características diversas de todas as outras espumas poliméricas normalmente utilizadas na construção civil. Sua principal característica é a elevada estabilidade em altas e baixas temperaturas. Estas espumas podem ser encontradas em densidades que variam de 48 a 240 kg.m⁻³ e têm como aplicações o uso como absorvedor de impacto (aplicação estrutural) e como isolante térmico e/ou elétrico.

Agentes de vedação [33]: os agentes de vedação baseados em silicone são basicamente elastômeros que apresentam alta qualidade tanto no estado curado quanto no estado não-curado. São de fácil manuseio, porém apresentam uma baixa resistência à ruptura por cisalhamento. Uma vez que o vedador deformado seja perfurado ou cortado, as tensões internas levam rapidamente à falha do material.

As siliconas não necessitam de solventes para que possam ser trabalhadas, de modo que o encolhimento durante o processo de cura é desprezível.

Os elastômeros de silicona empregados como vedadores são constituídos de um polisiloxano, geralmente o PDMS (devido ao baixo custo e boa gama de propriedades). Alguns aditivos que aumentam a resistência podem ser utilizados. A

variação no grupamento orgânico também modifica as propriedades. Por exemplo, a substituição dos grupos metila por fenila leva a um aumento da resistência a baixas temperaturas, o que é desejável em vedadores utilizados na indústria aeroespacial. Os agentes de vedação à base de PDMS são conhecidos como "vulcanizáveis à temperatura ambiente" (RTV), pois são curados à temperatura ambiente, ao contrário das borrachas curadas por aquecimento [34].

Vedadores de silicona com um único componente sofrem cura por condensação, ou seja, o processo de cura depende da reação entre a silicona e a água presente na atmosfera. O agente de reticulação é geralmente um organosilano trifuncional, e um sabão metálico atua como catalisador da reação de condensação. O material é estável até que seja exposto à atmosfera, quando então sofre hidrólise pela umidade atmosférica. A rede reticulada então se forma através da reação de condensação catalisada pelo sabão metálico. Na condensação, a eliminação dos grupos pendentes leva à liberação de um ácido (geralmente ácido acético), que causa um odor característico, que persiste durante o processo de cura. Isto se deve à eliminação dos grupos acetóxi terminais, que são utilizados como protetores para evitar a polimerização antes da aplicação. Após a aplicação, a reação com a água atmosférica leva à eliminação destes grupos na forma de ácido acético, e à reticulação do polímero, formando uma borracha.

Os vedadores à base de silicone apresentam excelente resistência à intempérie, umidade, radiação ultravioleta, e não são afetados pelo ozônio. Após 8000 horas de exposição à intempérie, não se observa aparecimento ou mudança de cor, endurecimento, ou perda de flexibilidade [33], o que faz com que estes materiais sejam excelentes para vedações em estágio único de exteriores. A resistência máxima à tração da interface é baixa, em relação à força de tensão coesiva. Isto faz com que seja necessária a aplicação de uma base (primer) na junta a ser vedada, e a única restrição é que o uso de tais vedadores requer uma limpeza muito bem feita da junta, o que aumenta o trabalho a ser realizado. A Tabela 1.3 mostra as principais vantagens e desvantagens do uso de siliconas como agentes de vedação [35].

Tabela 3.1. Vantagens e desvantagens do uso de siliconas como agentes de vedação [35]

Vantagens	Desvantagens
1. Sistemas monocomponente	1. Preço mais elevado do que outros sistemas
2. Disponibilidade em muitas cores	2. Requer alto grau de limpeza das juntas a serem vedadas
3. Estabilidade da cor	3. Baixa adesão ao concreto
4. Resistência a altas temperaturas	4. Elongação inferior à de poliuretanas e polissulfetos
5. Facilidade de manuseio à temperatura ambiente (-37 a 60°C)	5. Resistência à tração inferior à de poliuretanas
6. Boa resistência à luz UV e ao ozônio	6. Baixa resistência ao cisalhamento
7. Não escorre em paredes verticais	7. Limitações na largura das juntas
8. Boa adesão a metais e vidros	8. Vida de prateleira (<i>shelf-life</i>) curta
9. Nenhum encolhimento	9. Coesão muito alta para a sua adesão
10. Processo rápido de cura	10. Odor desagradável durante a cura
11. Excelente flexibilidade; flexibilidade permanente	11. Requer contacto com a atmosfera para que ocorra a cura
12. Recuperação de quase 100% após alongamento ou compressão	
13. Boa resistência química	
14. Grande durabilidade (vida útil de ~30 anos)	

Como podemos ver na Tabela 1.3, a baixa adesão das siliconas ao concreto é uma das desvantagens deste sistema. Porém, esta observação se refere à aplicação direta do agente de vedação sobre o concreto. Uma maneira de se superar este problema seria ligar quimicamente a silicona ao concreto, através do aquecimento, por exemplo, formando o que chamamos de concretos impregnados. Este é um dos objetivos deste trabalho.

Concretos impregnados com polímeros (PIC) representam o maior desenvolvimento da aplicação de compósitos polímero concreto [33]. Na presença de uma fase polimérica, a resistência à compressão pode ser aumentada em até 4 vezes, a absorção de água reduzida em até 99%, a recuperação após congelamento é

imensamente melhorada e, ao contrário do concreto convencional, os PICs apresentam uma deformação por compressão baixíssima, próxima de zero.

Um concreto normal consiste de um agregado de partículas finas e partículas maiores dispersas em uma matriz de cimento. Se considerarmos que os agregados de pedra e a areia apresentam uma porosidade baixa, temos que as propriedades porosas do concreto decorrem basicamente da estrutura porosa do cimento. Portanto, a fase polimérica deve estar concentrada na pasta de cimento. O sistema torna-se mais complexo quando se adiciona um polímero ao concreto. O polímero irá ocupar os poros da pasta de cimento endurecida, criando um compósito formado pelas fases cimento endurecido-polímero.

O mecanismo da formação do sistema polímero-concreto, bem como os fenômenos físico-químicos envolvidos são bastante complexos, e ainda não estão totalmente esclarecidos. Os processos que acompanham a formação destes tipos de compósitos são conhecidos apenas de modo generalizado, a partir de observações macroscópicas. Um fator de controle das propriedades dos PICs é a porosidade, mas este não é o único fator.

Já há algum tempo é reconhecido que a estrutura porosa do cimento endurecido desempenha um papel importante nas propriedades finais do concreto [36]. Espera-se, portanto, que a melhoria das propriedades causada pela adição de um polímero seja fruto principalmente da modificação da estrutura porosa do cimento. Um esquema desta situação pode ser visto na Figura 1.3.

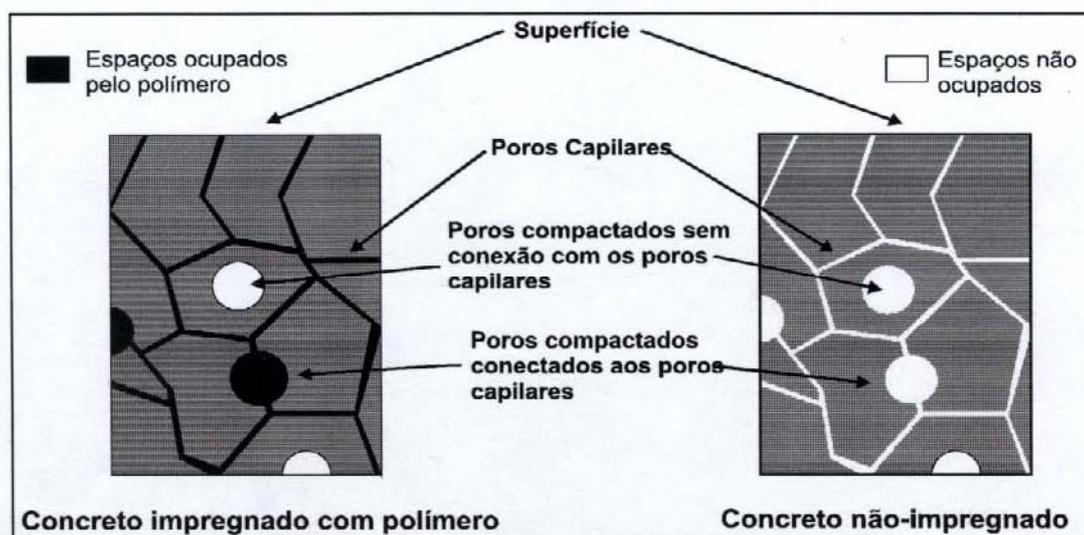


Figura 1.3. Esquema dos poros presentes numa pasta de cimento endurecido [37]. O tamanho dos poros não está em escala.

1.2. Encapsulamento de Partículas por Polímeros: Uma Visão Geral

A literatura descreve uma série de processos, através dos quais podem ser obtidas partículas que consistem de um caroço inorgânico e uma casca polimérica. Uma descrição detalhada destes processos seria longa, e está fora do âmbito deste trabalho, podendo ser encontrada, por exemplo, no artigo de revisão de Hofman-Caris [38]. Aachamos, porém, que seria interessante apresentar uma breve discussão das aplicações deste tipo de material.

Partículas encapsuladas com polímeros (PEP) oferecem perspectivas interessantes quando a aplicação requer uma boa compatibilidade entre as fases inorgânica e polimérica. Algumas propriedades mecânicas são melhoradas quando da formação de ligações entre a fase polimérica e a inorgânica. Como exemplo, a resistência à tração em borrachas SBR, aumenta quando há a formação de ligações interfaciais entre a borracha e a carga de CaCO_3 [39].

Compósitos laminados preparados a partir de partículas de carbono recobertas com polímero apresentam excelentes propriedades de dissipação térmica em componentes eletrônicos, podendo também ser usados como aditivos condutores para plásticos [40]. Compósitos grafite-PMMA são utilizados em diafragmas para alto-falantes, devido ao seu alto módulo específico [40].

Uma outra vantagem associada às PEP é a sua boa dispersibilidade em solventes orgânicos [41], assim como a facilidade com que podem ser moldadas. Tais partículas podem ainda ser utilizadas como carregadores de catalisadores ou em toners para fotocopiadoras.

Uma outra classe de PEPs que desperta interesse é a das partículas que apresentam resposta magnética. Estas PEPs apresentam geralmente um caroço composto por um metal, um óxido metálico, ou uma liga metálica, recoberto com um polímero. A esta camada polimérica podem ser adicionados grupos funcionais orgânicos capazes de serem acoplados a enzimas, anticorpos, antígenos, e outras moléculas biológicas. Outras aplicações de PEPs magnéticas incluem a fabricação de fitas ou discos magnéticos para gravação de dados, uso na limpeza de derramamentos de petróleo e derivados, e na fabricação de pós magnéticos moldáveis [42-44].

PEPs podem também ser usadas na produção de pigmentos, cosméticos e tintas [45,46]. Neste último caso, há um interesse especial na obtenção de tintas baseadas em água, que tem se tornado cada vez mais importantes, por serem menos poluidoras se comparadas às tintas convencionais baseadas em solventes orgânicos e/ou oleosos, além de serem de mais fácil aplicação. Um dos problemas encontrados nas tintas baseadas em látex é a aglomeração das partículas de pigmento e de carga durante a formação do filme.[40]. O encapsulamento do pigmento hidrofílico com um polímero aumenta a compatibilidade com o agente de adesão organofílico, prevenindo a aglomeração. Melhora-se assim a aparência e propriedades do filme: obtém-se uma película mais brilhante, aderente, estável, durável e resistente à intempérie [44, 47-49].

1.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

1.3.1. ¹H RMN

A ressonância magnética nuclear (RMN) apresenta-se como uma excelente técnica no estudo de sistemas poliméricos. Não é apenas uma ferramenta de análise qualitativa, mas também uma poderosa técnica de caracterização dos complexos movimentos moleculares que ocorrem em tais sistemas.

Sistemas poliméricos apresentam características que os diferenciam de moléculas isoladas, como por exemplo a presença de pontos de reticulação e/ou de entrelaçamento das cadeias. Estas diferenças levam a resultados que requerem o uso de modelos desenvolvidos especialmente para estes sistemas.

Neste contexto, o desenvolvimento de teorias de movimentos em redes e das propriedades espectroscópicas associadas a estes movimentos tem sido objeto de extensos estudos, especialmente nas últimas duas décadas. Dentre estes estudos, destaca-se o trabalho de Cohen-Addad e colaboradores [50-52], que trata basicamente da autodifusão em polietileno e PDMS. Um modelo para a interpretação do comportamento da relaxação spin-spin em polietileno é apresentado no trabalho de Brereton [53-55], baseado nos resultados de Cohen-Addad. Nesta série de artigos, Brereton apresenta o desenvolvimento de um modelo de invariância em escala (scale

invariant) que explica o comportamento não exponencial da relaxação spin-spin em polietileno. Segundo o autor, este afastamento do comportamento exponencial simples se deve à presença de entrelaçamento nas cadeias a partir de uma massa molecular crítica. Abaixo deste valor, a relaxação apresenta um comportamento exponencial simples. À medida que aumenta a massa molecular, o entrelaçamento das cadeias introduz restrições aos movimentos responsáveis pela relaxação, levando ao aparecimento de outras componentes, que podem ou não apresentar comportamento exponencial. Este modelo será discutido em detalhe mais adiante.

Mais especificamente para o PDMS há o trabalho de Kulagina [56], que trata do livre decaimento da indução (FID) em PDMS reticulado. Esta autora mostra que há diferenças no tratamento a ser empregado para o PDMS em relação aos estudos da mesma autora em borrachas. Segundo Kulagina, o fato de que no PDMS os prótons estão reunidos em grupos metila faz com que as interações intragrupo sejam muito mais intensas do que as interações com prótons de outros grupos ou moléculas, e portanto o modelo deve levar este fator em consideração.

1.3.1.1. Relaxação Spin-Rede (T_1), Spin-Spin (T_2) e Tempo de Correlação (τ_c) [57]

De acordo com a teoria de RMN, um núcleo de spin I em um campo magnético B_0 apresenta $2I + 1$ níveis de energia, igualmente espaçados, e com uma separação

$$\Delta E = \mu B_0 / I, \quad (I)$$

onde B_0 é o campo magnético aplicado, e μ , o momento magnético nuclear, é dado por

$$\mu = \gamma h I / 2\pi, \quad (II)$$

onde γ é a razão magnetogírica, uma característica de cada núcleo, e h é a constante de Planck. A partir da relação de Bohr, a frequência de radiação que induzirá uma transição entre níveis energéticos adjacentes será

$$\nu_0 = \Delta E / h = \gamma B_0 / 2\pi \quad (\text{Hz}) \quad (III)$$

ou

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma B_0 \quad (\text{rad.s}^{-1}) \quad (IV)$$

No equilíbrio, os núcleos se distribuem pelos níveis de energia de acordo com uma distribuição de Boltzmann. Após qualquer processo que perturbe esta distribuição (por exemplo mover a amostra para dentro e para fora de um campo magnético, ou

absorção de energia de rádio frequência), os sistemas de spins nucleares tendem a retornar ao equilíbrio com a sua vizinhança (a "rede") através de um processo de relaxação de primeira ordem caracterizado por um tempo T_1 , o tempo de relaxação *spin-rede*. Normalmente, T_1 pode apresentar valores variados, entre 10^{-4} e 10^4 s, mas para sistemas diamagnéticos pequenos, como moléculas simples, o valor geralmente fica entre 0.1 e 10s.

Uma vez que um sistema de spin não permanece em um dado estado por um tempo mais longo do que T_1 em média, pode-se estimar a largura mínima da linha de ressonância através do Princípio da Incerteza de Heisenberg:

$$\Delta E \cdot \Delta T \geq h \quad (\text{V})$$

onde ΔE e ΔT são as incertezas nas medidas de energia e tempo, respectivamente. Para o presente caso, com uma linha cuja largura a meia altura seja $\nu_{1/2}$ a relação se torna

$$(h\nu_{1/2}) \cdot T_1 \geq h, \quad \nu_{1/2} \geq 1/T_1. \quad (\text{VI})$$

Geralmente as linhas são mais largas do que a Eq. VI indica. Por exemplo, em sólidos ou em moléculas que se movimentam lentamente em líquidos, interações magnéticas do tipo dipolo-dipolo entre os núcleos tendem a causar o alargamento das linhas, em certos casos até em vários kilohertz (kHz), cerca de três ordens de grandeza acima do valor esperado quando consideramos $T_1 = 1$ s na Eq. (VI).. Portanto, torna-se necessária a introdução de um novo parâmetro, que possa dar conta deste processo, no qual spins nucleares entram em equilíbrio uns com os outros. Este parâmetro é T_2 , o tempo de relaxação *spin-spin*, definido como

$$\nu_{1/2} \approx 1/T_2. \quad (\text{VII})$$

Uma definição mais exata de T_2 relaciona este parâmetro à largura de uma linha Lorentziana através da equação

$$\nu_{1/2} = 1/\pi T_2. \quad (\text{VIII})$$

Nesta discussão nós temos nos referido à largura "natural" da linha de ressonância, determinada pelos processos moleculares. Na prática, o campo magnético não é perfeitamente homogêneo, de modo que núcleos em partes diferentes da amostra irão sentir a presença de campos ligeiramente diferentes, e portanto, pela Eq. (III), irão apresentar ressonância em frequências também

ligeiramente diferentes. Isto leva a uma contribuição para a largura da linha, devida à não-homogeneidade do campo magnético (ΔB_0). Esta contribuição é dada por

$$v_{1/2}(\text{n-hom}) = \gamma \Delta B_0 / 2\pi . \quad (\text{IX})$$

Da mesma forma que para a Eq. (VIII), podemos definir um tempo de relaxação T_2^* em termos da largura de linha observada.

$$v_{1/2}(\text{obs.}) = 1 / \pi T_2^* \quad (\text{X})$$

Assim, T_2^* apresenta contribuições tanto da largura de linha natural como da não-homogeneidade do campo magnético:

$$1 / T_2^* = 1 / T_2 + (\gamma \Delta B_0 / 2) \quad (\text{XI})$$

Para discutirmos de modo mais quantitativo a maneira pela qual os movimentos moleculares afetam a relaxação, devemos introduzir um novo parâmetro, denominado *tempo de correlação* (τ_c). Define-se τ_c como o tempo médio entre colisões, para uma molécula num dado estado de movimento. Se o valor de τ_c for tal que tenhamos uma componente de Fourier grande para os movimentos moleculares na frequência de ressonância ω_0 , espera-se que a eficiência da relaxação seja máxima. Conseqüentemente, teremos tempos de relaxação mais curtos. Se, por outro lado, τ_c for muito curto ou muito longo, espera-se que as componentes de Fourier sejam menores, e os tempos de relaxação, mais longos.

Dois outros parâmetros estão relacionados ao tempo de correlação: a função de correlação $K(\tau)$, e sua transformada de Fourier, a função de densidade espectral $J(\omega)$. Como estes dois parâmetros formam um par de Fourier, podemos escrever:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (\text{XII})$$

$$K_i(\tau) = \overline{Y_i(t) Y_i^*(t + \tau)}$$

Onde Y_i e Y_i^* representam funções de posição e movimento de um corpo rígido e suas conjugadas complexas (em harmônicos esféricos).

Usa-se $K(\tau)$ para expressar τ_c de modo mais quantitativo, e $J(\omega)$ para determinar as probabilidades ou intensidades das interações magnéticas em função da frequência de ressonância ω_0 .

Da mesma forma, a função de correlação $K(\tau)$ pode ser relacionada ao tempo de correlação dos movimentos moleculares. Se $K(\tau)$ decai a zero em um tempo curto, isto significa que a amostra se caracteriza por um tempo de correlação curto, ou seja, que os movimentos moleculares são bastante rápidos, e que as moléculas apresentam uma memória curta de seus movimentos mais recentes.

1.3.1.2. A medida de T_1 : A Técnica de "Inversion Recovery"

Seqüências de pulsos representam a maneira mais fácil de se medir o tempo de relaxação spin-rede em um largo intervalo de tempo. O procedimento mais comum, e que foi usado por nós nas determinações de T_1 apresentadas adiante, consiste da aplicação de uma seqüência $180^\circ - \tau - 90^\circ$, conforme pode ser visto na Figura 1.4, num sistema de coordenadas girantes. Inicialmente, o pulso de 180° inverte a magnetização ao longo do eixo z (Fig. 1.4 a). A relaxação spin-rede começa a ocorrer, de modo que a magnetização no eixo z , M_z , sai de seu valor $-M_0$, passando por zero para voltar ao seu valor de equilíbrio, que é M_0 . Se, porém, aplicarmos um pulso de 90° após um tempo τ (lembramos que τ é menor do que T_1), também ao longo do eixo x , ocorre a rotação da magnetização total \mathbf{M} para o eixo y (Fig. 1.4 b). Resulta um sinal tipo FID, e o valor inicial deste FID é proporcional à magnitude de \mathbf{M} , ou seja, é proporcional ao valor de M_z no tempo τ . Se permitirmos agora que o sistema retorne ao equilíbrio (esperando um tempo pelo menos igual a $5T_1$), e repetirmos a seqüência de pulsos usando um novo valor de τ , a taxa de decaimento de M_z poderá ser determinada, como vemos na Fig. 1.4 c.

Quantitativamente, o decaimento de M_z é dado pelas equações de Bloch [58], com $M_x = M_y = 0$:

$$dM_z / d\tau = - (M_z - M_0) / T_1 . \quad (\text{XIII})$$

A integração desta equação com $M_z = -M_0$ quando $t = 0$ leva a:

$$M_z = M_0 (1 - 2 \cdot \exp -\tau / T_1) \quad (\text{XIV})$$

Esta é a função graficada na Fig. 1.4 d. Numa experiência típica, obtém-se um valor de M_z para cada τ usado. Os pontos podem ser inseridos em um programa de ajuste de curvas a um modelo exponencial, e temos como resultado valores de T_1 .

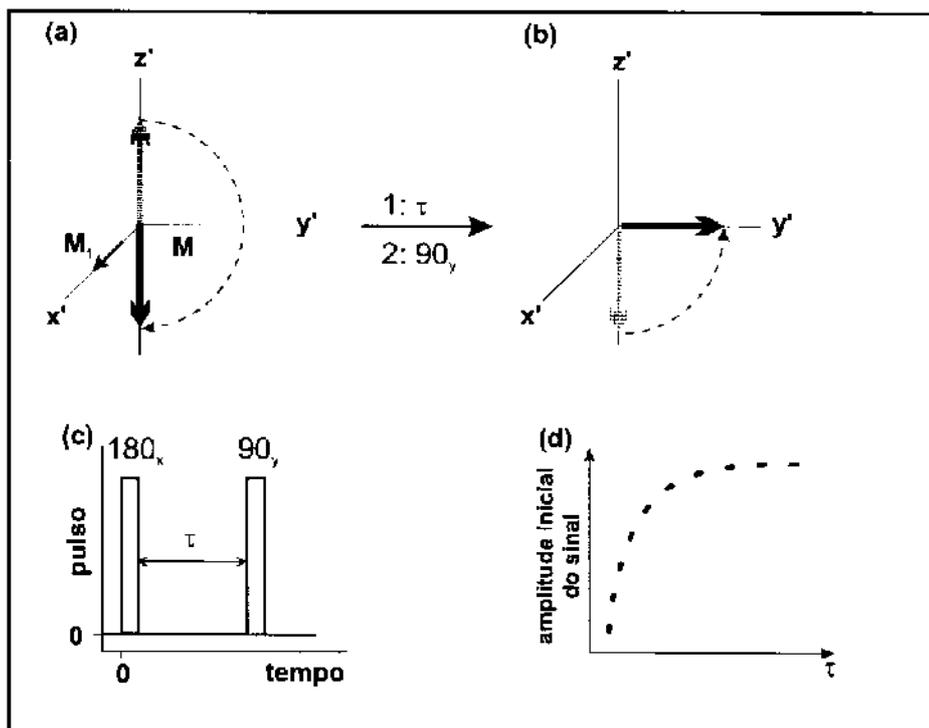


Figura 1.4. Determinação de T_1 através de uma seqüência $180^\circ - \tau - 90^\circ$. (a) M é invertido usando-se um pulso de 180° no tempo $t = 0$. (b, c) Após $t = \tau$, um pulso de 90° gira M para o eixo y (ou $-y$). (d) A amplitude inicial do FID resultante, após o pulso de 90° , e que é proporcional ao valor de M no tempo τ , é graficada em função de τ . Notar que cada ponto na curva corresponde a uma seqüência de pulsos separada, com seu próprio valor de τ . (Adaptado de Farrar [57])

A medida do tempo de relaxação spin-rede (T_1) fornece informações acerca dos mecanismos pelos quais a energia dos prótons é transferida à sua vizinhança mais próxima (a "rede"). Esta "troca de energia" pode se dar através de vários mecanismos: interações dipolo-dipolo, acoplamento quadrupolar, anisotropia de deslocamento químico, acoplamento escalar e interações spin-rotação. Uma discussão mais detalhada destes mecanismos pode ser encontrada nos textos de Farrar [57] e Emsley [59], entre outros.

Em nosso caso, o mecanismo predominante é provavelmente a interação dipolo-dipolo, uma vez que ^1H não apresenta interação quadrupolar, o acoplamento escalar ocorre apenas entre núcleos diferentes, e a anisotropia de deslocamento químico causa tempos de relaxação superiores aos observados nos experimentos descritos nesta tese. A relaxação dipolar, causada pela interação dipolo-dipolo, fornece informações acerca de movimentos moleculares como rotações e reorientações dos grupos que contém o núcleo estudado. Desta forma, uma molécula

ou segmento que esteja em um ambiente no qual este tipo de movimento seja mais restrito irá apresentar valores menores de T_1 .

1.3.1.3. Determinação da Energia de Ativação.

Uma curva de $\ln T_1$ vs. $1/T$ pode fornecer o valor da energia de ativação E_a para o movimento responsável pela relaxação:

A função de densidade espectral (Eq. XII) [57,59] nos mostra que:

$$1/T_1 = a \cdot \tau_c / (1 + b\omega_0^2 \tau_c), \quad (\text{XVI})$$

onde τ_c é o tempo de correlação do movimento e ω é a frequência.

Além disso, observa-se empiricamente que:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(-E_a / RT) \quad (\text{XVII})$$

Mas, a altas temperaturas (acima de t_g), τ_c é muito pequeno, portanto

$$a \cdot \tau_c / (1 + b\omega_0^2 \tau_c) \text{ tende a } \tau_c \cdot K,$$

onde K é uma constante.

A restrição de movimento mantém a molécula na presença dos mesmos grupos vizinhos, com os quais pode haver rápida troca de informações.

Daí, $1/T_1 = C \cdot \tau_c$, ou ainda:

$$1/T_1 = C \cdot \tau_0 \exp(-E_a / RT)$$

Logaritmando-se a expressão, obtém-se:

$$\ln(1/T_1) = \ln(C \cdot \tau_0) + E_a / RT$$

que, rearranjado, dá:

$$\ln T_1 = -E_a / RT - \ln(C\tau_0)$$

O termo $\ln(C\tau_0)$ é uma constante.

Chega-se então a:

$\ln T_1 = -E_a / RT - A$, que pode ser visto como:

$$\ln T_1 = (-E_a / R) \cdot (1/T) - A \quad (\text{XVIII})$$

Portanto, a inclinação de uma curva $\ln T_1$ vs. $1/T$ nos fornece o valor de $-E_a / R$, de onde se obtém facilmente E_a .

1.3.1.4. A Medida de T_2 pela Técnica CPMG

Através da teoria de RMN, sabe-se que o ângulo através do qual a magnetização \mathbf{M} é deslocada dependerá do campo de rádio-freqüência H_1 e do tempo t_p durante o qual o pulso é aplicado. Geralmente o valor de H_1 não é conhecido, e o procedimento experimental consiste em se ajustar t_p de modo a se obter um FID o mais intenso possível para um pulso de 90° , ou um FID igual a zero para um pulso de 180° . A precisão no ajuste de t_p é de no máximo 5%, devido à não-homogeneidade de H_1 . Esta precisão de 5% pode ser suficiente para uma seqüência de poucos pulsos, mas para seqüências mais longas, o efeito cumulativo deste erro acaba se tornando sério.

Um método para superar esta dificuldade, e que é de fácil execução experimental, foi proposto por Meiboom e Gill [60]. Esta técnica se utiliza da mesma seqüência proposta por Carr e Purcell, [61] mas os pulsos de 180° são aplicados ao longo do eixo y positivo, ou seja, apresentam uma diferença de fase de 90° em relação ao pulso inicial de 90° . A técnica é conhecida por CPMG, e um esquema do experimento nas coordenadas girantes pode ser observado na Figura 1.5 a-f, para pulsos de exatamente 180° . Os momentos magnéticos individuais \mathbf{m}_i são deslocados de 180° ao redor do eixo y , e sempre irão se refocalizar ao longo do eixo y positivo, de modo que sempre são obtidos ecos positivos. Como vimos, porém, nunca se obtém um pulso de exatamente 180° , especialmente em uma seqüência longa de pulsos. Vamos supor, então, que temos um pulso ligeiramente menor o que 180° , digamos $(180^\circ - \beta)$. Neste caso, os \mathbf{m}_i irão ser deslocados para uma região acima do plano xy , e irão refocalizar acima do plano, conforme a Figura 1.5e' indica. Como conseqüência, a projeção sobre o eixo y será menor, assim como a amplitude do eco resultante. Os \mathbf{m}_i se mantêm acima do plano à medida que perdem coerência de fase (f), e o pulso seguinte de $(180^\circ - \beta)$ terá a duração exata para levá-los de volta ao plano xy (g). Assim, o segundo eco, e todos os ecos pares, terão a amplitude correta, ao passo que os ecos ímpares apresentarão amplitudes ligeiramente reduzidas, porém sem efeito cumulativo.

Porém, apesar de minimizar os problemas de difusão e ajuste de pulsos, a seqüência Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) requer um rígido controle de outros parâmetros. Por exemplo, variações de campo e/ou freqüência podem comprometer seriamente uma medida.

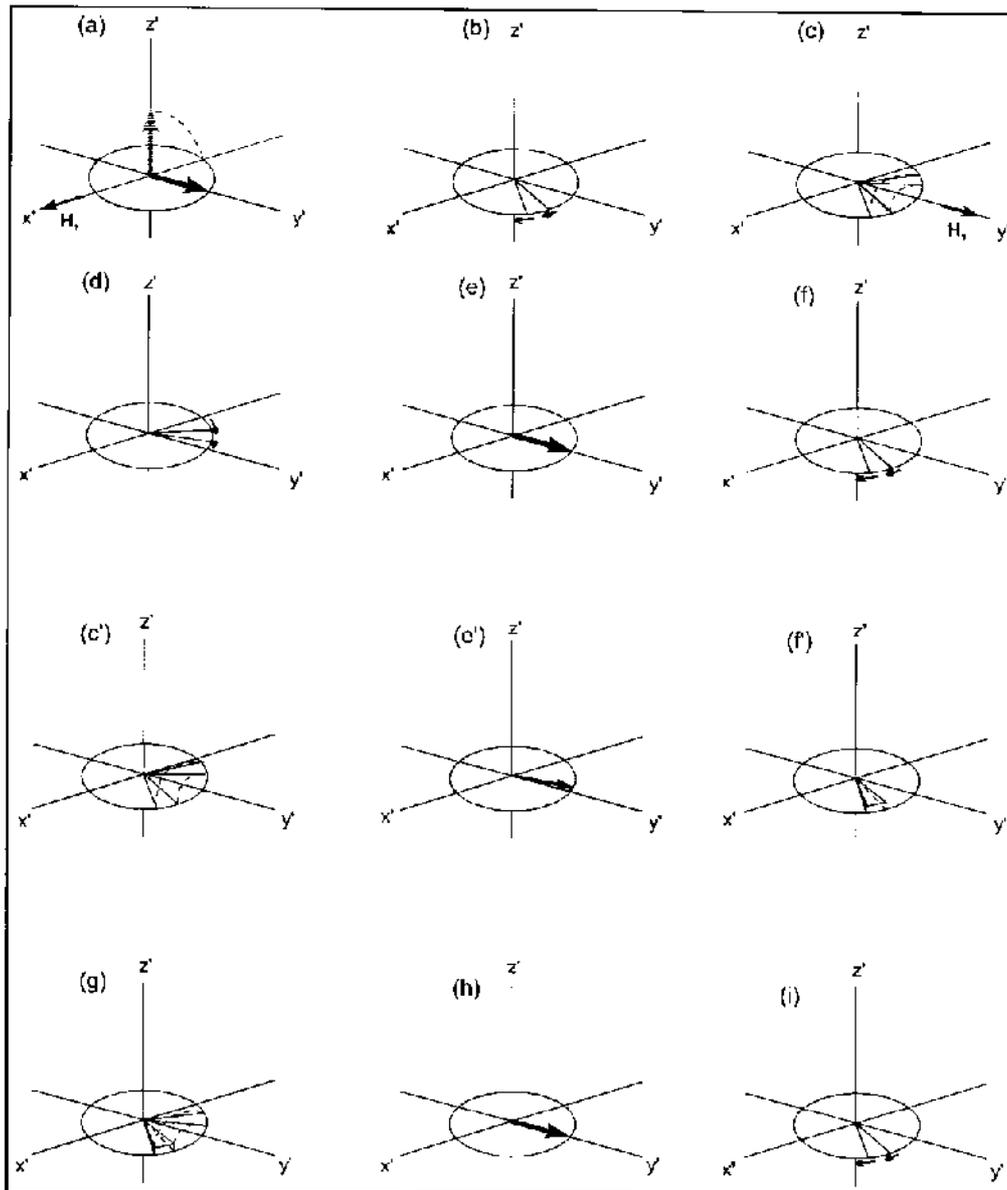


Figura 1.5. A técnica CPMG. (a) Um pulso de 90° é aplicado ao longo do eixo x em $t = 0$, deslocando M para o eixo y positivo. (b) Os m_i perdem coerência de fase, devido à não-homogeneidade do campo magnético. (c) Um pulso de 180° desloca os m_i ao redor do eixo y . (d) Os m_i começam a se refocalizar, pois aquele que estão mais distantes do observador agora se movem mais rapidamente em sua direção. (e) Os m_i refocalizam. Para um pulso ligeiramente mais curto ($180^\circ - \beta$) há modificações em (c, e, f). (c') Os m_i são deslocados para uma posição ligeiramente acima do plano xy . (e') refocalização ocorre no plano yz , mas não ao longo de y . (f) Os m_i perdem coerência de fase, ainda acima do plano xy . (g) O segundo pulso de ($180^\circ - \beta$) tem a magnitude exata para fazer com que os m_i sejam deslocados de volta ao plano xy . (h) a refocalização do segundo eco ocorre ao longo de y . (i) A perda de coerência de fase ocorre ao longo do plano xy . (Adaptado de Farrar [57])

1.3.2. ^{29}Si NMR

Além da ressonância magnética nuclear de prótons, sistemas poliméricos sólidos à base de siliconas podem ser estudados através da RMN de silício no estado sólido, com rotação em ângulo mágico (MAS-RMN). A técnica tem sido aplicada com sucesso em muitos sistemas, que vão desde sílicas modificadas a compostos híbridos preparados através do processo sol-gel.

A ressonância magnética nuclear de silício se constitui numa importante técnica na elucidação da estrutura de redes tipo siloxano devido a dois fatores básicos: em primeiro lugar, o silício é o átomo central na maioria das estruturas que determinam a topografia da rede siloxano. Em segundo, os deslocamentos químicos do silício cobrem uma larga faixa, e são observados em classes distintas que correspondem ao número de átomos de oxigênio diretamente ligados ao silício. Assim, torna-se possível, através da simples inspeção do espectro, identificar as características topológicas de uma dada amostra [62]. Como veremos mais adiante, a faixa de deslocamento químico para as estruturas de nosso estudo cobre aproximadamente 100 ppm.

Mais recentemente, a RMN de silício tem sido aplicada com grande sucesso em sistemas híbridos, pois pode ser utilizada tanto em líquidos, passando por géis, como em sólidos, de modo que todo o processo, desde a mistura até a secagem do gel, pode ser acompanhado [63]. Dois trabalhos realizados por Diré e Babonneau são de especial interesse, pois determinam, através de ^{29}Si RMN, a presença de ligações Si-O-Ti [64] e Si-O-Zr [65] em sistemas híbridos. Este é um dado importante, pois acreditamos que os compósitos preparados neste trabalho apresentam ligações Si-O-M, cuja presença pode ser determinada através desta técnica.

A determinação da existência deste tipo de ligação pela técnica de RMN é de grande ajuda na elucidação da estrutura interfacial em sistemas nos quais temos uma camada de PDMS recobrindo partículas de óxidos, como é o nosso caso.

1.4. Porosimetria

Nos compósitos estudados, o PDMS pode estar localizado em três regiões diferentes: na superfície das partículas, nas regiões intersticiais entre os aglomerados de partículas, e no interior dos poros apresentados pelas partículas, como podemos ver no esquema apresentado na Figura 1.6.

A classificação dos poros em termos de seu diâmetro foi inicialmente proposta por Dubinin [66], sendo posteriormente adotada oficialmente pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [67]. Segundo esta classificação, consideram-se poros cilíndricos que podem ser divididos em microporos, com diâmetro menor do que 0,002 μm , mesoporos, com diâmetro entre 0,002 e 0,05 μm , e macroporos, com diâmetro acima de 0,05 μm . Esta, porém, não é uma classificação rígida, e os limites entre as regiões podem variar, de acordo com a forma dos poros e do fluido de intrusão utilizado nas medidas porosimétricas.

A porosimetria por intrusão de mercúrio foi inicialmente desenvolvida com o objetivo de se realizar determinações na região de macroporos. A técnica consiste em medir-se a quantidade de mercúrio que penetra em um sólido previamente evacuado, em função da pressão hidrostática aplicada. O potencial da técnica foi demonstrado por Ritter e Drake [68], que desenvolveram uma técnica para realizar medidas a altas pressões. Atualmente, estas medidas são realizadas em porosímetros automáticos, cujos limites de detecção estão na faixa de diâmetros entre 0,0035 e 7,5 μm . O limite inferior pode ser reduzido a 0,0015 μm se aplicarmos pressões superiores a 5000 bar, e o limite superior pode ser aumentado pela aplicação de pressão reduzida (inferior à atmosférica).

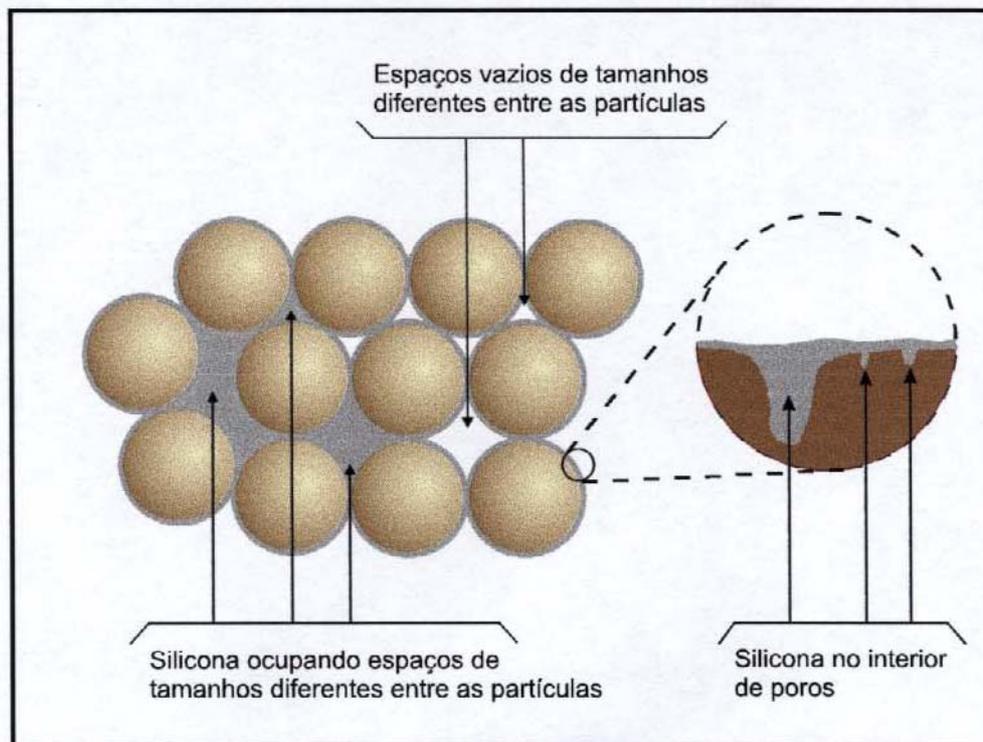


Figura 1.6. Diferentes espaços presentes nas amostras. A silicose poderá ocupar espaços de diferentes tamanhos entre partículas, bem como poros de diferentes tamanhos na superfície das partículas. Espaços vazios e poros de tamanhos diferentes também podem ocorrer.

1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura - Conceitos Básicos [69]

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura (SEM) deriva da grande gama de interações possíveis entre os elétrons do feixe e a amostra. Tais interações podem fornecer informações acerca da composição e topografia de uma amostra, entre outras. As interações entre os elétrons e a amostra podem ser divididas em duas categorias:

1. Espalhamento elástico, onde as trajetórias dos elétrons do feixe são alteradas sem que ocorra mudança na energia cinética dos elétrons. O espalhamento inelástico é responsável pelo fenômeno de retroespalhamento, a ser discutido mais adiante.
2. Espalhamento inelástico, que resulta na perda de energia cinética dos elétrons do feixe para os átomos da amostra, levando à produção de elétrons secundários.

1.5.1. Elétrons Retroespalhados

Quando um feixe de elétrons incide sobre uma amostra plana, geralmente parte dos elétrons escapa da amostra através do mesmo caminho pelo qual penetrou nela. Estes elétrons re-emergentes são denominados *elétrons retroespalhados*. Estritamente, considera-se retroespalhados os elétrons que sofrem espalhamento elástico e cujas trajetórias são alteradas por mais de 90 graus a partir da direção inicial do seu movimento.

Os elétrons retroespalhados fornecem um sinal extremamente útil para a formação de imagens em SEM, pois respondem à composição (contraste por composição), à inclinação local da superfície (contraste topográfico), à cristalografia da amostra e a campos magnéticos internos da amostra.

No nosso caso específico, o contraste por composição tem especial importância, pois permite que regiões das amostras com predomínio de elementos diferentes possam ser identificadas.

1.5.2. Elétrons Secundários

Os elétrons secundários são aqueles ejetados da amostra como consequência de um choque inelástico, ou seja, quando há transferência de energia do elétron incidente para um átomo da amostra. Os elétrons secundários são definidos exclusivamente em função de sua energia cinética, e considera-se secundários todos os elétrons com energia inferior a 50 eV, uma escolha arbitrária. Os elétrons secundários são mais sensíveis à topografia da amostra, e geralmente fornecem uma imagem das características topográficas da amostra. A sensibilidade à composição é muito menor do que a observada para elétrons retroespalhados.

Geralmente, quando se deseja obter informações acerca da superfície da amostra, obtém-se uma imagem a partir de elétrons secundários, e quando se necessita de informação sobre a composição, obtém-se imagens a partir de elétrons retroespalhados.

A técnica de SEM não se restringe a estes dois tipos de imagens, porém uma descrição detalhada da técnica está fora do âmbito desta tese. O leitor interessado em aprofundar-se no assunto dispõe de uma série de textos e artigos que detalham melhor a técnica [69-71].

2. Objetivos

Nesta tese, temos como objetivo a consolidação de partículas inorgânicas através da utilização das reações interfaciais do poli(dimetilsiloxano) -PDMS- com óxidos metálicos e carbonato de cálcio. Estas reações foram objeto de estudos iniciados anteriormente neste laboratório, que demonstram a ligação de PDMS em partículas de óxido de ferro quando uma mistura destas substâncias é aquecida acima de 230 °C.

Levando em conta as reações interfaciais entre silicón e superfícies inorgânicas, pareceu-nos interessante a possibilidade de se aquecer monolitos de óxidos metálicos impregnados com PDMS a temperaturas acima de 250 °C, de modo que o PDMS sofresse reticulação de suas cadeias, porém mantendo suas ligações Si-O-M, levando assim a um aumento na resistência mecânica do monolito.

Pode-se, então, obter um compósito no qual as propriedades mecânicas sejam o resultado da atuação conjunta das propriedades individuais dos componentes: a resistência mecânica dos materiais inorgânicos e a capacidade de dissipação de energia mecânica do polímero. Materiais desta natureza podem exibir propriedades bastante interessantes, como por exemplo alta resistência mecânica aliada a um certo grau de flexibilidade, com possíveis aplicações, na área de construção civil (tijolos impermeáveis, cimento, revestimentos), ou em qualquer situação que requeira o uso de sólidos ou revestimentos impermeáveis à água e com baixa reatividade química.

Finalmente, este trabalho tem também como objetivo dar uma contribuição ao estudo das reações interfaciais que ocorrem em sistemas PDMS/partículas inorgânicas, mais especificamente, e em sistemas polímero/partículas inorgânicas, de um modo geral. Neste sentido, a aplicação da técnica de RMN pode fornecer dados importantes acerca da região interfacial polímero/pó, no que diz respeito aos tipos de ligação e as fases formadas e suas respectivas mobilidades.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes Utilizados

Óxido de ferro (III) - Fe_2O_3 P.A. (Carlo Erba). Teor mínimo 99%. Código de catálogo: 451826, lote 6745 4D5402

Óxido de titânio (IV) - TiO_2 P.A. (Riedel-de-Häen). Teor mínimo 99,5%. Código de catálogo 14027, lote 889051

Carbonato de cálcio anidro - CaCO_3 (P.A. Cinética Química). Teor mínimo 99,0%. Código de catálogo C-1288, lote 5610

Fluido de Polidimetilsiloxano (PDMS), viscosidade 1000 cSt (Dow Corning)

Clorofórmio P.A. (Merck)

Clorofórmio comercial (Planta Piloto IQ-UNICAMP)

Etanol comercial

Isopropanol P.A. (Merck)

3.2. Preparação dos Pós Compósitos

A preparação dos pós compósitos é baseada em experimentos anteriores realizados neste laboratório. [29-31].

Os compósitos são preparados da seguinte maneira: pesa-se a massa desejada de PDMS (1000 cSt, Dow Corning) e adiciona-se clorofórmio (P.A. Merck) de modo a se obter uma solução PDMS/ CHCl_3 2:1 v/v. Esta solução é mantida sob agitação (tumbling) por 2 horas, para que o polímero se dissolva totalmente no clorofórmio. A seguir, adiciona-se a massa desejada do pó, e continua-se a agitação por mais 24 horas. O clorofórmio é então evaporado sob pressão reduzida. Transfere-se a massa resultante para um forno pré-aquecido a 265 °C, no qual a mistura permanece por 1 hora. Retira-se o material resultante do forno, e extrai-se o PDMS excedente com clorofórmio em um extrator do tipo Soxhlett durante 24 horas. O pó é então seco em estufa a 120 °C por 12 horas.

Uma série de pós compósitos foi preparada desta forma, usando-se como fase inorgânica o Fe_2O_3 , o TiO_2 e o CaCO_3 . As condições de preparação de cada compósito, bem como a nomenclatura adotada, estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Nomenclatura e condições de preparação dos compósitos obtidos.

Compósito	Fase Inorgânica	Quantidade Inicial de PDMS (% m/m)
FeP25	Fe_2O_3	25
FeP50	Fe_2O_3	50
TiP50	TiO_2	50
CaP50	CaCO_3	50

3.3. Preparação dos Corpos de Prova

Para realizarmos os teste de resistência mecânica, foram preparados corpos de prova cilíndricos, de acordo com a norma C 733 -88 da ASTM .

Estes corpos de prova são obtidos da seguinte forma: pesa-se 16g de compósito e coloca-se em um molde de aço, no qual é exercida uma pressão uniaxial de 50 kgf.cm^{-2} por 5 minutos. Obtém-se então monolitos cilíndricos com aproximadamente 34 mm de altura e 16 mm de diâmetro de base. Estes monolitos são então colocados em pequenos sacos de borracha de látex, selados sob vácuo e colocados no interior de um prensa isostática projetada e construída nas oficinas do IQ-UNICAMP. Os cilindros são submetidos a uma pressão isostática de 250 kgf.cm^{-2} por 10 minutos. Um esquema do molde da prensa isostática utilizada pode ser visto na Figura 3.1. Os monolitos assim obtidos são então submetidos a um aquecimento controlado em um forno projetado em nosso laboratório e construído nas oficinas do IQ-UNICAMP, acoplado a um controlador de temperatura. O programa de aquecimento utilizado está apresentado na Figura 3.2.

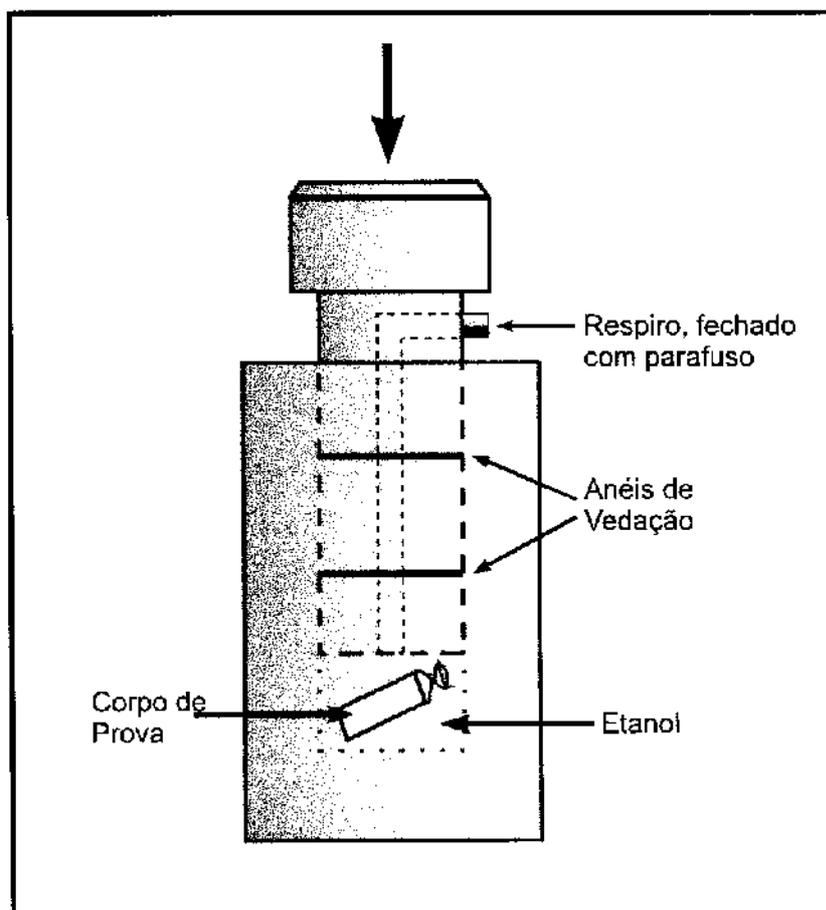


Figura 3.1. Esquema do molde da prensa isostática utilizada na preparação dos corpos de prova.

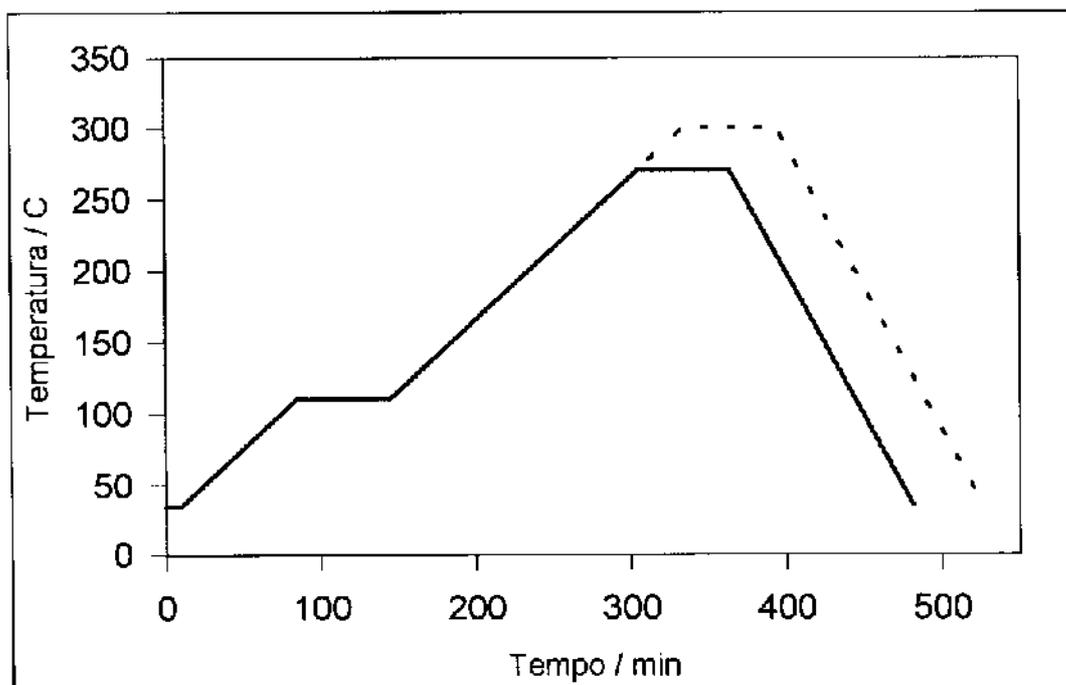


Figura 3.2. Rampas de aquecimento utilizadas na preparação dos corpos de prova.

Foram utilizadas temperaturas de aquecimento de 270 e 300 °C em monolitos obtidos com o compósito FeP25. Para cada ensaio de resistência à compressão foram preparados 5 corpos de prova.

Um esquema da preparação completa dos compósitos e corpos de prova está apresentada na Figura 3.3.

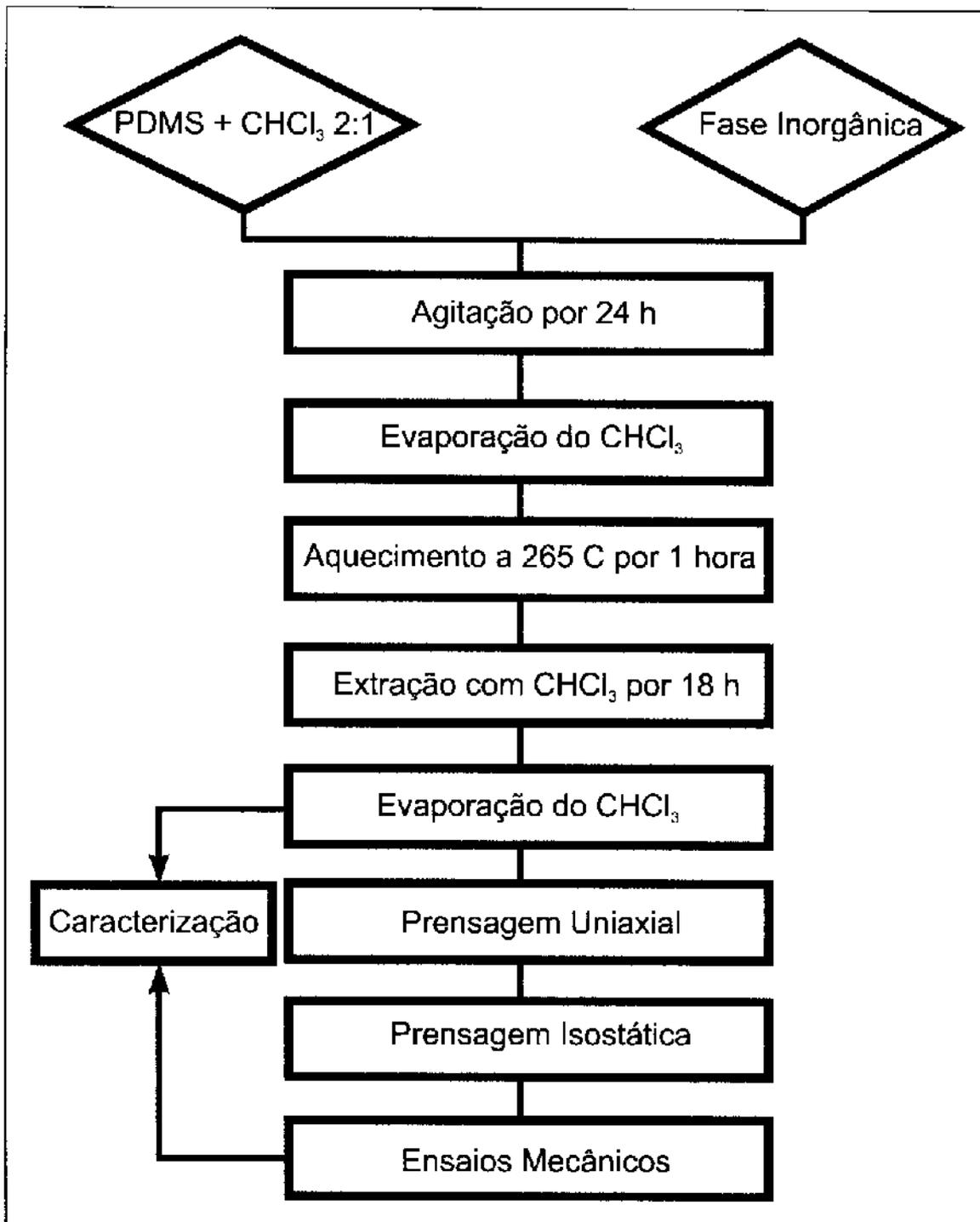


Figura 3.3. Esquema da preparação dos compósitos e corpos de prova.

Os aquecimentos foram feitos usando-se um forno projetado e construído em nosso laboratório, acoplado a um controlador de temperatura. As amostras foram aquecidas segundo a seguinte seqüência de rampas e patamares:

- 1) estabilização a 35°C/10 min
- 2) rampa até 110°C a 1°C/min
- 3) patamar a 110°C/1h
- 4) rampa até 270 ou 300 °C a 1°C/min
- 5) patamar a 270 ou 300°C/1h
- 6) resfriamento até 35°C a 2°C/min.

As condições de preparação dos corpos de prova cilíndricos foram determinadas previamente, através da realização de um experimento fatorial, no qual as variáveis estudadas foram: quantidade inicial de PDMS em massa, a temperatura de aquecimento, o tempo de aquecimento, e a viscosidade do PDMS utilizado. Como resposta, foi observada a resistência à ruptura (F_c) de pastilhas preparadas com os compósitos. A força de ruptura foi medida através da aplicação de uma força perpendicular às pastilhas, conforme podemos ver na Figura 3.4.

As pastilhas foram preparadas por prensagem vertical, seguida de aplicação de pressão isostática utilizando a cela descrita anteriormente. As pastilhas assim preparadas apresentam altura de 1.5 a 1.6 mm e diâmetro de 15 a 15.5 mm.

O plano foi realizado em dois níveis para cada variável, resultando, portanto, em 16 experimentos realizados em ordem aleatória [72]. As variáveis utilizadas e os respectivos níveis podem ser vistos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Variáveis e níveis utilizados no experimento fatorial preliminar

Variável	Nível Baixo (-)	Nível Alto (+)
Quantidade inicial de PDMS (A), % em massa	25	50
Temperatura de aquecimento. (B), °C	250	300
Tempo de aquecimento (C), h	1	24
Viscosidade do PDMS (D), cSt	50	1000

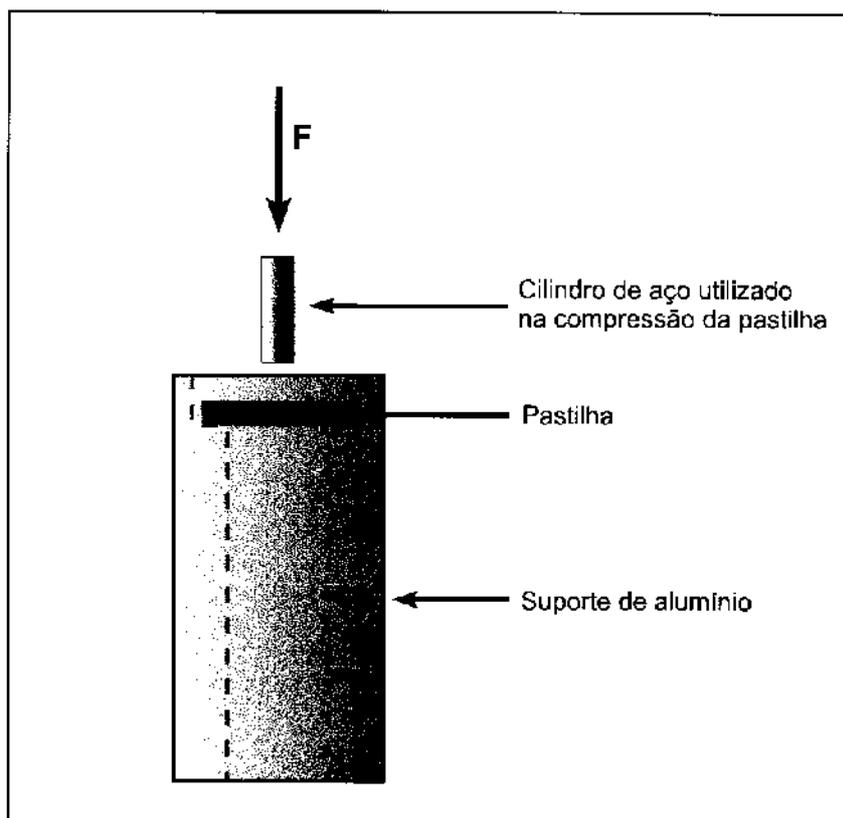


Figura 3.4. Esquema da determinação da força de ruptura das pastilhas preparadas no experimento fatorial. A pastilha repousa sobre um cilindro oco, e exerce-se uma força compressiva sobre ela através de um pistão de aço, ligado a uma cela de carga. Os valores são registrados pela máquina universal de ensaios.

3.4. Medidas Físico-Químicas

As medidas físico-químicas foram obtidas através da utilização das seguintes técnicas e equipamentos:

3.3.1. Determinação do Teor de Carbono:

O teor de carbono das amostras foi determinado usando-se um analisador CHN Perkin Elmer PE-2400.

3.3.2. Densidade Real de Sólidos:

Medidas de densidade real de sólidos foram obtidas em um multiplicnômetro de Hélio Micromeritics 1305. As amostras foram secas em estufa a 120 °C por uma hora e

mantidas em dessecador até o momento das determinações, quando foram purgadas com He no equipamento cerca de 10 vezes antes da realização das medidas.

3.3.3. Área Superficial (Método BET):

As áreas superficiais dos pós utilizados e compósitos preparados foram obtidas em um analisador Micromeritics Flowsorb 2300. As amostras foram secas em estufa a 120 °C por uma hora e mantidas em dessecador até o momento da análise.

3.3.4. Porosimetria:

Os valores de porosimetria foram obtidos em um porosímetro de mercúrio Micromeritics 9320.

3.3.5. Cromatografia Líquida de Alta Pressão (HPLC)

Cromatogramas de HPLC foram obtidos num cromatógrafo de permeação em gel Waters, acoplado a um refratômetro diferencial Waters 410 e a uma bomba HPLC Waters 510. O solvente utilizado foi o tolueno, e a temperatura da coluna e do detector foi de 45 °C. Foram utilizadas colunas Spyragel HT-3, HT-4 e HT-5. O padrão utilizado foi o poliestireno, com faixa de massa molecular de 500 a 1000000.

3.3.6. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR):

Foi utilizado um espectrômetro Perkin Elmer 1600 FTIR series 40, com 64 acumulações por espectro. Os espectros dos compósitos foram obtidos usando-se a técnica de reflectância difusa. As amostras foram diluídas em KBr a 1% e as medidas foram feitas utilizando-se um acessório de reflectância difusa JASCO, contra um background de KBr. O espectro de transmissão do PDMS foi obtido de um filme líquido do polímero colocado entre janelas de NaCl.

3.3.7. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN):

As medidas de RMN foram realizadas em duas etapas. Na primeira etapa foram feitas medidas dos tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2). Estas medidas foram realizadas em um aparelho Bruker MSL-300 na Universidade de York, Inglaterra, operando a uma frequência de 300,13 MHz. As amostras foram colocadas em tubos de

vidro para RMN com diâmetro de 5 mm, sendo o pó colocado diretamente no tubo até uma altura de aproximadamente 25 mm. No caso do polímero puro, este foi colocado em tubos semelhantes, porém até uma altura de 60 mm. O campo magnético foi produzido por um solenóide supercondutor Oxford Instruments, tendo um valor de 7.2 T, com um diâmetro de 89 mm.

As medidas de T_1 foram feitas entre 230 e 350 K nos compósitos e entre 300 e 350 K no polímero puro, todas com intervalos de 10 K. Foi utilizada a seqüência de pulsos 180° - τ - 90° (inversion recovery), com τ variando entre 0,001 e 4,64 s. A duração dos pulsos foi de 26,6 μ s para 180° e 13,3 μ s para 90° . Foram feitas 8 varreduras em TiP50 e 16 varreduras em CaP50, com um intervalo de 3,5 s entre cada varredura, para evitar a saturação.

Os valores de T_2 foram obtidos usando-se a seqüência Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), com as mesmas durações de pulsos descritas acima. Foram obtidos dados para os compósitos TiP50 e CaP50 e para PDMS 1000 cSt entre 230 e 350 K, com intervalos de 10 K.

Numa segunda etapa, foram realizadas medidas de RMN de sólidos com rotação em ângulo mágico e polarização cruzada (CPMAS NMR), para os núcleos ^{29}Si e ^{13}C no compósito TiP50. Os espectros foram obtidos num aparelho Bruker CXP-300 operando a 59,63 MHz e 75,48 MHz para os núcleos de ^{29}Si e ^{13}C , respectivamente, correspondendo a uma freqüência de 300 MHz para prótons. As amostras foram giradas a ca. 4500 Hz em rotores Bruker de óxido de alumínio. Foram usados tempos de contato de 8 ms para ^{29}Si e 1 ms para ^{13}C . Os tempos de aquisição foram 10 ms (^{29}Si) e 29 ms (^{13}C), e os intervalos entre os pulsos foram de 1s e 2s, respectivamente. Foram feitas 20000 (^{29}Si) e 24000 (^{13}C) acumulações.

3.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Micrografias de varredura e mapas elementares foram obtidos de superfícies de fratura dos corpos de prova presos a suportes de latão através de fita adesiva condutora. As amostras foram recobertas de ouro por "sputtering", e foram observadas em um microscópio Jeol JSM-300, equipado com um analisador de raios-X EDS Noran Instruments, a uma tensão de 20 kV.

3.3.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Micrografias de transmissão foram obtidas dos compósitos e de amostras dos corpos de prova. As amostras para TEM foram preparadas da seguinte forma: uma pequena quantidade do material a ser observado foi dispersa em isopropanol e submetida a sonicação por 5 minutos. A seguir, uma gota desta suspensão foi aplicada sobre uma tela de cobre recoberta com parlódio e carbono. Estas amostras foram observadas em instrumento Zeiss CEM-902.

3.3.10. Ensaio de Resistência à Compressão

Os ensaios de resistência à compressão e da força de ruptura das pastilhas foram realizados em uma máquina universal de testes EMIC acoplada a um microcomputador para aquisição dos dados.

4. Resultados e Discussão

4.1. Interpretação do Plano Fatorial

Os resultados do plano fatorial, apresentados na Tabela 4.1, foram analisados para se determinar o efeito das variáveis estudadas (ver Tabela 3.2) na força de ruptura das pastilhas. Como fase inorgânica, foi utilizado o Fe_2O_3 .

Tabela 4.1. Resultados obtidos no plano fatorial.

Experi- mento	Quantidade inicial de PDMS (%)	Temperatura de aquecimento (°C)	Tempo de aquecimento (h)	Viscosidade do PDMS (cSt)	F _c (N)
1	25	270	1	50	8,9
2	50	270	1	50	11,6
3	25	300	1	50	19,9
4	50	300	1	50	10,5
5	25	270	24	50	11,3
6	50	270	24	50	7,1
7	25	300	24	50	19,0
8	50	300	24	50	10,5
9	25	270	1	1000	13,9
10	50	270	1	1000	11,1
11	25	300	1	1000	20,6
12	50	300	1	1000	15,3
13	25	270	24	1000	13,8
14	50	270	24	1000	13,4
15	25	300	24	1000	28,3
16	50	300	24	1000	22,8

Pode-se notar que as melhores condições, no que diz respeito à resistência das pastilhas, são obtidas com a relação PDMS/Pó de 25%, aquecimento a 300 °C por 24 horas, e uso de PDMS 1000 cSt.

A análise dos resultados do plano fatorial foi feita utilizando-se o software FATORIAL, desenvolvido pelo Prof. Roy E. Bruns, do IQ-UNICAMP. Foram então obtidos os seguintes efeitos isolados das variáveis:

- Média das respostas: 14.9 ± 0.6 N
- Efeito da relação mPDMS/mFe₂O₃: -4.2 ± 1.1
- Efeito da temperatura: 7.0 ± 1.1
- Efeito do tempo de aquecimento : 1.8 ± 1.1
- Efeito da viscosidade do PDMS: 5.1 ± 1.1

Vemos que a variável que apresenta maior influência é a temperatura de aquecimento. Isto se deve ao fato de que, a temperaturas mais altas, o grau de reticulação do PDMS é maior, havendo então mais ligações entre cadeias que recobrem partículas adjacentes. A viscosidade do PDMS também apresenta uma certa influência, sendo que a maior viscosidade leva a uma força de ruptura maior. Isto provavelmente ocorre devido ao fato de que uma maior viscosidade significa um maior tamanho médio das cadeias. Quando do aquecimento, os segmentos entre os pontos de reticulação serão mais longos do que quando partimos de um polímero de cadeia mais curta. As cadeias reticuladas mais longas irão conferir ao compósito uma maior resistência à ruptura, pois podem se distender mais antes de se romperem. Este fato, combinado a uma temperatura maior (significando um maior grau de reticulação do polímero), faz com que as amostras apresentem um melhor desempenho.

O tempo de aquecimento tem uma menor influência, uma vez que o valor do efeito fica bem próximo do erro, mas de qualquer forma, pode-se esperar que um maior tempo leve a produtos mais resistentes, desde que não ocorra uma decomposição excessiva do PDMS, o que não deve ter ocorrido, nos tempos utilizados neste plano fatorial.

Quanto à relação PDMS/Fe₂O₃ em massa, vemos que o valor do efeito é de -4.2. Temos portanto um efeito negativo, significando que um aumento na relação leva a uma piora nas propriedades do compósito. Uma possível explicação para este comportamento seria a presença de uma quantidade excessiva de PDMS, levando à

eliminação de uma maior quantidade de voláteis durante o aquecimento. Isto causaria um aumento na porosidade das pastilhas, conseqüentemente diminuindo sua resistência. Este problema pode ser resolvido usando-se taxas baixas de aquecimento na preparação das pastilhas e dos corpos de prova para os ensaios de resistência mecânica.

4.2. Caracterização Físico-Química

4.2.1. Análise Química, Densidade Real de Sólidos e Área Superficial

Com o objetivo de se determinar a espessura da camada polimérica que recobre as partículas, foram feitas medidas de densidade real de sólidos (DRS), área superficial (AS) e determinação do teor de carbono nos compósitos. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.2.

É interessante notar que o teor de PDMS é praticamente o mesmo nos dois compósitos preparados com Fe_2O_3 . Aparentemente, a máxima quantidade incorporada já é obtida quando usamos a quantidade menor de polímero.

Por este motivo, optamos por utilizar apenas esta composição (FeP25) na obtenção dos corpos de prova para ensaios normatizados de resistência à compressão, como veremos adiante.

As densidades dos dois compósitos obtidos com Fe_2O_3 também são muito próximas (diferença de 2%), o que reflete o teor de polímero também bastante próximo entre elas.

Na amostras obtidas a partir de fragmentos triturados dos corpos de prova observa-se uma diminuição na densidade, possivelmente devido à formação de poros no processo de decomposição e eliminação do PDMS. Este efeito é menos pronunciado na amostra aquecida a 270 °C (FeP25/270), que apresenta uma densidade mais próxima da observada em FeP25. Este comportamento é esperado, uma vez que a quantidade de PDMS eliminada é menor, como mostra a análise química. A eliminação de voláteis resultantes da decomposição do PDMS deve levar à formação de poros, o que por sua vez leva a uma diminuição da densidade do

material. Assim, os corpos de prova aquecidos a 300 °C apresentam uma densidade ligeiramente inferior à dos corpos aquecidos a 270°C.

Tabela 4.2. Resultados de Análise Química, Densidade Real de Sólidos e Área Superficial das amostras.

Amostra	%C	%PDMS	ρ (g.cm ⁻³)	A (m ² .g ⁻¹)
Fe ₂ O ₃	0,00	0,0	6,48	10,6±0,4
FeP25	1,81	5,5	5,92	4,30±0,18
FeP50	1,83	5,6	6,04	2,66±0,11
FeP25/270	1,18	3,6	5,88	6,83±0,17
FeP25/300	0,35	1,1	5,50	9,65±0,18
TiO ₂	0,00	0,0	4,91	8,88±0,04
TiP50	3,59	11,2	3,17	3,45±0,07
CaCO ₃	12,0	0,0	3,04	10,73±0,11
CaP50	13,9	6,0 ^a	2,56	2,76±0,09

^aDesconta-se o carbono proveniente do sal

Os teores de carbono das amostras permitem-nos calcular a quantidade de PDMS em cada amostra. Se consideramos a massa molar da unidade monomérica [SiO(CH₃)₂] como sendo 74.2, teremos que, em 100g de PDMS/Fe₂O₃ há 1.83 g de carbono. Em 74.2 g de PDMS teríamos 24.22g de carbono, portanto 1.83g de carbono correspondem a 5.6 g de PDMS, ou seja o teor de PDMS na amostra será de 5.6%. Os valores calculados para PDMS/TiO₂ e PDMS/CaCO₃ são, respectivamente, 11.2 e 6.0%. No caso do carbonato, obviamente desconta-se o carbono proveniente do sal.

A partir da razão volume/área, pode-se obter uma estimativa do tamanho das partículas, admitindo-se que estas sejam esféricas e estejam totalmente recobertas pelo PDMS, conforme a Figura 4.1. Estas considerações não correspondem estritamente à situação real, mas, como veremos adiante, as micrografias de transmissão mostram uma concordância com os valores obtidos para a espessura da camada polimérica, feitas estas suposições.

Para uma partícula de Fe₂O₃ temos, então:

Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) = área/massa.

Área da partícula = $4\pi \cdot r^2$

A massa da partícula será o seu volume multiplicado pela sua densidade: $(4/3\pi \cdot r^3) \cdot \rho$

$$\frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho} = S$$

$$1,06 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} = 3/\rho \cdot r$$

$$10610 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} = 3/6.06 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot r$$

$$r = 4.7 \times 10^{-8} \text{ m} = 47 \text{ nm}.$$

Da mesma forma, os valores obtidos para o raio médio das partículas de TiO_2 e CaCO_3 são, respectivamente, 69 nm e 92 nm.

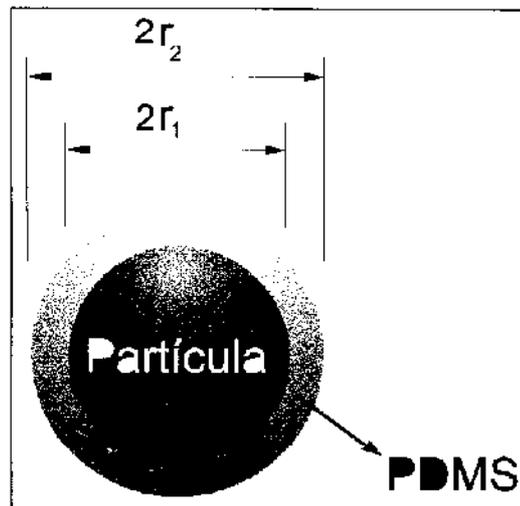


Figura 4.1. Esquema de uma partícula recoberta.

O volume da camada de PDMS será então

$$V_p = 4/3 \cdot \pi (r_2 - r_1)^3$$

onde r_1 é o raio da partícula de Fe_2O_3 e r_2 é o raio da partícula recoberta.

Uma partícula de Fe_2O_3 com raio de 47 nm tem um volume de $4.25 \times 10^{-22} \text{ m}^3$. Sua densidade é de $6.04 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, portanto a massa da partícula será de $2.64 \times 10^{-15} \text{ g}$. A massa de PDMS por partícula (5.6%) será de $1.55 \times 10^{-16} \text{ g}$. Considerando-se a densidade do PDMS 1000 cSt como $9.7 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ [5], calcula-se o volume de PDMS sobre as partículas $V_p = 1.60 \times 10^{-22} \text{ m}^3$. Podemos agora calcular r_2 :

$$V_p = 4/3.\pi(r_2 - 4.7 \times 10^{-8})^3$$

$$r_2 = 5.2 \times 10^{-8} \text{ m} = 52 \text{ nm}$$

Portanto, a camada de PDMS terá $52 - 47 = 5$ nm de espessura. Um cálculo análogo fornece os valores para as outras amostras.

As densidades esperadas para os compósitos são dadas por:

$$\rho = \Sigma m_i / \Sigma V_i,$$

onde m_i e V_i são, respectivamente, a massa e o volume de cada componente. Os valores obtidos para a espessura da camada polimérica e a densidade calculada podem ser vistos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Espessura da camada polimérica, densidade medida e densidade calculada para as amostras

Amostra	Espessura da Camada Polimérica (nm)	Densidade Medida (g.cm ⁻³)	Densidade Calculada (g.cm ⁻³)
FeP25	5	5.92	4.8
FeP50	5	6.04	4.8
TiP50	12	3.49	3.2
CaP50	6	3.21	2.7

Os valores calculados para a densidade são menores do que os obtidos experimentalmente. Devemos lembrar, porém, que o PDMS é altamente permeável a gases [5], e as medidas de densidade são feitas em um picnômetro de hélio. Assim, o gás permeia muito rapidamente a camada polimérica, e na verdade determina-se um valor maior do que o real, uma vez que as partículas são mais densas do que o polímero, e o gás deixa de "enxergar" uma parte da camada polimérica.

4.3. Porosimetria

4.3.1. Curvas de Intrusão vs Diâmetro de Poro

Com o objetivo de determinarmos a estrutura de poros dos pós inorgânicos e dos compósitos estudados, foram obtidas curvas de intrusão cumulativa vs. diâmetro de poro para os compósitos e para fragmentos dos corpos de prova triturados em almofariz. As curvas obtidas estão apresentadas nas Figuras 4.2 - 4.5.

Em todos os experimentos, a capilaridade das amostras (stem volume) permanece acima de 20%, de forma que não há destruição da estrutura devido à pressão exercida.

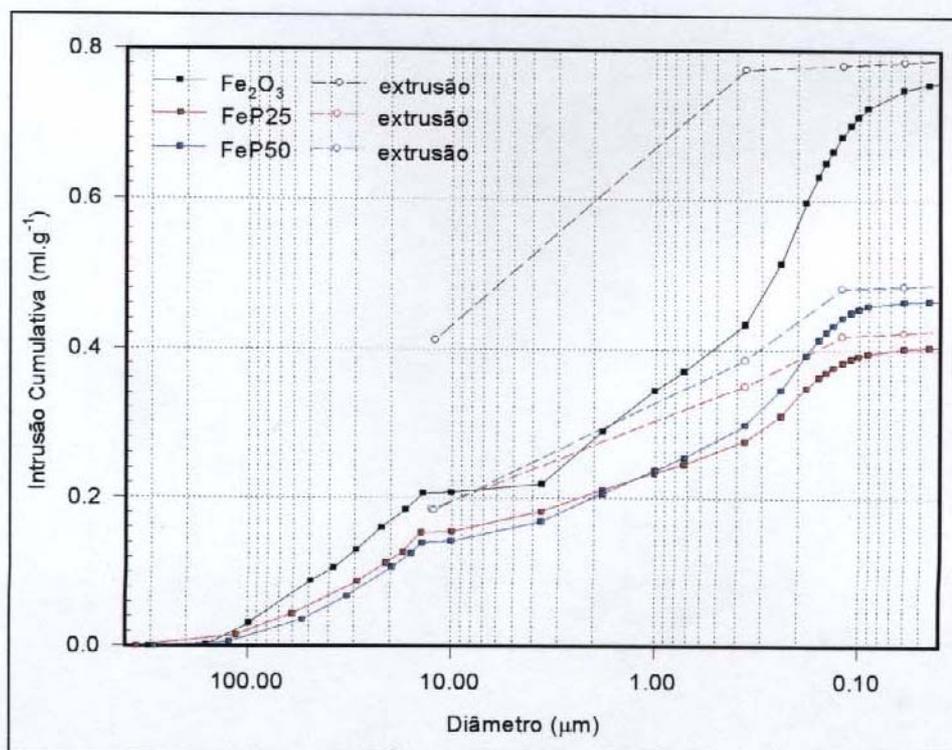


Figura 4.2. Curvas de intrusão cumulativa vs. diâmetro de poro de Fe₂O₃, FeP25 e FeP50.

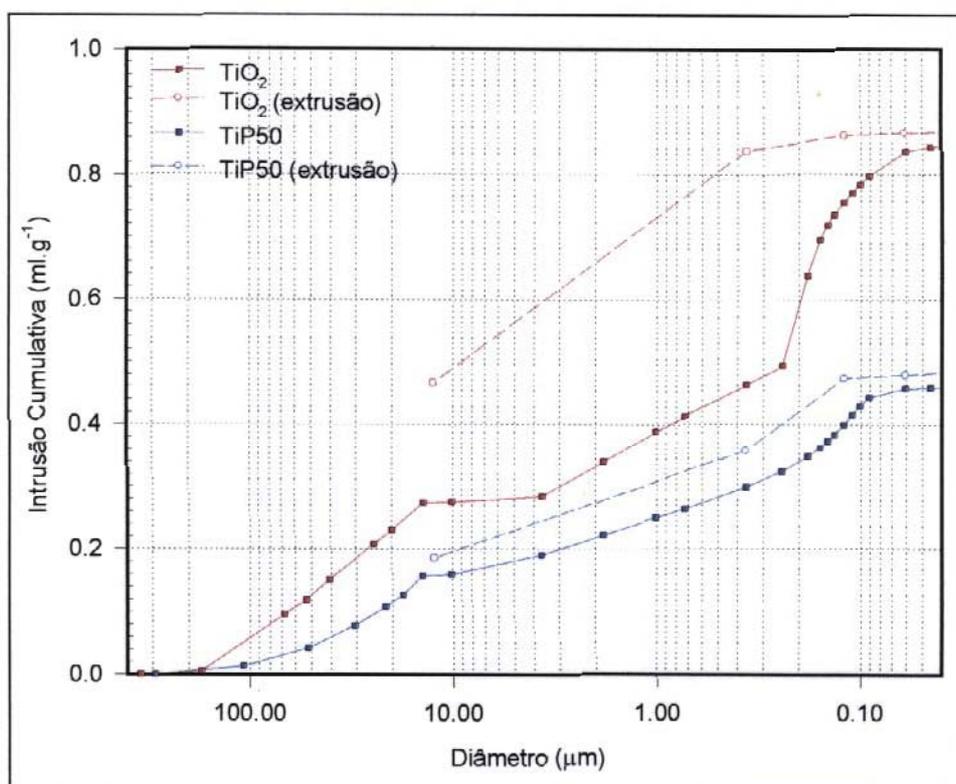


Figura 4.3. Curvas de intrusão cumulativa vs. diâmetro de poro de TiO₂ e TiP50.

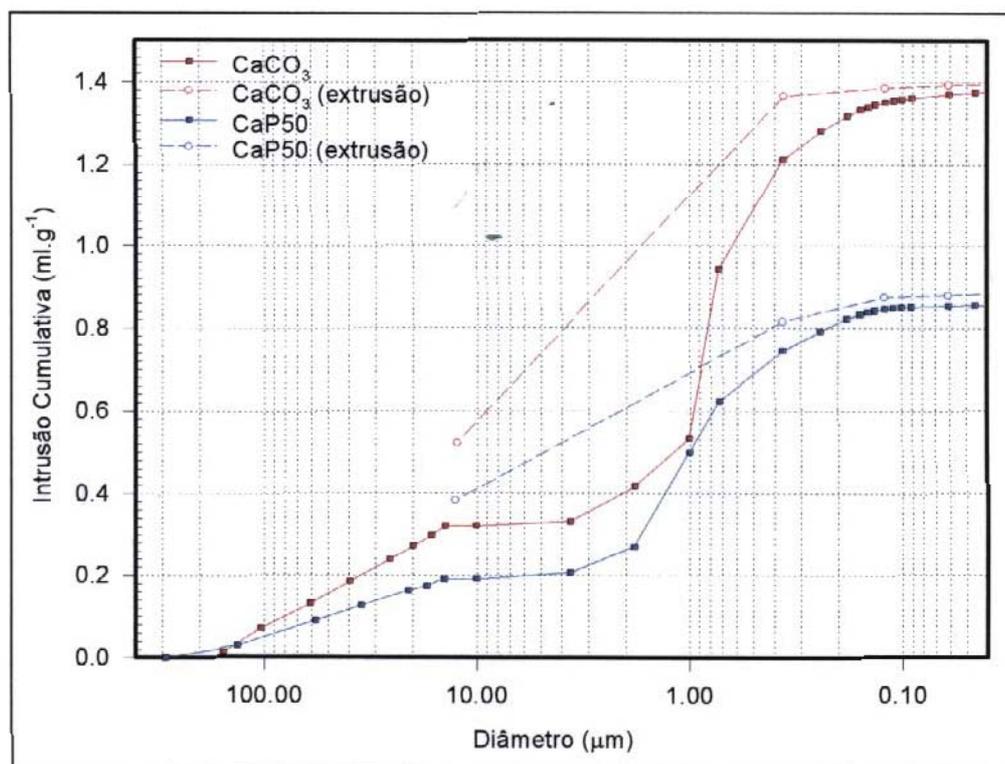


Figura 4.4. Curvas de intrusão cumulativa vs. diâmetro de poro de CaCO₃ e CaP50.

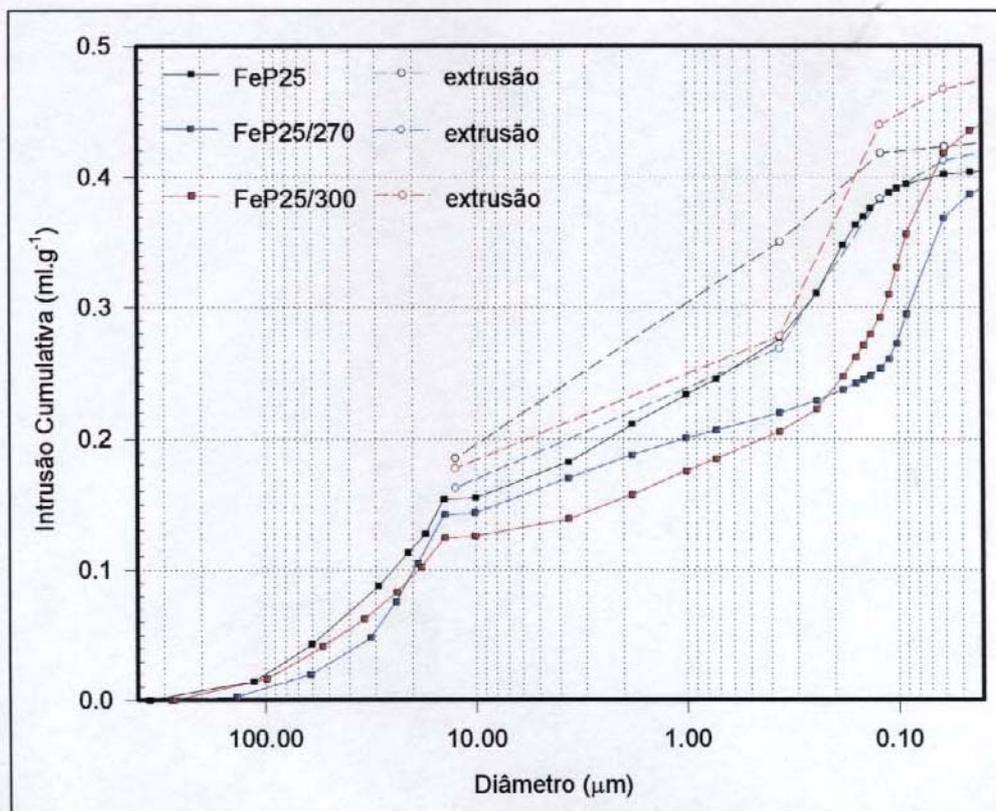


Figura 4.5. Curvas de intrusão cumulativa vs. diâmetro de poro de FeP25 e de fragmentos triturados de corpos de prova aquecidos a 270 e 300 ° C.

Podemos verificar pelas curvas, que estamos basicamente dentro da região de macroporos, sendo que no limite inferior temos informações sobre os mesoporos maiores.

Nota-se a ocorrência de histerese em todas as amostras. Este fenômeno foi inicialmente demonstrado por Drake e Ritter em seu trabalho original [68]. Desde então, numerosos trabalhos tem demonstrado que a ocorrência de histerese é uma característica geral da porosimetria por intrusão de mercúrio [73]. A causa deste fenômeno pode ser explicada quando consideramos um modelo segundo o qual um sólido poroso é imaginado como um arranjo tridimensional de cavidades interconectadas por canais estreitos ("pescoços"). Um modelo descrito por Androustopoulos e Mann [74,75] consiste de segmentos de poro cilíndricos de igual comprimento, formando uma rede quadrada, de modo que cada segmento está conectado a seis segmentos vizinhos. As dimensões dos segmentos são tomadas de acordo com a função de distribuição normal. A aplicação da equação de Washburn [73] mostra que ocorre aprisionamento de mercúrio e, portanto histerese. As curvas-modelo obtidas pelos autores concordam com curvas experimentais obtidas para um

sólido real (catalisador Co/Mo). Um esquema do modelo proposto pode ser visto na Figura 4.6.

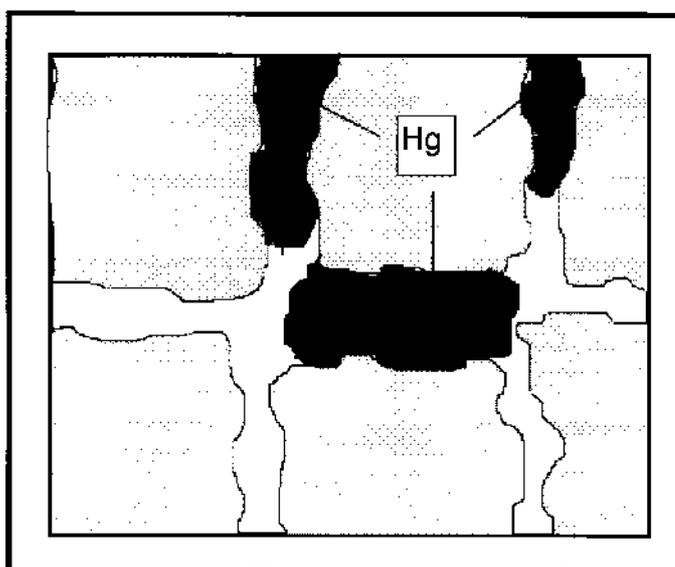


Figura 4.6. Aprisionamento de mercúrio em uma rede de poros (Adaptado de [74]).

As curvas de intrusão, tanto dos compósitos quanto dos pós puros, apresentam três regiões características: inicialmente temos um aumento no volume de intrusão, partindo de zero. A seguir, há uma diminuição na taxa de aumento do volume de intrusão, seguida por um novo aumento desta taxa. Denominaremos estas regiões de Região I, Região II e Região III. Na região I temos poros com diâmetro entre 9,5 e 200 μm . Nesta região, na realidade, estão representados os espaços entre as partículas, uma vez que o intervalo compreende diâmetros maiores que as próprias partículas. Em todas as curvas observa-se um aumento próximo do linear no volume de intrusão, à medida que os espaços entre as partículas vão sendo preenchidos com mercúrio.

A região II compreende poros com diâmetro entre 0,35 e 10 μm . Se considerarmos que as partículas utilizadas têm um tamanho aproximado entre 0,1 e 1 μm , veremos que o volume de intrusão nesta região pode ser atribuído a espaços entre as partículas, porém menores do que os espaços da região I, bem como a poros nas partículas.

A região III corresponde a poros com diâmetro entre 0,04 e 1,0 μm , já entrando na região dos mesoporos. Estes diâmetros são menores do que o tamanho das

partículas, e portanto o volume de intrusão corresponde ao mercúrio que penetra efetivamente nos poros das partículas.

Para o carbonato de cálcio e o compósito CaP50, observa-se um comportamento ligeiramente diferente. Nestes casos, temos os mesmos valores para os limites da região I, porém a região II apresenta um intervalo menor, entre 1 e 9,5 μm . O aumento na razão de intrusão, que marca o início da região III, ocorre quando temos poros com aproximadamente 1 μm de diâmetro.

Os volumes de intrusão observados em cada região para cada amostra, bem como os volumes totais de intrusão, estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 3.3. Volumes de Intrusão nos compostos estudados, discriminados por região (valores percentuais).

Amostra	Volume de Intrusão (%)			
	Região I ^a	Região II ^b	Região III ^c	Total
Fe ₂ O ₃	27,6	28,9	43,4	100
FeP25	40,0	30,0	30,0	100
FeP50	30,4	34,8	34,8	100
FeP25/270	35,9	20,5	43,6	100
FeP25/300	29,5	18,2	52,3	100
TiO ₂	33,3	26,2	40,5	100
TiP50	34,8	41,3	23,9	100
CaCO ₃	23,2	15,9	60,9	100
CaP50	22,1	36,0	41,9	100

^aPoros com diâmetro entre 9,5 e 200 μm . ^b Poros com diâmetro entre 1 e 9,5 μm para CaCO₃ e CaP50; entre 0,35 e 10 μm para os demais. ^c Poros com diâmetro entre 0,04 e 1 μm para CaCO₃ e CaP50; entre 0,04 e 0,35 μm para os demais.

4.3.1.2. Fe₂O₃, FeP25, FeP50, FeP25/270 e FeP25/300

Observando-se as curvas obtidas para Fe₂O₃, FeP25 e FeP50, (Figura 4.2), nota-se que ocorre uma redução no volume total de intrusão nos compósitos, causada pela incorporação de PDMS nos espaços entre as partículas, bem como no interior dos

poros. No óxido, a maior fração do volume de intrusão corresponde à região III (0,37 ml), que compreende os poros das partículas.

No compósito FeP25, observa-se um comportamento diferente. Temos uma diminuição na fração do volume de intrusão na região III (0,14 ml). Isto indica que uma parte do espaço da região III está sendo preenchida pelo PDMS.

O compósito FeP50, apresenta um comportamento semelhante, porém menos pronunciado.

É nos corpos de prova, porém, que são observadas as modificações mais profundas, em relação ao compósito FeP25 que lhes dá origem.

Na amostra de FeP25/270, há um aumento grande na fração do volume de intrusão na região III (0,18 ml). Duas explicações são possíveis: (a) uma parte do PDMS deixa os poros durante o processo de aquecimento para consolidação dos monólitos, deslocando-se para outras regiões da amostra. (b) a decomposição térmica do polímero, com liberação de gases, levaria à formação de micro e mesoporos.

Na amostra obtida a partir de FeP25/300, há um aumento ainda maior na fração do volume de intrusão na região III (0,28 ml). O processo que ocorre é semelhante ao observado para FeP25/270, porém ocorre em maior extensão, devido à temperatura de aquecimento mais elevada.

4.3.1.3. TiO₂, TiP50, CaCO₃ e CaP50

Nas demais amostras, observa-se um comportamento semelhante ao do Fe₂O₃ e seus compósitos. A formação do compósito leva a uma diminuição na fração do volume de intrusão na região III, causada pela entrada do PDMS nos poros das partículas.

4.3.2. Curvas de Intrusão Diferencial vs Diâmetro de Poro

Os dados obtidos nos experimentos de porosimetria podem também ser expressos na forma de curvas de intrusão diferencial vs diâmetro de poro. As curvas obtidas para Fe₂O₃, FeP25 e FeP50 estão apresentadas na Figura 4.7.

As curvas obtidas para as demais amostras apresentam um comportamento semelhante.

A área sob as curvas irá representar o volume de intrusão em cada amostra. Podemos então obter os valores dos volumes de intrusão no espaço entre as partículas e o volume de intrusão nos poros das partículas. Isto é feito ajustando-se os limites de integração para obtenção das áreas sob as curvas.

Como exemplo, o Fe_2O_3 utilizado apresenta partículas com um diâmetro médio de $0,1\mu\text{m}$ (ver item 4.8.2 adiante). Fazemos, então, duas integrações na curva, com limites entre 350 e $0,1\mu\text{m}$ (espaços entre as partículas) e entre $0,1$ e $0,006\mu\text{m}$ (poros das partículas). Os resultados obtidos para todas as amostras estão apresentados na Tabela 4.4.

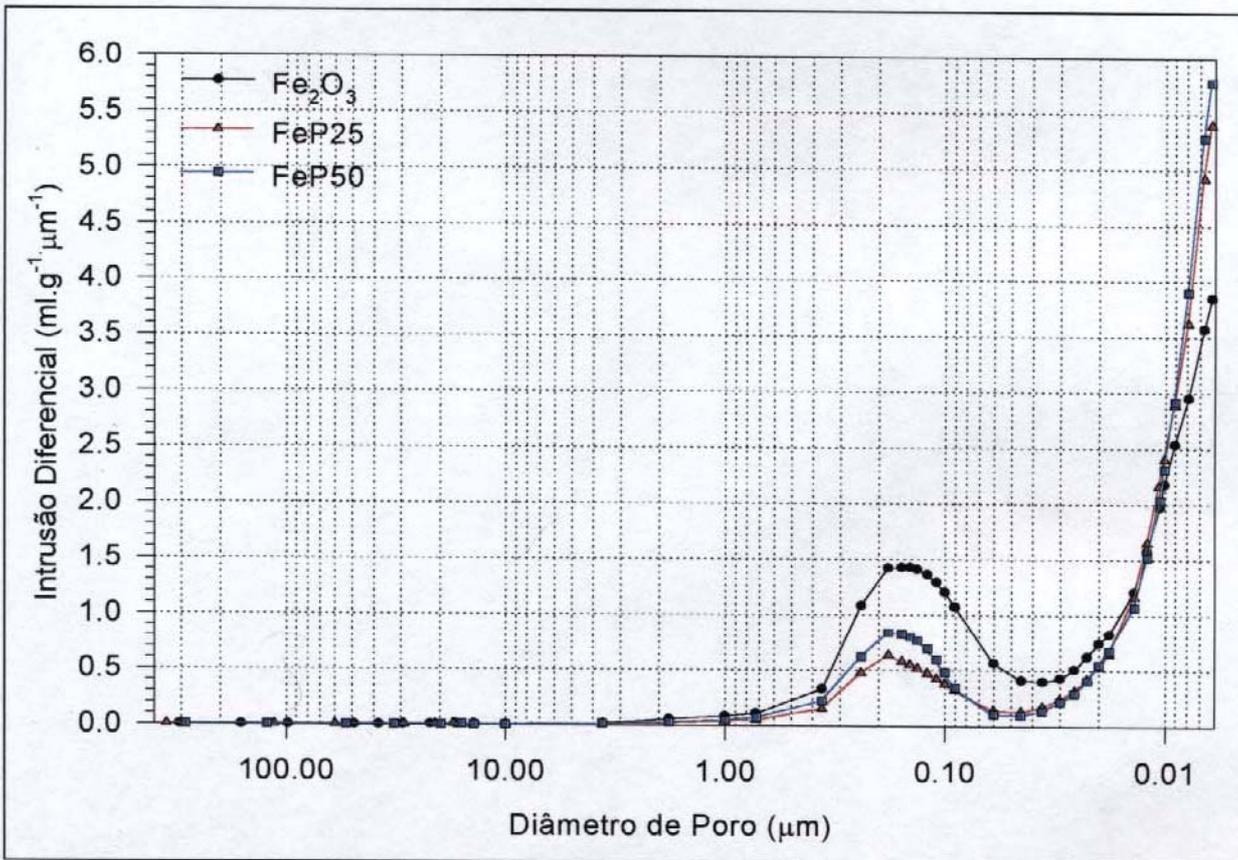


Figura 4.7. Curvas de Intrusão Diferencial vs Diâmetro de Poro obtidas para as amostras Fe_2O_3 , FeP25 e FeP50.

Tabela 4.4. Volume de intrusão no espaço entre as partículas e nos poros das partículas (valores absolutos e percentuais).

Amostra	Volume de Intrusão, ml.g ⁻¹ (%)		
	Espaço Interpartículas	Espaço Intrapartículas	Total
Fe ₂ O ₃	0,763 (90,7)	0,079 (9,3)	0,842 (100)
FeP25	0,429 (90,6)	0,044 (9,4)	0,473 (100)
FeP50	0,500 (92,0)	0,044 (8,0)	0,544 (100)
FeP25/270	0,292 (67,3)	0,142 (32,7)	0,434 (100)
FeP25/300	0,352 (70,7)	0,146 (29,3)	0,497 (100)
TiO ₂	0,825 (91,0)	0,081 (9,0)	0,906 (100)
TiP50	0,461 (87,4)	0,067 (12,6)	0,528 (100)
CaCO ₃	1,289 (87,3)	0,187 (12,7)	1,477 (100)
CaP50	0,848 (84,8)	0,152 (15,2)	1,000 (100)

A Tabela 4.4. mostra que, em todas as amostras, o volume de intrusão correspondente ao espaço entre as partículas é significativamente maior do que o volume de intrusão nos poros das partículas. Nota-se também que não há uma grande variação nesta relação quando da incorporação do polímero para obtenção dos compósitos, mostrando que o PDMS ocupa em iguais proporções o espaço entre as partículas e os poros das partículas.

No caso das amostras obtidas a partir do corpos de prova, vemos novamente diferenças significativas em relação a FeP25. O volume de intrusão nos poros das partículas aumenta bastante, mostrando que no processo de aquecimento há uma saída do polímero do interior dos poros, com possível migração para a região entre as partículas e/ou formação de micro e mesoporos através da sua decomposição.

Nos pós compósitos, a incorporação do polímero leva a uma diminuição do volume total de intrusão, através da ocupação dos espaços vazios entre as partículas, bem como dos poros das partículas.

No caso das amostras de pós obtidos por fragmentação dos corpos de prova, não se nota uma diminuição drástica no volume total de intrusão. A análise química (seção 4.2.1) mostra, porém, que há uma diminuição na quantidade total de PDMS nos

corpos de prova, portanto pelo menos parte do PDMS está deixando os poros e a amostra. Dois mecanismos podem ser considerados. No primeiro, temos a saída do polímero diretamente dos poros, decompondo-se em SiO₂, CO₂ e água. Esta saída direta levaria à formação de micro e mesoporos, conforme foi observado. No segundo mecanismo possível, temos a migração do PDMS dos poros para a região entre as partículas, e sua posterior decomposição. Podemos ter, ainda, uma combinação destes dois mecanismos.

4.4. Análise do PDMS Não-Incorporado aos Pós Compósitos

Como vimos anteriormente, o teor de PDMS presente nos compósitos preparados com Fe₂O₃ é praticamente o mesmo, independente da quantidade inicial de polímero utilizada. Porém, os dados de porosimetria indicam que há diferenças nas camadas poliméricas dos compósitos FeP25 e FeP50. Para obtermos mais informações acerca destas diferenças, foram realizadas medidas de cromatografia de permeação em gel (GPC), nos resíduos de extração obtidos após a preparação dos pós compósitos. Devemos recordar que o primeiro passo na obtenção dos compósitos é a preparação de uma solução do polímero em clorofórmio e sua adição ao óxido, com agitação por 24 horas para que haja, inicialmente, uma adsorção do polímero sobre a superfície das partículas inorgânicas. Assim, na preparação de FeP50 há uma quantidade duas vezes maior de polímero em contato com as partículas do que na preparação de FeP25.

Para analisarmos as diferenças de comportamento da solução polimérica na etapa de adsorção, procedemos da seguinte forma: após a etapa de aquecimento para formação dos compósitos preparados com Fe₂O₃ é feita uma extração com clorofórmio para retirar-se o excesso de PDMS presente. Este líquido de extração foi recolhido, filtrado para eliminarmos partículas de compósito, e o clorofórmio foi evaporado. Restou, portanto, o PDMS que não foi incorporado à fase inorgânica. Cromatogramas de HPLC foram obtidos destes resíduos, e as distribuições de massas moleculares estão apresentadas nas Figuras 4.9 e 4.10. Foi também obtido um cromatograma do PDMS 1000 cSt utilizado, para efeito de comparação (Figura 4.8).

Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 4.5.

O Índice de polidispersão, I_p , é obtido pela razão M_w/M_n , onde M_w e M_n são a massa molecular média em massa e a massa molecular média em número, respectivamente [76].

Tabela 4.5. Índice de polidispersão e massa molecular média em massa de PDMS 1000 cSt e dos resíduos obtidos na preparação de FeP25 e FeP50.

Amostra	I_p	M_w
PDMS 1000 cSt	1,9	34200
Resíduo de FeP25	16,4	52500
Resíduo de FeP50	17,3	180000

No cromatograma de PDMS 1000 cSt (Figura 4.8) observa-se uma curva centrada em $M_w = 31000$, com uma distribuição de massas moleculares entre 200000 e 2000. Temos, portanto, uma mistura de polímeros de diferentes tamanhos de cadeia (e, conseqüentemente, diferentes viscosidades), de modo que a viscosidade final da mistura seja de 1000 cSt.

O resíduo de preparação do compósito FeP25 (Figura 4.9) mostra 4 picos, associados a diferentes massas moleculares: 70000, 35000, 6300 e 1100.

No cromatograma obtido do resíduo de preparação de FeP50 (Figura 4.10), observa-se dois picos intensos, correspondendo a frações de massas moleculares 100000 e 40000, e dois ombros de menor intensidade, associados a massas moleculares 1600000 e 1200.

As diferenças de distribuições de massas moleculares em relação ao polímero puro são refletidas nos índices de polidispersão (Tabela 4.5), significativamente maiores nos resíduos dos compósitos.

O aparecimento de frações com massas moleculares maiores e menores do que os apresentados pelo PDMS 1000 cSt se deve às reações que ocorrem durante o processo de aquecimento, como vimos na Introdução. Por um lado, formam-se cadeias mais longas através da ruptura e recombinação de cadeias menores, e por outro lado, a cisão das cadeias leva à formação de oligômeros de baixa massa molecular, que podem ou não se recombinar. Nos dois casos estudados, porém, grande parte das

cadeias que não são incorporadas à superfície inorgânica irão se recombinar para formar cadeias maiores, causando um aumento no valor de M_w . Este efeito é mais pronunciado no resíduo de FeP50, que apresenta $M_w=180000$

Em sistemas polidispersos, a adsorvidade aumenta com o tamanho das cadeias, de modo que cadeias maiores são adsorvidas preferencialmente em detrimento de cadeias menores [77]. Os valores obtidos para os teores de PDMS nos compósitos (seção 4.2.1) mostram que o máximo teor de polímero incorporado já é obtido quando se usa uma proporção inicial PDMS/óxido = 25%. Assim, na preparação de FeP50 há uma maior disponibilidade de polímero e, por conseqüência, uma maior quantidade de cadeias de massa molecular mais alta e também mais baixa. As cadeias que não se ligam à superfície irão se recombinar durante o aquecimento para obtenção do compósito, formando cadeias ainda maiores, ou cadeias ramificadas através da reticulação, e nem todas irão se ligar à superfície inorgânica.

Por outro lado, na preparação de FeP25 há uma menor quantidade de polímero disponível e, conseqüentemente, há uma quantidade menor de cadeias grandes que não são adsorvidas na superfície. Estas cadeias também irão se reticular para formar frações de maior P.M., porém em menor quantidade do que na preparação de FeP50. Assim, quando analisamos a fração não incorporada através da GPC, observamos um aumento de M_w em relação ao PDMS 1000 cSt, porém não tão acentuado como quando na preparação de FeP50.

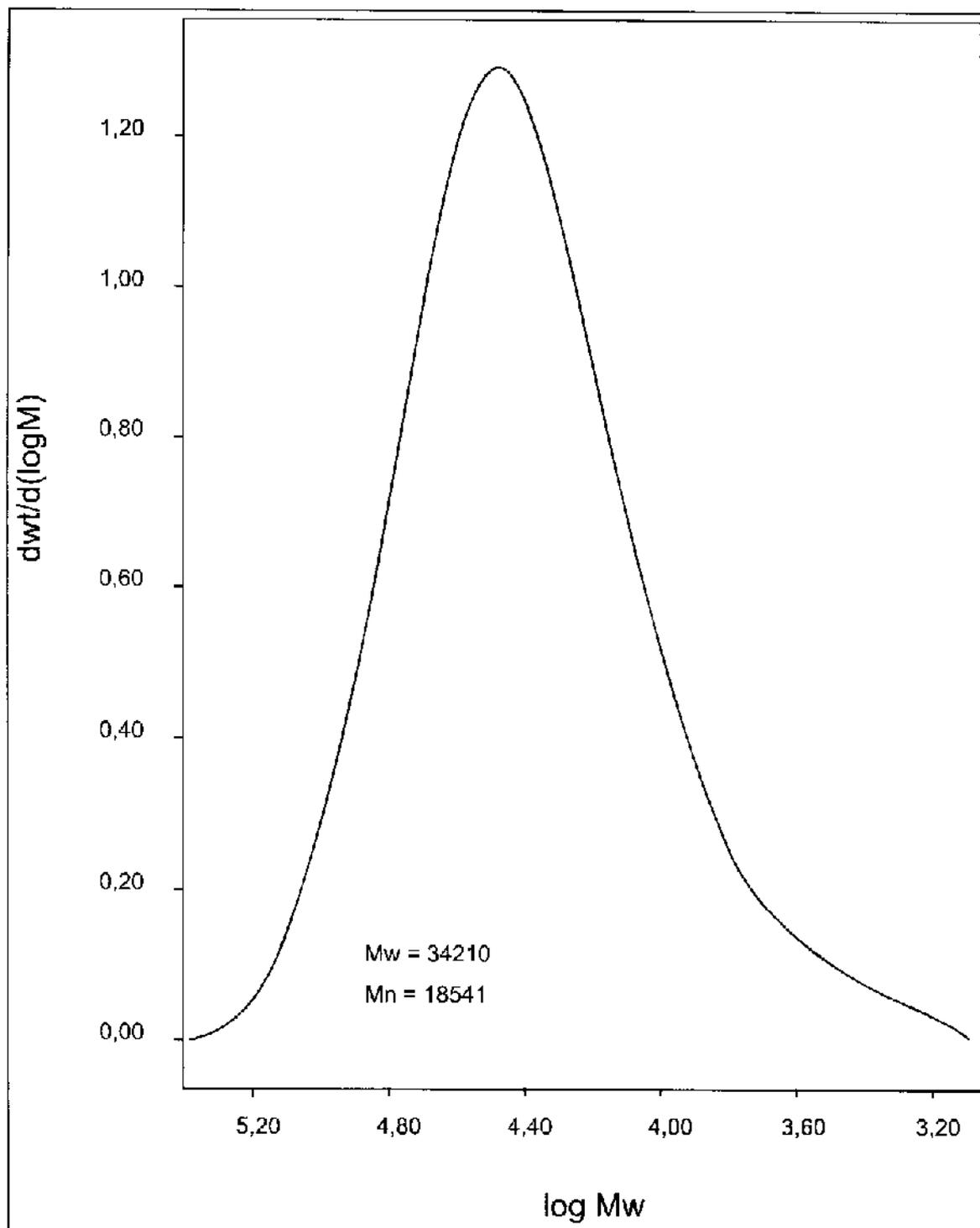


Figura 4.8. Distribuição de massas moleculares obtida para PDMS 1000 cSt

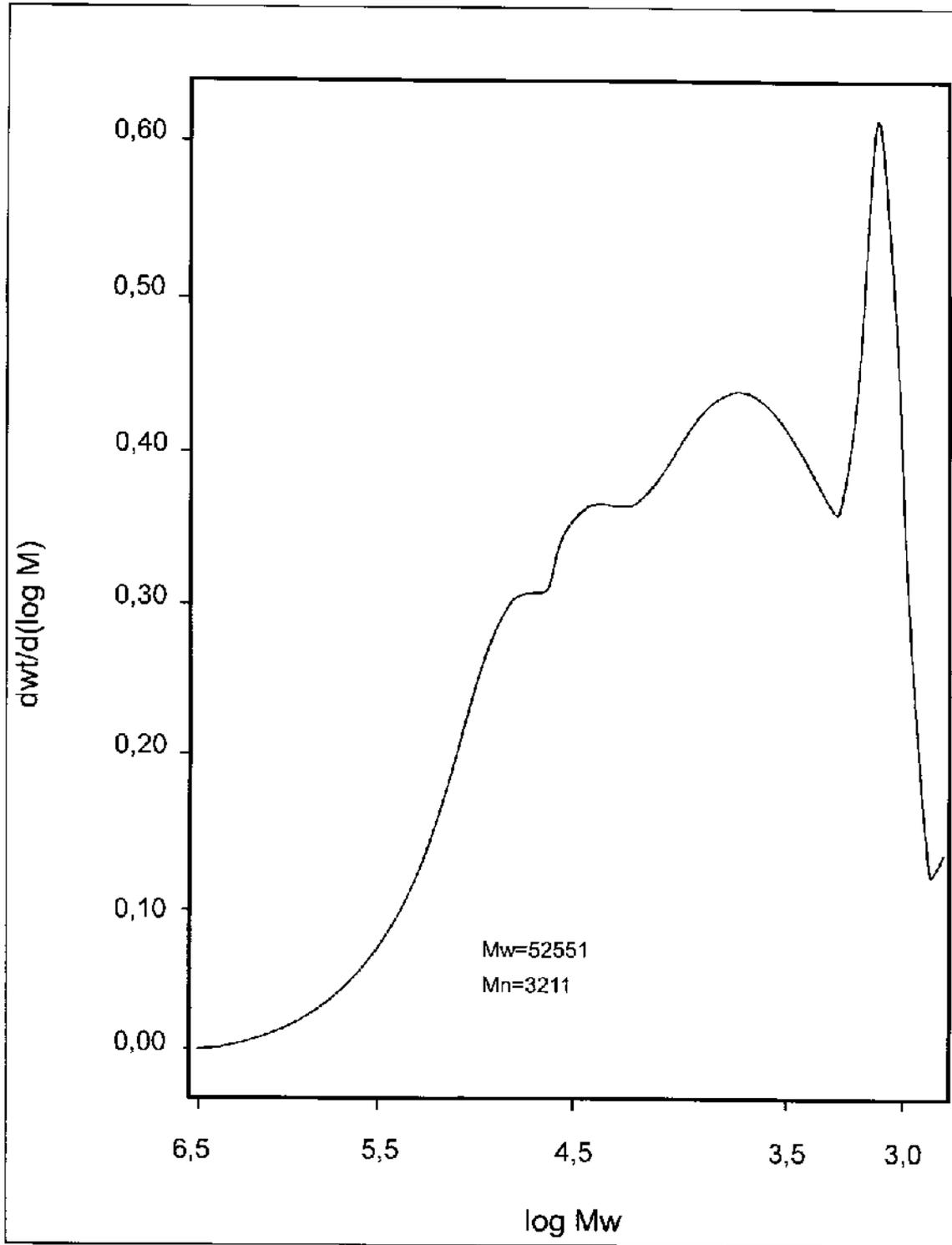


Figura 4.9. Distribuição de massas moleculares obtida para o PDMS extraído após a preparação de FeP25.

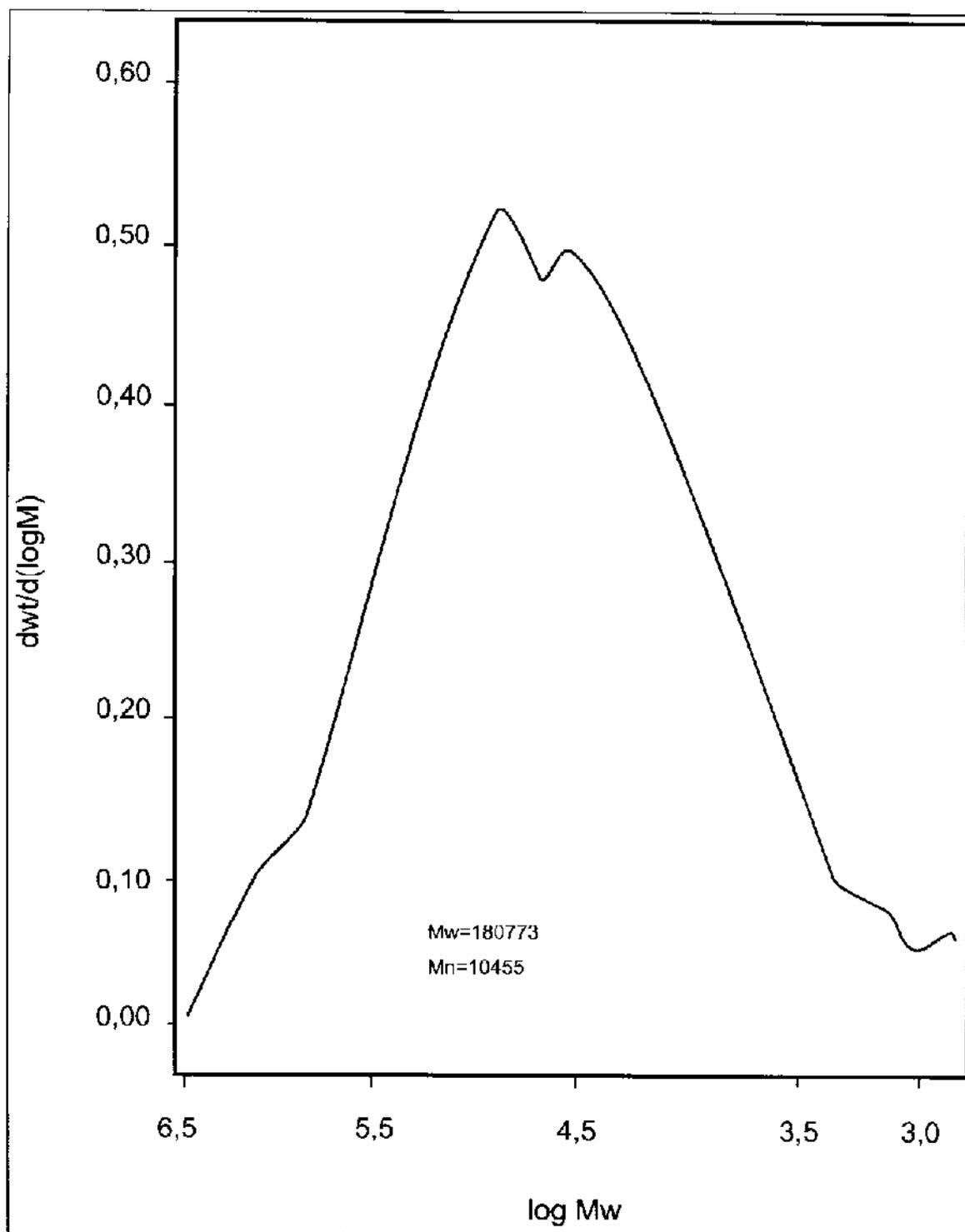


Figura 4.10. Distribuição de massas moleculares obtida para o PDMS extraído após a preparação de FeP50.

4.5. Espectroscopia no Infravermelho.

Espectros no infravermelho foram obtidos para PDMS puro, Fe_2O_3 e FeP25. Os espectros estão apresentados na Figura 4.11. As atribuições das bandas observadas estão na Tabela 4.6.

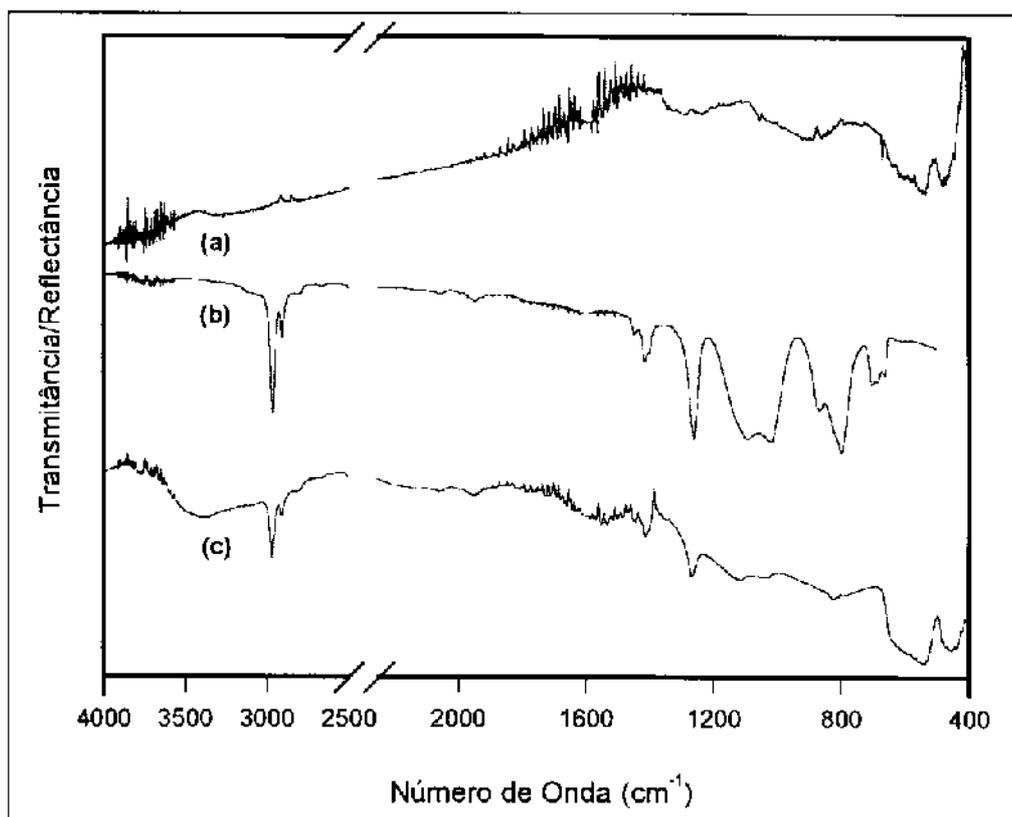


Figura 4.11. Espectros no Infravermelho: (a) Fe_2O_3 , reflectância; (b) PDMS 1000 cSt, transmitância; (c) FeP25, reflectância.

Podemos observar, no compósito, a presença de bandas que podem ser associadas a modos de vibração do PDMS, notadamente as bandas de estiramento C-H (2960 e 2910 cm^{-1}) e de estiramento Si-C (1260 cm^{-1}). Além deste modos, temos a presença da banda de estiramento O-H ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$), oriundas das hidroxilas presentes na superfície do óxido. Podemos notar que esta banda é mais intensa no pó compósito do que no óxido. Isto se deve provavelmente à adsorção no óxido de uma parte da água resultante da decomposição do polímero. Uma outra possibilidade é a formação de grupos Si-OH, também na decomposição do polímero. A presença de água é confirmada pela banda de deformação angular H-O-H fraca, a 1640 cm^{-1} , no

espectro de FeP25. No óxido esta banda também está presente, o que mostra que há água adsorvida mesmo antes da incorporação do polímero. Isto pode ser considerado normal, uma vez que o óxido não foi submetido a nenhum processo de secagem antes da reação com o PDMS.

Tabela 4.6. Atribuições das bandas observadas nos espectros no infravermelho.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição [78-81]
3370	ν (O-H)
2960	ν (C-H) _{ass.}
2910	ν (C-H) _{sim.}
1640	δ (H-O-H)
1410	δ (CH ₃) _{ass.}
1260	ν Si-C
1100 a 1030	ν (Si-O)
820	ρ (CH ₃) _{ass.}
400 - 500	ν (Fe-O)

A região correspondente aos modos de estiramento Si-O ($1100 - 1030 \text{ cm}^{-1}$) também apresenta alterações, quando comparamos os espectros do PDMS de FeP25. Há uma diminuição na intensidade das bandas, que também se tornam menos definidas. Isto é um reflexo das modificações que ocorrem no polímero durante e após o processo de ligação à superfície inorgânica. Estas modificações podem ser explicadas pela formação de novas ligações siloxano, com alteração na funcionalidade do átomo de silício. No PDMS, temos apenas átomos de silício ligados a dois átomos de oxigênio, ao passo que, no compósito, temos também silício ligado a três ou quatro átomos de oxigênio. Em suma, há uma modificação no ambiente químico ao redor dos átomos de silício, que pode ser percebida por técnicas que observam a ordem a curta distância, como a espectroscopia no infravermelho, e a ressonância magnética nuclear, que será discutida a seguir.

4.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

4.6.1. ^{13}C RMN

O espectro de ^{13}C RMN do pó compósito TiP50 pode ser visto na Figura 4.12. O espectro apresenta apenas um pico, com um deslocamento químico de 1.2 ppm em relação ao padrão (TMS = tetrametilsilano), correspondente aos grupos CH_3 da cadeia polimérica. Este pequeno deslocamento em relação ao padrão pode ser atribuído ao efeito de desblindagem dos átomos de oxigênio da cadeia. Observa-se também um pequeno ombro centrado em -2.1 ppm, que não existe no espectro do PDMS puro (não mostrado). Uma possível explicação para a presença deste ombro seria o fato de haver grupos metila ligados a átomos de silício diretamente ligados à superfície inorgânica. Neste caso, os átomos de oxigênio da superfície do óxido contribuiriam na desblindagem do núcleo de carbono, fazendo com que a ressonância ocorresse em campo ligeiramente mais baixo. Nas condições experimentais não foi observado nenhum pico que pudesse ser atribuído à presença de átomos de carbono formando pontes, ou seja, participando da ligação entre as cadeias e a superfície inorgânica através de espécies C-O-Ti ou C-O-Si. Estes picos seriam esperados em campo mais baixo (ca. 18 ppm) [82]. O espectro revela também a ausência de grupos metilênicos do tipo O- CH_2 - e Si- CH_2 , cujos deslocamentos químicos esperados são 66 ppm e 12 a 14 ppm, respectivamente [83].

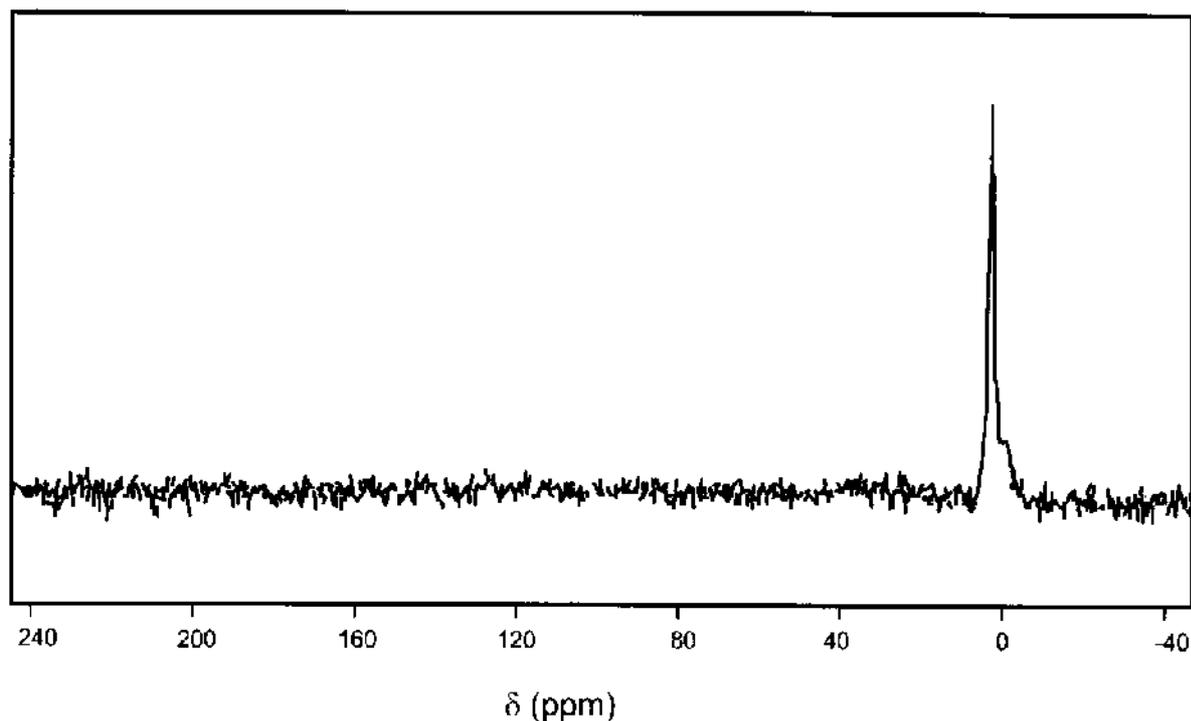


Figura 4.12. Espectro ^{13}C CPMAS-NMR do composto TIP50.

4.6.2. ^{29}Si RMN

O espectro de ^{29}Si , apresenta uma maior quantidade de informações em relação ao observado para o carbono 13 e pode ser visto na Figura 4.13.

Na Tabela 4.7 temos um resumo da funcionalidade do átomo de silício, a estrutura associada a cada funcionalidade, e os valores típicos de deslocamento químico esperados para cada espécie. Nesta tabela é usada a notação MDTQ, onde as letras M, D, T, e Q representam unidades monofuncionais, difuncionais, trifuncionais e tetrafuncionais, respectivamente [84]. Um esquema dos símbolos utilizados e suas representações pode ser visto na figura 4.14.

Tabela 4.7. Funcionalidade espectral, estrutura, deslocamento químico típico de ^{29}Si [85-90] e deslocamentos químicos obtidos para o compósito TiP50.

Funcionalidade Química (espectral)	Espécie	Deslocamento químico Típico (ppm) ^a	Picos em TiP50 (ppm) ^a
N	$-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	3	-
M	$-\text{O}_{0.5}\text{SiMe}_3$	8	-
D	$[(-\text{O}_{0.5})_2\text{SiMe}_2]_n$ cíclicos (n= 3-5)	-8 a -21	-10.4; -12.4; -16.6
D	$[(-\text{O}_{0.5})_2\text{SiMe}_2]_n$ (PDMS) (n grande)	-21 a -23	-21.6
-	Si em Si-O-Ti	-23.5 e -24.2 [64-65]	-24.3
T	$(-\text{O}_{0.5})_3\text{SiMe}$	-56 a -66	-58.0; -66.6
Q	$(-\text{O}_{0.5})_4\text{Si}$	-99 a -110	-109

^a Em relação a TMS

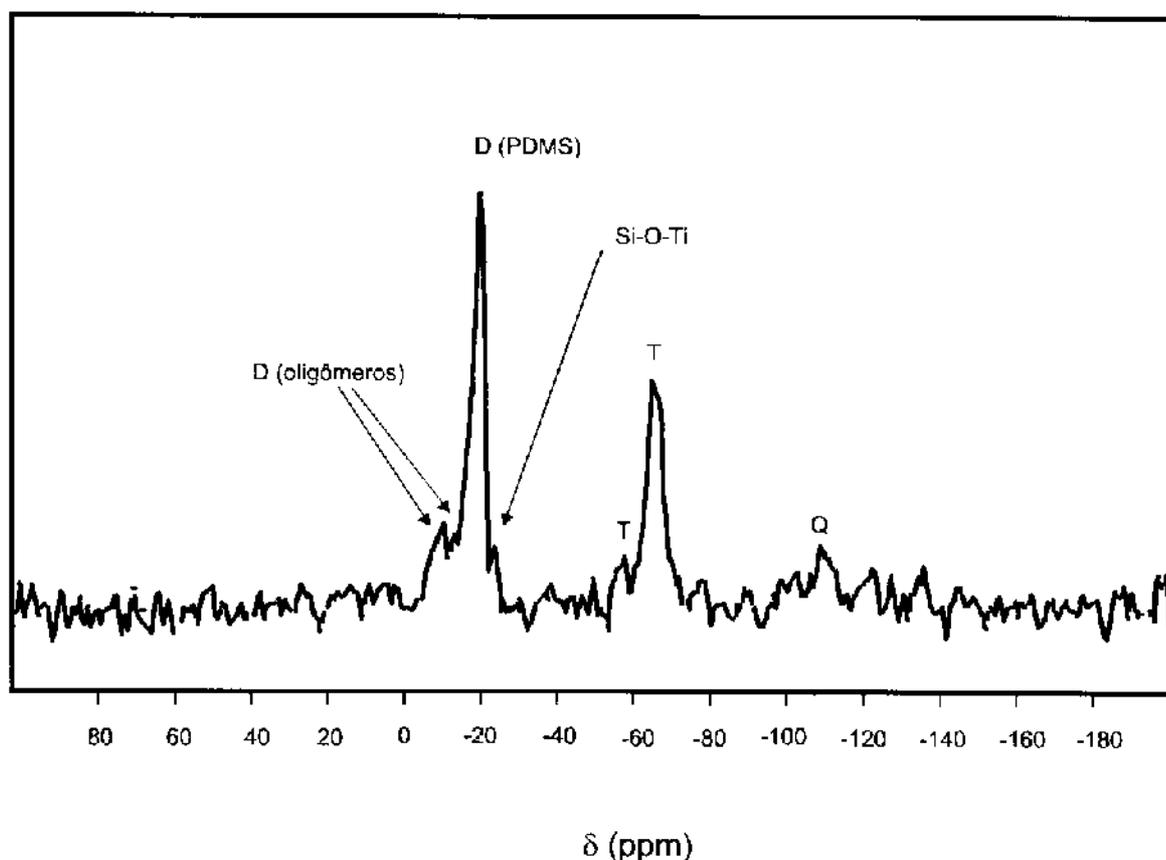


Figura 4.13. Espectro ^{29}Si CPMAS-NMR do compósito TiP50.

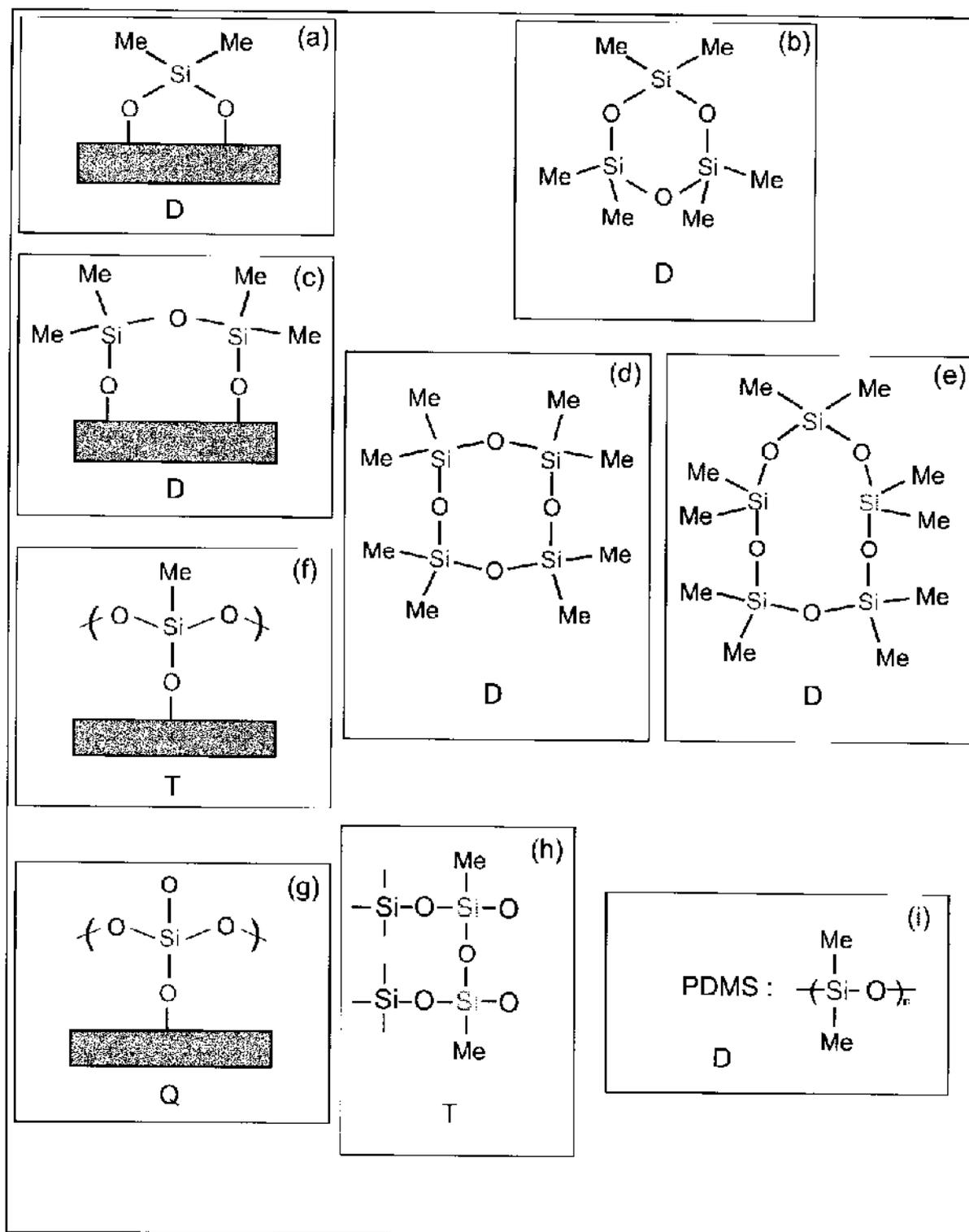


Figura 4.14. Esquema da nomenclatura utilizada para a funcionalidade do silício em polisiloxanos. Os átomos em vermelho apresentam a funcionalidade indicada. Os átomo de oxigênio em azul pertencem à superfície inorgânica. Notar que diferentes formas podem apresentar a mesma funcionalidade.

A diversidade na funcionalidade do silício observada por RMN mostra as transformações pelas quais o polímero passa durante o processo de aquecimento que

leva à formação do compósito. Um espectro de PDMS 1000 cSt [91] mostra somente o pico D em -21.6 ppm, ou seja, temos apenas a cadeia linear do PDMS. Como vimos anteriormente, durante o aquecimento o PDMS passa por uma série de transformações, dando origem, entre outras espécies, a oligômeros cíclicos [21,26], cujos picos podem ser vistos em -10.6 ppm (D_2), -12.4 ppm (D), e -58.0 ppm (T). Durante o aquecimento, estes oligômeros podem também ligar-se à superfície inorgânica, dando origem às espécies representadas em (a) e (c) na Figura 4.14.

Da mesma forma, o aparecimento das formas T e Q indica a presença de pontos de reticulação.

É importante lembrar que, ao contrário do que ocorre em espectros de 1H , a intensidade dos picos em espectros de ^{29}Si não pode ser diretamente relacionada à concentração das espécies. Isto ocorre porque na técnica CP (polarização cruzada), há um aumento variável na intensidade dos picos atribuídos a diferentes funcionalidades dando origem a picos com áreas que não correspondem à proporção real das diferentes funcionalidades [88-89]. Assim, no espectro da Figura 4.13, as intensidades e as áreas dos picos não refletem necessariamente a relação entre as quantidades das espécies presentes.

Um outro objetivo que buscamos na interpretação do espectro de ^{29}Si é a confirmação da presença da ligação Si-O-Ti. Segundo Babonneau e colaboradores [64, 65], compostos híbridos entre PDMS e TiO_2 que possuem ligações do tipo Si-O-Ti apresentam picos em -23.5 e -24.4 ppm. Os autores ressaltam, porém, que a ausência de compostos-modelo na literatura dificulta a atribuição de picos às ligações do tipo Si-O-M. Há duas diferenças básicas entre nossos materiais e aqueles preparados por Babonneau; primeiro, os híbridos de Babonneau são obtidos através de uma rota diferente, envolvendo o processo sol-gel. Segundo, nestes híbridos obtidos via processo sol-gel, o teor de PDMS é muito maior do que o observado em nossos compósitos, de maneira que os sinais de RMN naqueles são muito mais intensos do que nestes.

Um outro fator complicador no nosso caso é a presença do pico intenso a -21.5 ppm, correspondente às unidades D da cadeia polimérica, e que pode encobrir um eventual pico pouco intenso que apareça por volta de -23 a -24 ppm.

Porém, uma observação mais cuidadosa do espectro revela a presença de um ombro centrado em -24.3 ppm, que pode em princípio ser atribuído à ligação Si-O-Ti.

De qualquer forma, nota-se que a decomposição do PDMS quando do aquecimento leva ao aparecimento de novas formas do polímero, no que diz respeito à funcionalidade dos átomos de silício. O pico predominante continua sendo o referente às unidades D₂" da cadeia principal do polímero em -21.5 ppm. O aparecimento dos picos em -10.6, e -12.4 ppm é devido à formação de oligômeros cíclicos que podem permanecer livres (Fig. 4.14 b) ou prenderem-se à superfície inorgânica (Fig. 4.14 a). A formação de unidade com funcionalidade T é confirmada através dos picos em -58.0 e -66.5 ppm. Estes representam as ligações com a superfície inorgânica através da perda de um grupo metila (Fig. 4.14 f), e aos pontos de reticulação, onde um átomo de silício perde um grupo metila para se ligar a uma outra cadeia polimérica (Fig. 4.14 h). A presença de silício Q é revelada pelo pico pouco intenso em -109.0 ppm, e este se deve provavelmente aos pontos de reticulação em que o átomo de silício, perde suas duas metilas, ligando-se a duas outras cadeias poliméricas. Uma outra possibilidade seria a formação de silício Q com uma ligação à superfície inorgânica e outra a uma cadeia polimérica (Fig. 4.14 g). O deslocamento químico esperado para esta espécie é de -101 ppm em relação ao padrão TMS. [85]. O espectro obtido apresenta um pico muito pouco intenso em -102.2 ppm, e seria tentador atribuí-lo a esta forma Q, porém sua intensidade está bastante próxima do nível de ruído (relação sinal/ruído próxima de 1), de forma que seria inseguro afirmar com certeza que se trata de um pico.

4.6.3. ¹H RMN

4.6.3.1. Determinação de T₁

A medida de T₁ através da técnica de "inversion recovery" requer que a seqüência de pulsos 180°-τ-90° seja repetida para diferentes valores de τ. No nosso caso, foram usados 23 valores de τ. Portanto, para cada temperatura foram realizadas 23 medidas, ou seja, a obtenção de 23 FIDs diferentes para que se pudesse acompanhar o decaimento da intensidade inicial de cada FID. Os valores de τ utilizados aumentam exponencialmente, pois observa-se que geralmente o decaimento da amplitude inicial do FID segue uma regra exponencial.

Os valores usados foram (em segundos): 0,00100; 0,001468; 0,002154; 0,003162; 0,004624; 0,006813; 0,010000; 0,014680; 0,021540; 0,031620; 0,046240; 0,068130; 0,100000; 0,146800; 0,215400; 0,316200; 0,462400; 0,681300; 1,000000; 1,468000; 2,154000; 3,162000 e 4,624000.

Uma determinação de T_1 pela técnica de *inversion recovery* consiste, portanto, da observação da amplitude inicial do FID resultante em função de τ . À medida que τ aumenta, há mais tempo para que ocorra a relaxação, de forma que, a um determinado valor de τ , a magnetização medida (a amplitude inicial do FID) é igual a zero. Isto ocorre quando $\tau=T_1$. É mais prático, porém, determinar-se vários valores da amplitude inicial do FID e ajustá-los a um modelo. Uma determinação de T_1 pode ser vista na Figura 4.15.

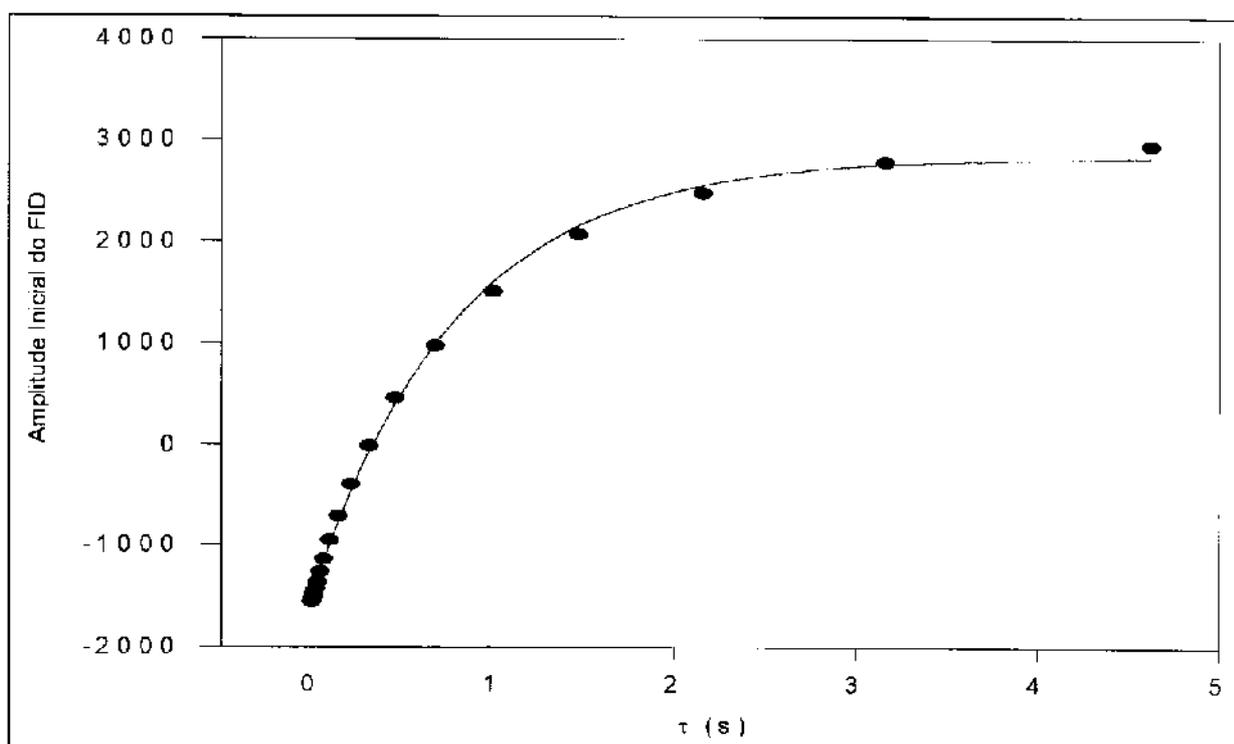


Figura 4.15. Determinação de T_1 em TiP50. A linha vermelha corresponde a uma exponencial simples, que melhor se ajusta aos pontos experimentais

Uma vez obtidos os valores das amplitudes iniciais para cada valor de τ numa dada temperatura, a determinação de T_1 para aquela temperatura consiste do ajuste dos pontos a uma equação. Uma observação do gráfico acima mostra que a amplitude inicial do FID, que representa a magnetização na direção z , cresce de maneira

exponencial com τ , de modo que os pontos obtidos foram ajustados a uma exponencial da forma:

$$I=A.\exp(-\tau/T1)+C$$

onde A e C são constantes, e I é o valor previsto para a amplitude inicial do FID.

Há uma correlação muito boa entre o modelo proposto e os dados experimentais (coeficientes de correlação da ordem de 0,999). Seguindo-se então o mesmo procedimento para as outra temperaturas estudadas, obtém-se um valor de T_1 para cada temperatura.

Foram realizadas determinações de T_1 no intervalo entre 200 e 350 K para os compósitos TiP50 e CaP50, e entre 300 e 350 K para o PDMS puro, e os resultados se encontram na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Resultados de T_1 obtidos para as amostras estudadas.

Temperatura (K)	T_1 TiP50 (s)	T_1 CaP50 (s)	T_1 PDMS (s)
200	0,344±0,005	0,29±0,02	---
210	0,390±0,004	0,32±0,02	----
220	0,410±0,002	0,36±0,02	----
230	0,411±0,009	0,381±0,008	----
240	0,501±0,001	0,435±0,007	----
250	0,54±0,04	0,481±0,004	----
260	0,647±0,003	0,535±0,008	----
270	*	0,59±0,01	----
280	0,819±0,007	0,63±0,02	----
290	*	0,70±0,02	----
300	1,006±0,009	0,74±0,02	1,73±0,08
310	1,05±0,04	0,78±0,03	1,74±0,08
320	1,14±0,02	*	1,76±0,08
330	1,19±0,04	0,88±0,01	1,77±0,08
340	1,26±0,03	0,95±0,03	1,79±0,08
350	1,44±0,06	*	1,80±0,08

* Não foi possível obter estes valores devido a grandes flutuações de campo, originando números não-confiáveis. Estas flutuações ocorreram provavelmente devido a oscilações na rede elétrica local.

Em todos os casos, foi observado apenas um valor de T_1 , o que indica que ocorre uma rápida difusão de spins, que é capaz de igualar (average out) a relaxação de todos os componentes da amostra [92].

O valor de T_1 é sensível a movimentos que ocorrem em frequências próximas da de ressonância. Em nosso caso, o movimento consiste da reorientação do eixo C_3 dos grupos metila através da rotação de segmentos da cadeia principal que não envolvem muitos átomos da cadeia [93,94]. À temperatura ambiente, a rotação dos grupos metila ao redor da ligação Si-C é muito rápida para que possa contribuir efetivamente para a relaxação spin-rede [93].

Em seu trabalho sobre elastômeros reforçados com sílica precipitada *in situ*, Garrido e colaboradores [95] observaram valores de T_1 da ordem de 1,19 - 1,26 s para amostras de PDMS contendo entre 1,9 e 4,7 % em massa de sílica. Seus valores foram obtidos à temperatura ambiente, podendo ser comparados aos nossos valores obtidos a 300 K. Os valores mais baixos observados em nossos compósitos refletem basicamente duas diferenças em relação aos elastômeros reforçados de Garrido. Em primeiro lugar, no nosso caso a quantidade de material inorgânico é muito maior do que em um elastômero reforçado. Temos então uma quantidade muito maior de cadeias interagindo fortemente com a superfície inorgânica. As cadeias tornam-se assim mais rígidas, com diminuição de T_1 . Em segundo lugar, o processo de aquecimento leva à formação de pontos de reticulação, que também contribuem para o aumento da rigidez das cadeias. Isto se confirma quando observamos que o valor de T_1 observado para o polímero puro é maior do que o observado para os compósitos, e também do que o observado nos elastômeros reforçados.

Os valores mais baixos observados para CaP50 em relação a TiP50 podem ser devidos a um maior grau de reticulação do polímero, dada a maior basicidade do cálcio em relação ao titânio. Como vimos na introdução, a despolimerização das cadeias é catalisada por ácidos e bases, e deve ocorrer em maior extensão no compósito CaP50. Havendo um maior grau de despolimerização, há também a formação de maior número de pontos de reticulação na camada polimérica, com conseqüente diminuição em T_1 .

A transformada de Fourier dos FIDs obtidos fornece o espectro de RMN das amostras. Um exemplo pode ser visto na Figura 4.16.

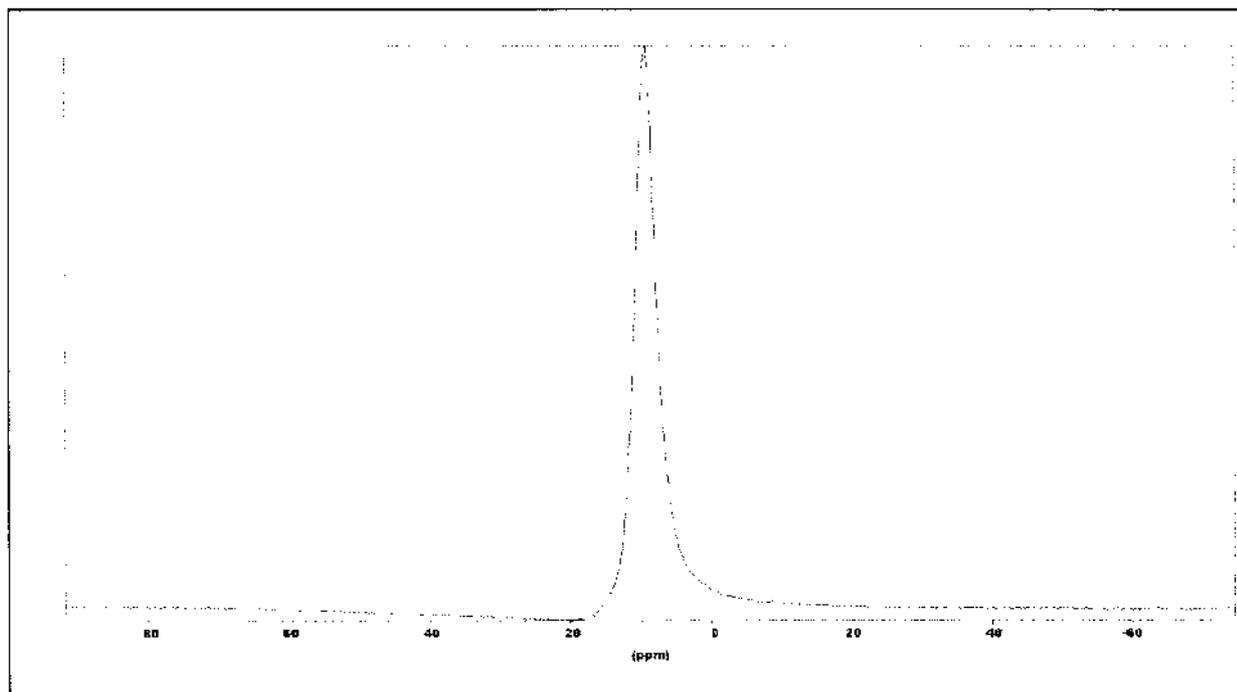


Figura 4.16. Espectro ^1H RMN de CaP50 a 300K.

A forma do espectro nos fornece algumas informações acerca das características dos grupos metila presentes na amostra. A comparação com cálculos teóricos do formato de linha esperado [96] mostra que temos configurações triangulares (os grupos metila) que estão girando ao redor do eixo C_3 paralelo à ligação Si-C, cuja linha sofre alargamento causado pela interação com grupos metila vizinhos.

Isto mostra que, mesmo com as restrições de movimento introduzidas no sistema (ligações à superfície inorgânica e pontos de relaxação), os grupos metila continuam tendo seu movimento de rotação.

A assimetria da linha se deve à falta de correção de fase, tratando-se portanto de um artifício do espectro.

4.6.3.2. Determinação da Energia de Ativação.

Como vimos na Introdução (1.3.1.3) a energia de ativação dos movimentos responsáveis pela relaxação spin-rede pode ser determinada através da medida de T_1 em várias temperaturas.

Usando-se os dados da Tabela 4.8, foram obtidas curvas de $\ln T_1$ vs $1/T$, que podem ser vistas nas Figuras 4.17 a 4.19.

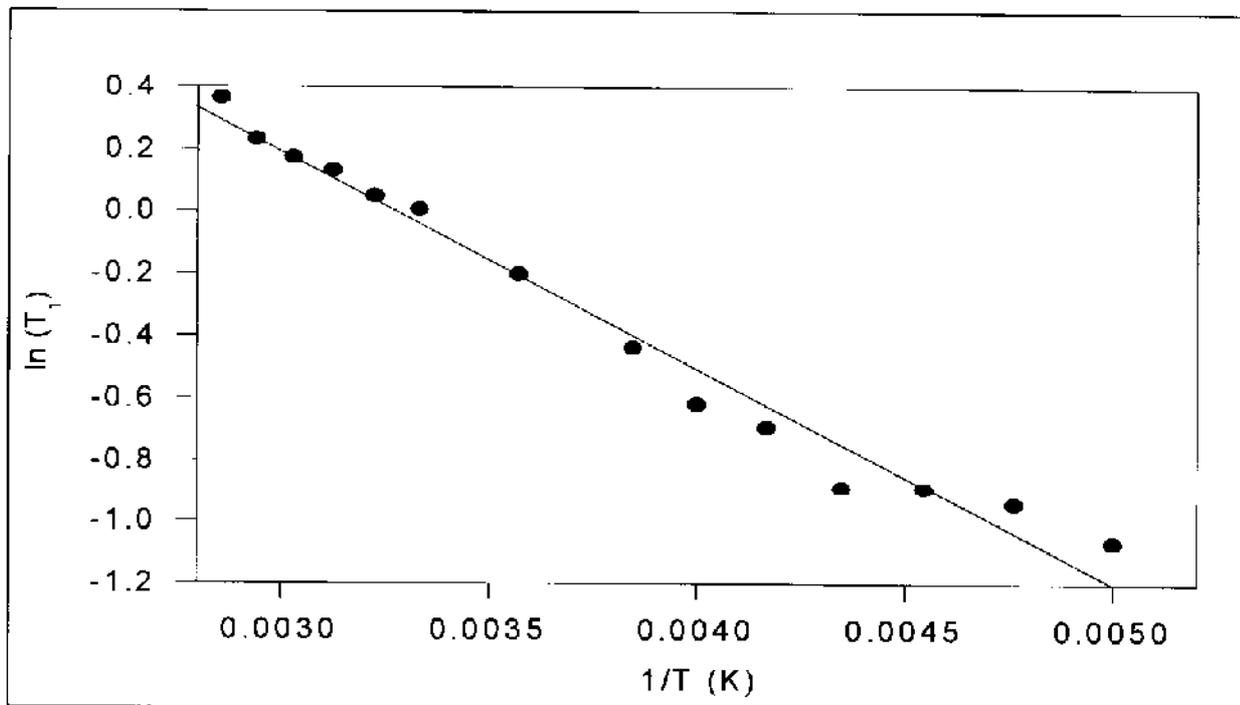


Figura 4.17. Determinação da energia de ativação para a relaxação spin-rede no composto TiP50. A linha vermelha representa a regressão linear.

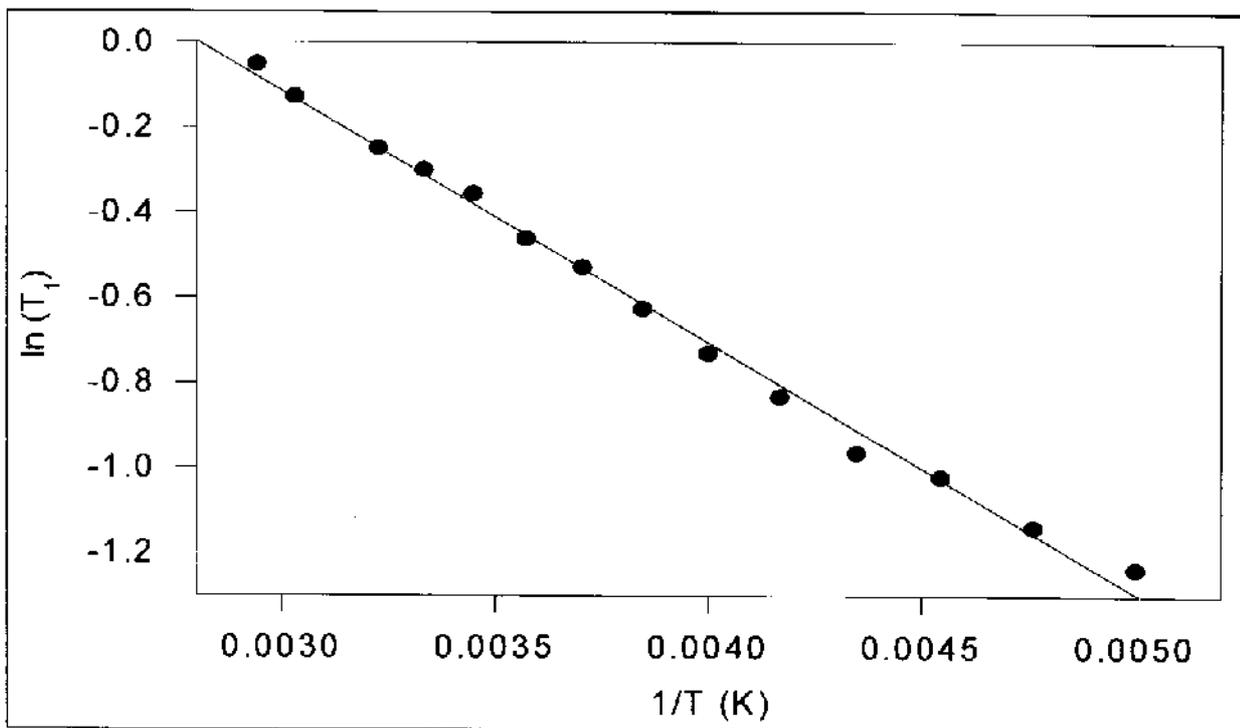


Figura 4.18. Determinação da energia de ativação para a relaxação spin-rede no composto CaP50. A linha vermelha representa a regressão linear.

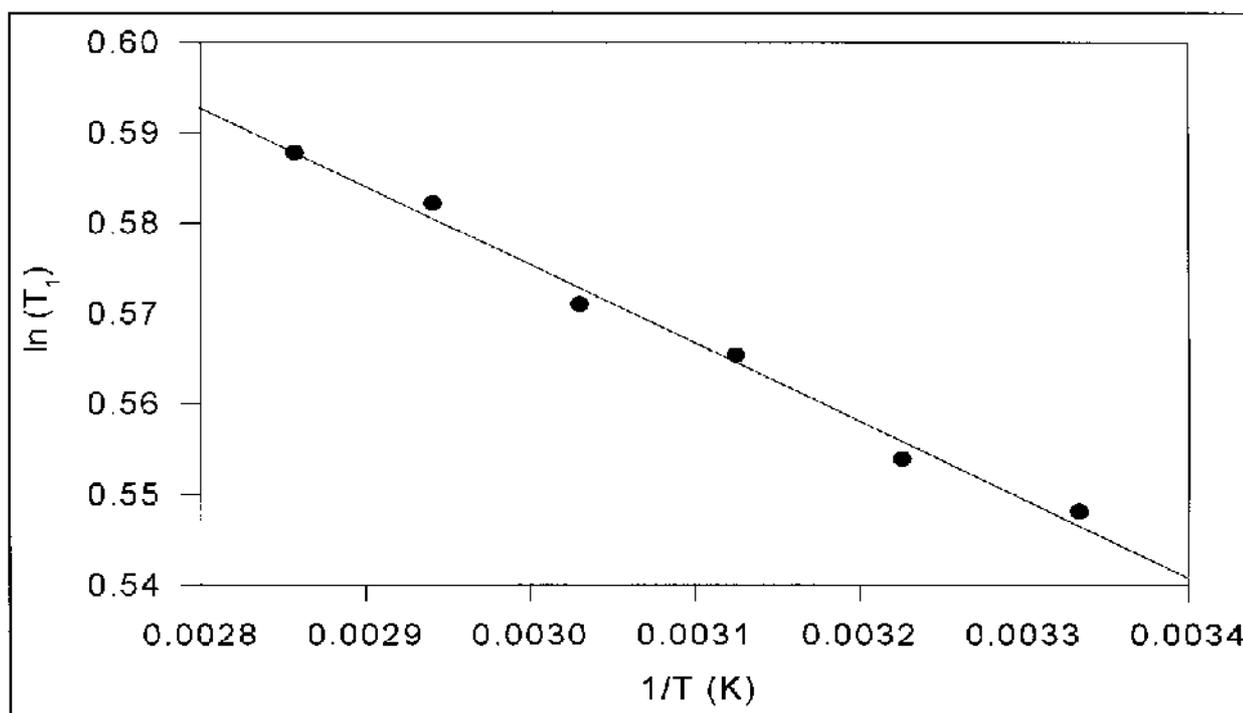


Figura 4.19. Determinação da energia de ativação para a relaxação spin-rede em PDMS 1000 cSt. A linha vermelha representa a regressão linear.

Através dos gráficos acima foram determinadas então as energias de ativação para as interações causadoras da relaxação. Os valores estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Energias de ativação para a relaxação spin-rede determinadas para os compósitos TiP50, CaP50, e para PDMS 1000 cSt.

Amostra	Inclinação ($-E_a/R$)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
TiP50	-697±30	5.8±0.2
CaP50	-590±24	4.9±0.2
PDMS 1000 cSt	-86±4	0.72±0.03

Vemos que os valores para os compósitos são bem maiores do que para o PDMS puro. Isto pode ser atribuído ao fato de que, nos compósitos, o PDMS apresenta uma interação com a superfície sólida, bem como pontos de reticulação, o que torna a cadeia mais rígida, dificultando os movimentos do eixo C₃ dos grupos

metila, bem como de rotação da cadeia em torno das ligações Si-O. Assim, os prótons interagem mais efetivamente com seus grupos vizinhos, já que há uma menor movimentação das cadeias. Pode-se dizer, a grosso modo, que o sistema passa ter um comportamento mais parecido com o de um sólido, onde a troca de energia entre os spins e a rede é mais efetiva devido à rigidez do sistema.

Devemos ainda considerar que kT , onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura, varia entre 1,7 e 2,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ no intervalo de temperaturas deste estudo. Isto significa que, no caso do PDMS puro, os movimentos são "livres", uma vez que a energia de ativação é menor do que kT . Neste nosso caso, o polímero se comporta como um líquido que apresenta tempos de relaxação mais longos.

Uma comparação entre os compósitos mostra um menor valor da energia de ativação em CaP50. Se considerarmos que apenas os movimentos de reorientação das cadeias são responsáveis pela relaxação spin-rede, devemos concluir que, em CaP50, estes movimentos são menos restritos do que em TiP50, pois o tempo de relaxação é menor naquele do que neste. Havendo uma menor restrição, conseqüentemente a energia de ativação do movimento será mais baixa.

Conclui-se, então, que os valores de T_1 são menores nos compósitos devido à presença de segmentos da cadeia que têm seus movimentos restritos por ligações e interações com a matriz sólida. Estas restrições também fazem com que a energia de ativação dos movimentos causadores da relaxação sejam maiores.

4.6.3.3. A Medida de T_2 pela Técnica CPMG

Os valores de T_2 foram obtidos no intervalo de temperatura de 230 - 350 K em amostras de pó recoberto e no PDMS puro, utilizando-se a técnica CPMG.

Na Figura 4.20 vemos uma típica determinação de T_2 pela técnica CPMG. Os pontos graficados correspondem ao topo dos ecos medidos a cada 2τ . O valor de τ utilizado foi de 1×10^{-5} s. Observa-se, portanto, o primeiro eco em 3×10^{-5} s, o segundo em 5×10^{-5} s, e assim por diante.

Nos compósitos os pontos experimentais se ajustam melhor a uma dupla exponencial do que a uma exponencial simples.

Já no caso do PDMS puro, a amplitude dos ecos decai de acordo com uma exponencial simples, como podemos ver na Figura 4.21.

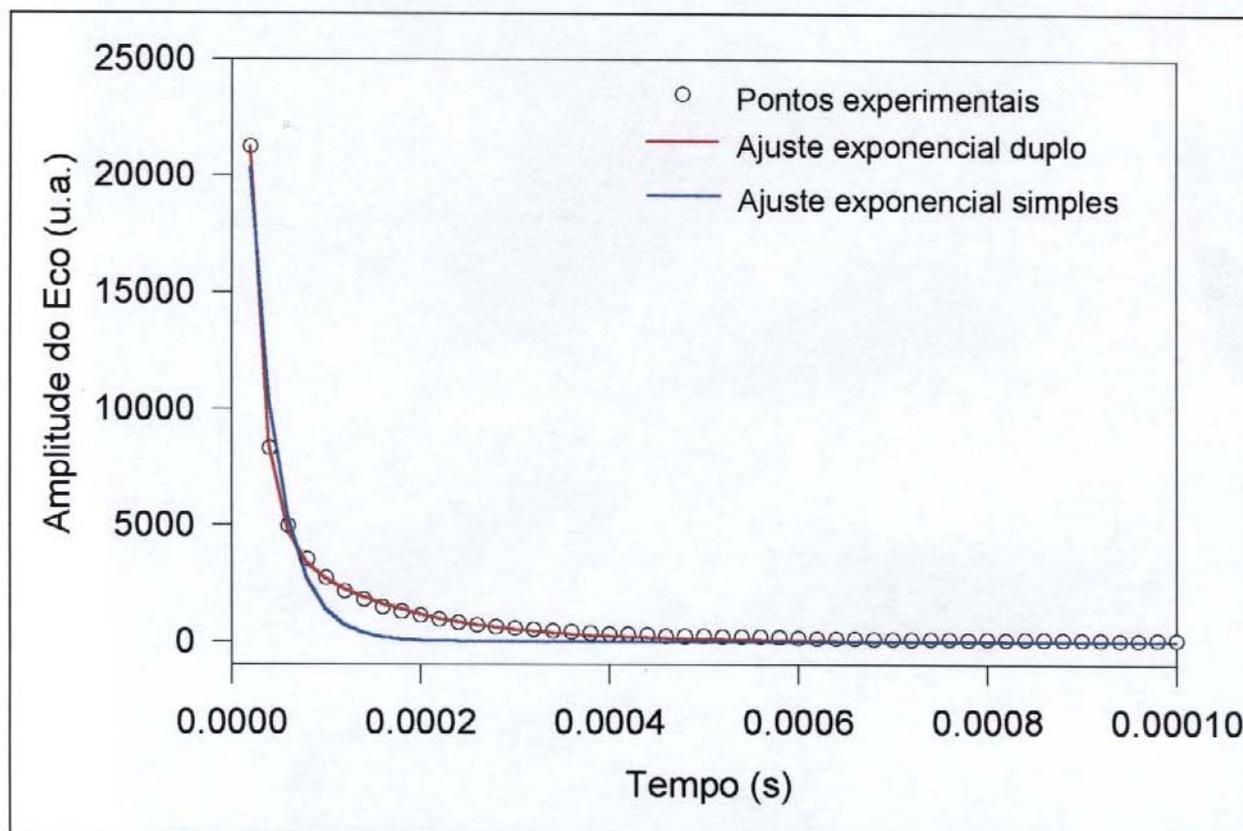


Figura 4.20. Uma comparação entre ajustes para decaimentos exponenciais duplo e simples. Amostra TiP50 a 300 K.

Portanto, os compósitos apresentam um decaimento exponencial duplo, que pode ser ajustado à equação:

$$I = (1-f) \cdot [\exp(-t / T_{2a})] + f \cdot [\exp(-t / T_{2b})]$$

onde f representa a fração com tempo de relaxação mais curto, e T_{2a} e T_{2b} são dois tempos de relaxação. A existência de dois tempos de relaxação revela a presença de domínios distintos nas amostras, do ponto de vista de RMN. Os valores de T_2 obtidos estão na Tabela 4.10, e os valores de f estão na Tabela 4.11.

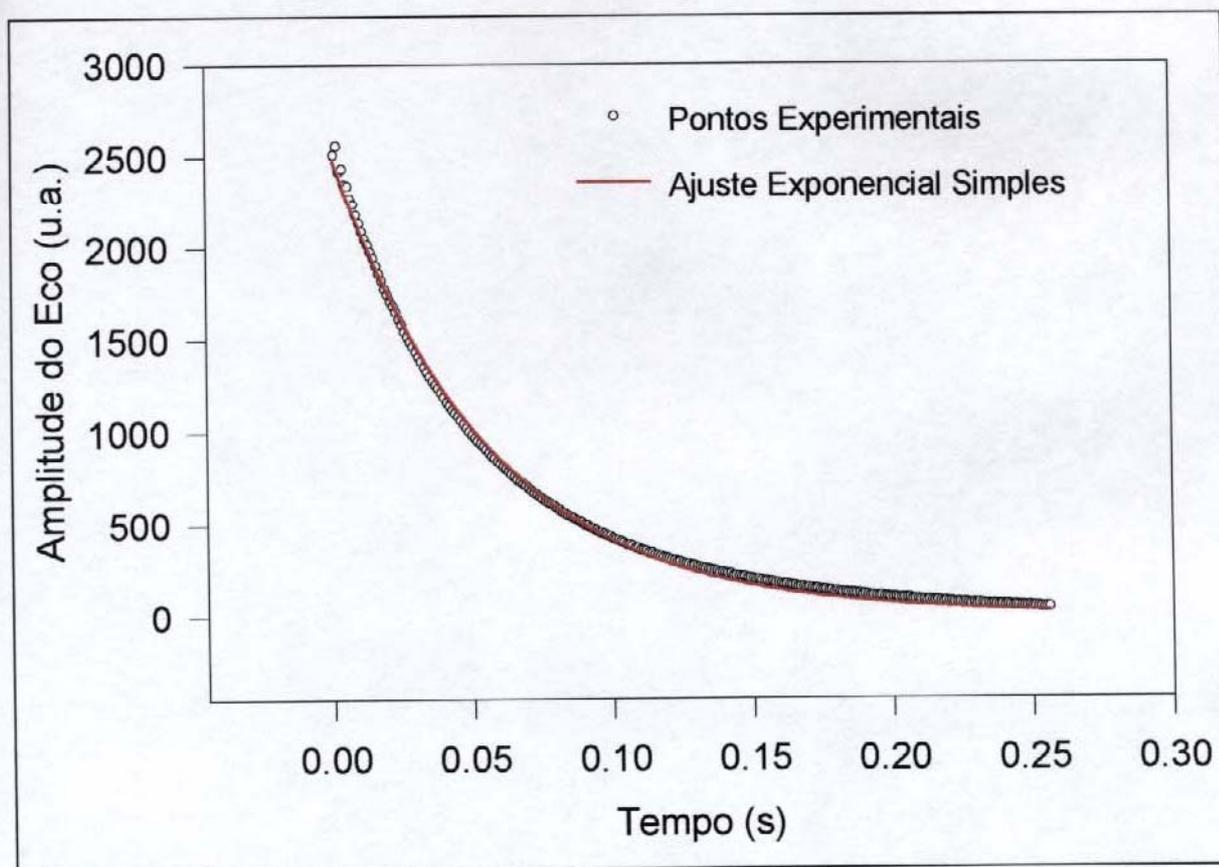


Figura 4.21. Ajuste exponencial simples na determinação de T_2 em PDMS puro a 300 K

Tabela 4.10. Valores de T_2 obtidos para os compósitos TiP50 e CaP50, e para PDMS 1000 cSt.

T (K)	$T_{2a}(x10^2 \text{ s})$ TiP50	$T_{2b}(x10^3 \text{ s})$ TiP50	$T_{2a}(x10^2 \text{ s})$ CaP50	$T_{2b}(x10^3 \text{ s})$ CaP50	$T_2 (x10 \text{ s})$ PDMS
230	0,52±0,06	1,34±0,02	0,8±0,1	2,54±0,05	**
240	0,61±0,09	1,43±0,02	1,10±0,03	4,23±0,01	0,23±0,04
250	0,7±0,1	1,48±0,02	*	*	*
260	0,8±0,2	1,48±0,02	1,09±0,02	2,61±0,05	0,44±0,05
270	0,9±0,1	1,41±0,02	1,02±0,01	2,14±0,03	0,57±0,05
280	1,01±0,02	1,43±0,02	1,12±0,02	2,16±0,04	0,73±0,04
290	1,12±0,02	1,44±0,02	1,19±0,02	2,18±0,04	0,86±0,04)
300	1,24±0,03	1,48±0,02	1,29±0,03	2,24±0,05	1,031±0,004

Tabela 4.10 (cont.). Valores de T_2 obtidos para os compósitos TiP50 e CaP50, e para PDMS 1000 cSt.

T (K)	$T_{2a}(x10^2 \text{ s})$ TiP50	$T_{2b}(x10^3 \text{ s})$ TiP50	$T_{2a}(x10^2 \text{ s})$ CaP50	$T_{2b}(x10^3 \text{ s})$ CaP50	$T_2 (x10 \text{ s})$ PDMS
310	1,37±0,03	1,55±0,02	1,43±0,04	2,27±0,04	1,227±0,005
320	1,53±0,03	1,64±0,02	1,59±0,04	2,31±0,05	1,41±0,001
330	1,62±0,04	1,74±0,02	1,79±0,05	2,39±0,04	1,62±0,002
340	1,65±0,05	1,87±0,03	1,92±0,06	2,38±0,04	1,75±0,002
350	1,72±0,05	1,90±0,03	2,02±0,06	2,35±0,04	1,76±0,003

*Não foi possível obter estes valores devido a grandes flutuações de campo, originando números não-confiáveis. Estas flutuações ocorreram provavelmente devido a oscilações na rede elétrica local.

Tabela 4.11. Fração de massa do polímero com tempo de relaxação mais curto nos compósitos TiP50 e CaP50.

T (K)	f em PDMS/TiO ₂	f em PDMS/CaCO ₃
230	0.819±0.003	0.64±0.01
240	0.864±0.003	0.74±0.01
250	0.887±0.003	0.775±0.008
260	0.905±0.002	0.71±0.06
270	0.910±0.002	0.760±0.004
280	0.911±0.002	0.784±0.005
290	0.912±0.002	0.802±0.005
300	0.914±0.002	0.830±0.005
310	0.917±0.002	0.853±0.005
320	0.922±0.002	0.873±0.004
330	0.926±0.002	0.890±0.003
340	0.925±0.002	0.898±0.003
350	0.915±0.002	0.897±0.003

Abaixo de 230 K, não se observa mais sinal para o PDMS, e, ao retirarmos o tubo do aparelho, observa-se o congelamento do polímero. Medidas de temperatura de fusão em PDMS obtidas através de dados de RMN por Ebengou [52] mostram que a temperatura de fusão do polímero é de 239 K.

Os dados nos permitem concluir que existem dois domínios poliméricos com comportamentos distintos no que diz respeito à relaxação spin-spin. Uma fração majoritária do polímero relaxa mais rapidamente do que o restante.

Percebe-se que mesmo os tempos de relaxação mais longos nos compósitos são mais curtos do que o observado para o PDMS puro.

Em seu trabalho, Garrido e colaboradores [95] observaram, para PDMS reforçado com sílica, duas componentes de T_2 . Os valores, obtidos à temperatura ambiente, foram: de 0,79 a 0,86 ms para a componente mais curta, e de 69 a 221 ms para a componente mais longa. Nossos valores são menores, em ambos os casos, o que indica uma estrutura mais rígida, conforme já havia sido notado através das medidas de T_1 .

A presença de duas componentes de T_2 mostra que há domínios poliméricos distintos nas amostras. Três modelos podem ser propostos para explicar este tipo de comportamento. Estes modelos são discutidos a seguir:

A) O Modelo hierárquico de Brereton

Uma teoria sobre o comportamento da relaxação spin-spin em sistemas poliméricos foi proposta por Brereton [53-55, 97] a partir do conceito de invariância em escala [98] desenvolvido por Cohen-Addad e colaboradores [50-52, 99, 100].

Segundo este modelo, a não-exponencialidade do decaimento dos FIDs (2 ou mais valores para T_2) se deve à presença de restrições aos movimentos das cadeias. Estas restrições são causadas basicamente pelos pontos de reticulação e enovelamento das cadeias polimérica. No modelo, as cadeias poliméricas podem ser representadas através de um sistema no qual diferentes valores de T_2 são associados a segmentos de cadeia com diferentes ordens de grandeza. Os valores maiores de T_2 estão associados a segmentos maiores, representados por vetores \mathbf{R} . Estes vetores são constituídos por subcadeias $\{\mathbf{b}\}$, conforme se observa na Figura 4.22.

bem como λ . Foi utilizado um amplo espectro de valores para cada variável, e um exemplo de uma destas simulações pode ser visto na Figura 4.23. A discordância entre os dados experimentais e a simulação foi evidente em todas as simulações realizadas. Duas são as causas básicas desta discordância: Em primeiro lugar, os prótons do PDMS pertencem a grupos metila, de forma que as interações intragrupo são muito mais fortes do que as interações entre os grupos vizinhos. Como resultado, a distribuição dos campos dipolares locais em PDMS não é Gaussiana, mas pode ser mais corretamente descrita como um duplete alargado [56] (daí a característica de dupla exponencial). Em segundo lugar, devido à extrema flexibilidade das cadeias de PDMS e o tamanho relativamente pequeno dos pontos de reticulação, pode-se esperar que estes sejam altamente móveis, enquanto que no trabalho de Brereton assume-se que eles sejam estáticos.

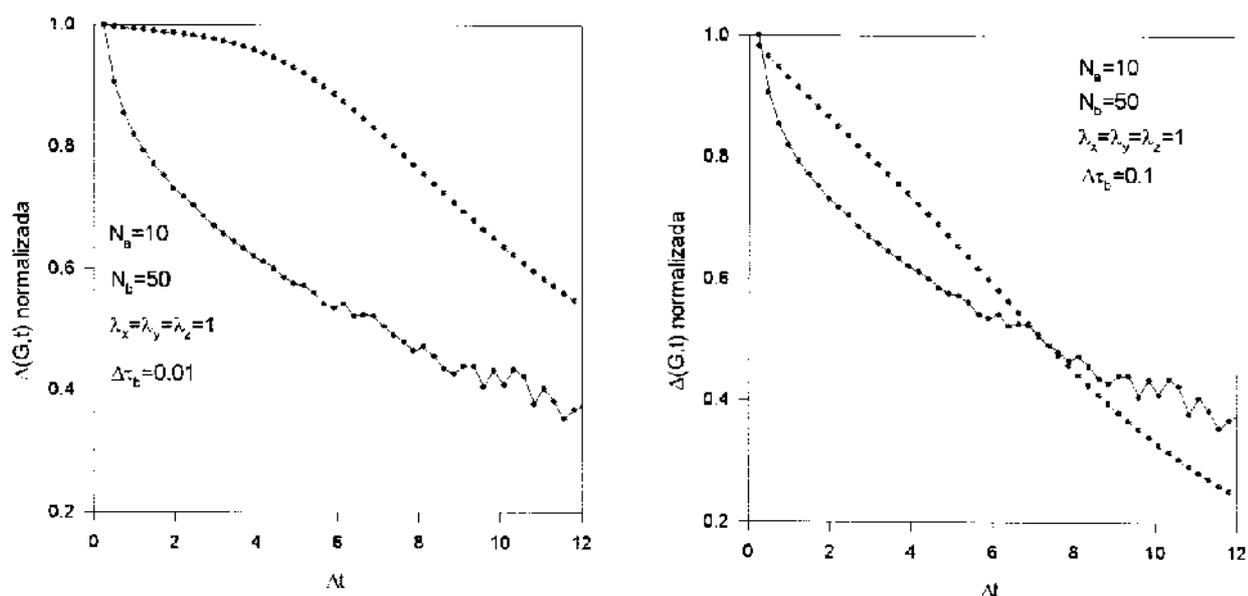


Figura 4.23. Simulações de Brereton realizadas em várias condições. As curvas em vermelho representam as simulações, e as curvas em preto o resultado experimental obtido para TiP50 a 300 K. Nota-se a discordância entre as simulações e a curva experimental. Simulações feitas com outros valores de N_b , N_c , λ e $\Delta\tau_b$ também se mostram discordantes.

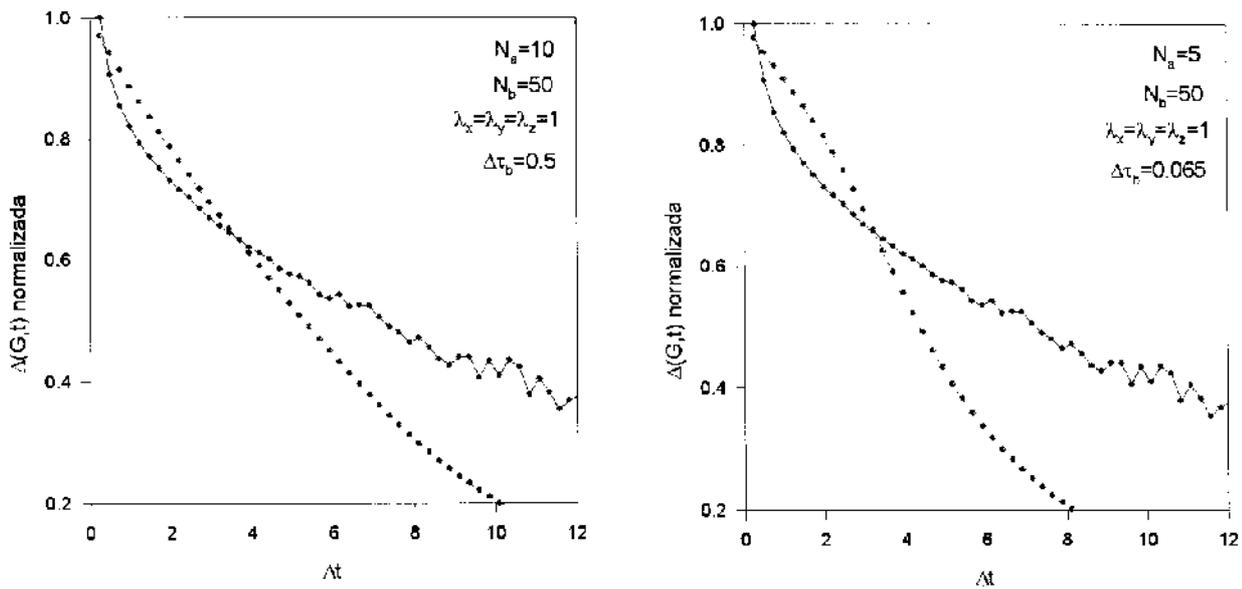


Figura 4.23 (cont.). Simulações de Breton realizadas em várias condições. As curvas em vermelho representam as simulações, e as curvas em preto o resultado experimental obtido para TiP50 a 300 K. Nota-se a discordância entre as simulações e a curva experimental. Simulações feitas com outros valores de N_a , N_b , λ e $\Delta\tau_p$ também se mostram discordantes.

B) Os dois comportamentos de T_2 estão associados à estrutura porosa das partículas.

Como vimos anteriormente, a relaxação spin-spin nos compósitos pode ser descrita por uma dupla exponencial da forma:

$$I = (1-f) \cdot [\exp(-t / T_{2a})] + f \cdot [\exp(-t / T_{2b})]$$

As frações (em massa) que apresentam T_2 mais curto estão apresentadas na tabela 4.11. Se considerarmos os valores obtidos a 300 K, temos frações de 91,4 e 83,0 % para TiP50 e CaP50, respectivamente.

Quando observamos os dados de porosimetria destas amostras (Tabela 4.4), notamos que, em TiP50, temos que o volume total de intrusão pode ser dividido em 87,4 % no espaço entre as partículas e 12,6 % no interior dos poros das partículas. Para CaP50, os valores são, respectivamente, 84,3 e 15,2%. Nota-se que as frações que apresentam T_2 mais curto têm um valor bastante próximo da fração em massa de PDMS que permanece entre as partículas, especialmente no caso de CaP50.

O seguinte modelo pode ser proposto para explicar este comportamento: A reticulação do polímero, que leva a um aumento na rigidez das cadeias e, conseqüentemente, a valores menores de T_2 , ocorre através da quebra de ligações Si-O na cadeia principal, seguida por recombinação destas cadeias recém formadas. Na presença de ar, a eliminação de voláteis é acelerada, e ocorre reticulação através da eliminação de grupos metila devido à sua oxidação [26].

Assim, o PDMS que se encontra no interior dos poros teria um menor acesso ao ar atmosférico, de modo que as reações que levam à reticulação ocorreriam mais lentamente do que no polímero que permanece entre as partículas e, portanto, mais exposto ao ar. Como conseqüência, teríamos, entre as partículas, um PDMS mais reticulado, com T_2 mais curto e, no interior dos poros, um PDMS menos reticulado e portanto com T_2 mais longo. Um esquema deste modelo pode ser visto na Figura 4.24. Porém, mesmo a componente com T_2 mais longo apresenta algumas restrições de movimentos, devido a interações com a superfície inorgânica (adsorção ou ligação), e possíveis pontos de reticulação. Por este motivo, o valor de T_2 desta componente é menor do que o valor único observado para o PDMS puro, cujas restrições ao movimento resultam unicamente do entrelaçamento das cadeias.

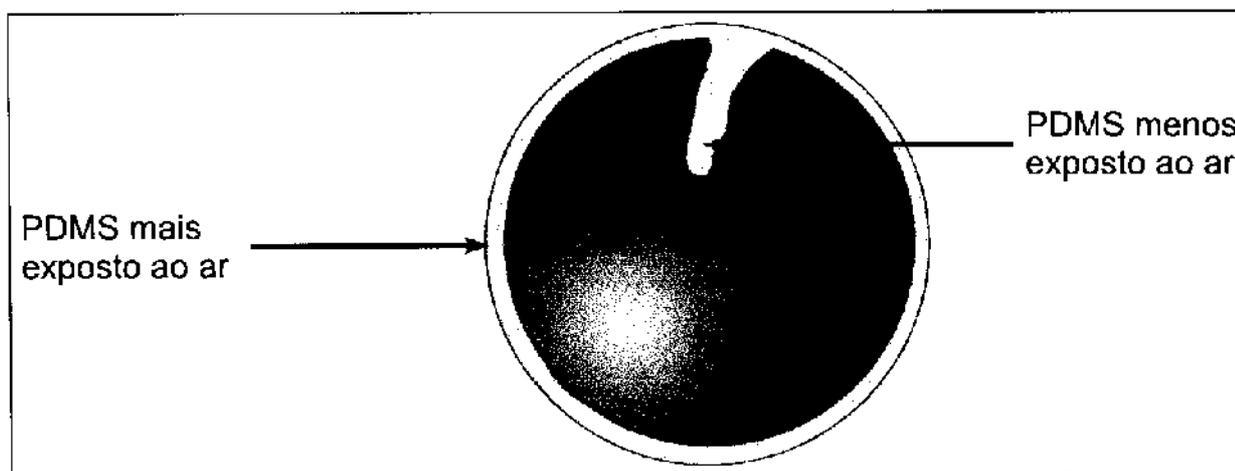


Figura 4.24. Uma partícula porosa recoberta com PDMS apresenta domínios distintos do polímero. O PDMS que se encontra sobre as partículas está mais exposto ao ar, e conseqüentemente apresenta um maior grau de reticulação (T_2 mais curto). No interior dos poros, o acesso do ar é mais restrito, e portanto há um menor grau de reticulação do polímero (T_2 mais longo).

C) A componente com T_2 mais longo é associada às espécies de menor massa molecular produzidas na decomposição do polímero.

Em seu estudo de PDMS reforçado com sílica, Garrido e colaboradores [95] também observaram duas componentes de T_2 . É importante ressaltarmos, porém, que os materiais obtidos pelo autor resultam de um processo diferente do empregado no presente estudo. Os polímeros reforçados de Garrido foram obtidos através da introdução de tetraetilortossilicato (TEOS) em amostras de PDMS reticulado e sua posterior hidrólise para formar sílica.

Segundo os autores, o comportamento duplo exponencial observado nas medidas de T_2 pode ser atribuído à presença de duas componentes, uma proveniente das cadeias poliméricas que formam a estrutura (componente majoritária), e outra atribuída ao TEOS parcialmente hidrolisado (componente minoritária). Esta hipótese é reforçada pelo fato de que o valor de T_2 da componente minoritária varia de acordo com o tempo de hidrólise.

Nos nossos sistemas, não há a presença de TEOS, mas a decomposição térmica do PDMS leva, como vimos, à formação de oligômeros cíclicos e lineares de menor massa molecular, que podem ou não se recombinar para formar novas cadeias. Estes compostos são mais móveis e tem o comportamento mais próximo do de um líquido, apresentando portanto tempos de relaxação mais longos. Nossos sistemas mostram uma componente minoritária com T_2 mais longo, que poderia ser atribuída à presença destas espécies de menor massa molecular.

Deve ser ressaltado, porém, que os três modelos não são excludentes entre si, e que o comportamento observado pode ser o resultado de uma combinação dos três, particularmente dos modelos B e C.

4.7. Resistência à Compressão.

Os monolitos preparados pela compressão isostática do compósito FeP25/270 foram aquecidos sob condições controladas a temperatura de 270 e 300 °C, e submetidos a ensaios de resistência à compressão seguindo a norma C 733-88 da ASTM. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.12.

Obtém-se então curvas de força vs deslocamento. Uma curva típica pode ser vista na Figura 4.25. O valor da resistência à compressão é dado pela expressão:

$$C = P/A,$$

onde P é a carga compressiva total sobre o corpo de prova na ruptura, e A é a área da seção de corte do corpo de prova.

Tabela 4.12. Resistência à compressão dos monolitos.

Medida	C FeP25/270 (MPa) ^a	C FeP25/300 (MPa) ^a
1	13,35	1,51
2	12,25	1,28
3	11,52	1,69
4	11,61	1,66
5	12,32	1,60
Média	12,21±0,35	1,55±0,16

^a 1MPa = 1x10⁵ N.m⁻²

Para efeito de comparação, a resistência à compressão do cimento Portland com 7 dias de cura é de 21 MPa [101].

Verificamos, então, que os compósitos apresentam excelente resistência à compressão, sendo que o monolito aquecido a 270 °C apresenta uma resistência da mesma ordem de grandeza do cimento Portland com 7 dias de cura. A menor resistência quando do aquecimento a 300 °C pode ser atribuída ao fato de que, nesta temperatura, há uma decomposição mais extensa da fase polimérica. A pirólise do PDMS tem como produtos CO₂ e H₂O, além de SiO₂. Os dois primeiros são eliminados na forma de gases, podendo causar a formação de poros que fragilizam o corpo consolidado. A 270 °C, a decomposição da silicona é mais lenta e portanto durante o aquecimento uma quantidade menor de gases é eliminada, levando a uma estrutura menos porosa. Este resultado é confirmado pela microscopia eletrônica de varredura onde foram observadas as superfícies de fratura das amostras. Estas micrografias estão apresentadas na seção seguinte.

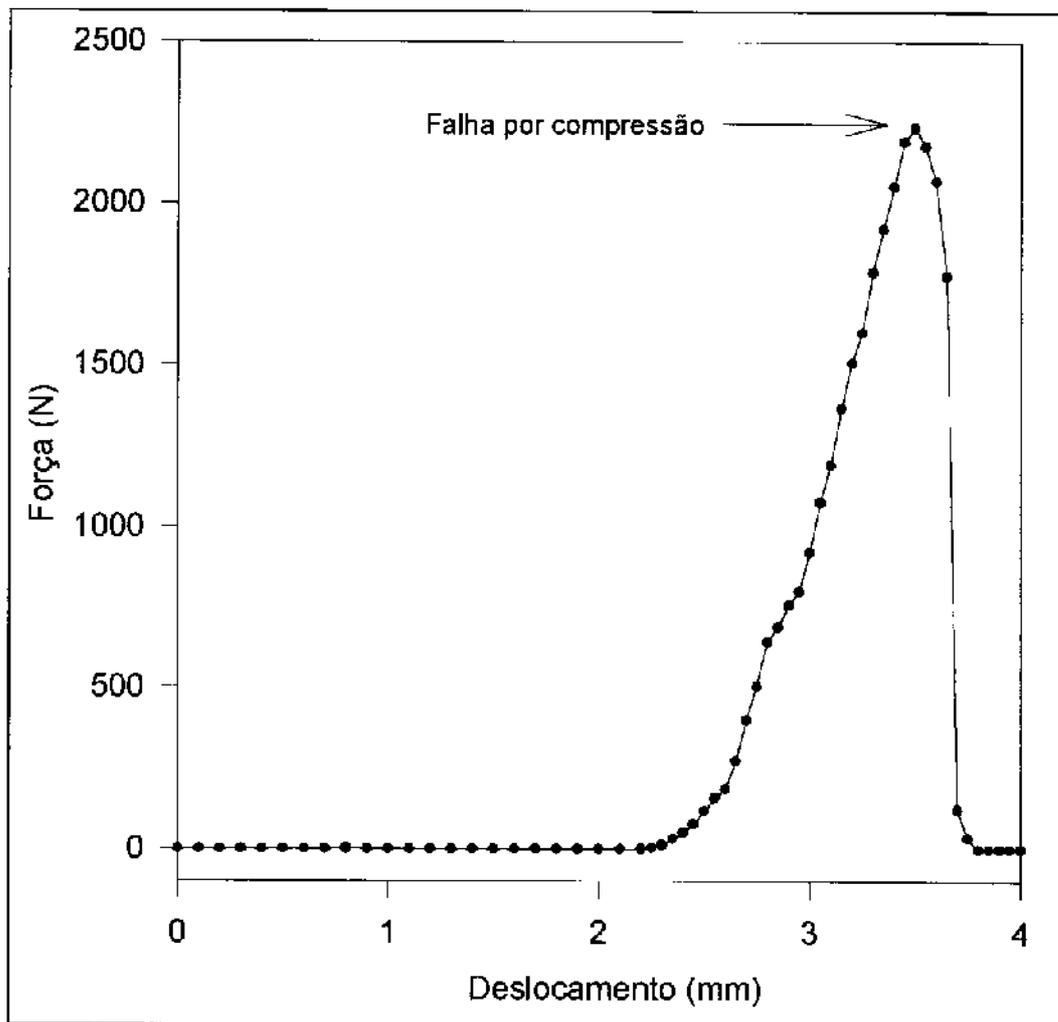


Figura 4.25. Uma típica curva resultante do teste de resistência à compressão.

A forma da curva apresentada na Figura 4.25 mostra uma característica interessante: o aumento da força sobre a amostra não se dá de maneira linear. Este fenômeno decorre da capacidade de armazenamento e dispersão de energia do PDMS, razão pela qual o polímero pode ser utilizado em absorvedores de choque mecânico [102].

A partir de curva de força *versus* deslocamento, é possível obter-se o módulo de elasticidade, ou módulo de Young, que dá uma medida da capacidade de deformação de um corpo submetido a uma força, ou seja, da capacidade de um corpo de absorver e dissipar energia mecânica.

O módulo de Young (E) é dado pela relação:

$$E=(F/A_0)/(\Delta l/l_0),$$

onde F é a força aplicada, A_0 é a área da seção transversal do corpo estudado, Δl é a variação no comprimento do corpo e l é o comprimento do corpo antes da aplicação da força [103]. Nas amostras estudadas, observa-se a presença de duas componentes do módulo de Young. A primeira ocorre logo que o corpo começa a ser comprimido. A partir de um certo ponto, uma segunda componente predomina, até que ocorra a falha do corpo de prova.

Nas curvas obtidas para os corpos aquecidos a 270 °C, observa-se também um pequeno ombro a aproximadamente um terço da altura atingida pela curva. O módulo E , porém, permanece o mesmo antes e depois deste ombro, o que pode ser verificado pela inclinação da curva da Figura 4.25. Foram consideradas, portanto, apenas duas componentes de E .

Os valores calculados para os módulos estão apresentados na Tabela 4.13:

Tabela 4.13. Valores calculados para o módulo de Young dos corpos de prova.

Amostra	Primeira componente (GPa)	Segunda Componente (GPa)
FeP25/270	0,05	1,07
FeP25/300	0,01	0,08

Os valores observados para a primeira componente nas duas amostras, e para a segunda componente da amostra aquecida a 300 °C correspondem a valores típicos observados em borrachas cristalizadas [103]. Já o valor da segunda componente da amostra aquecida a 270 °C corresponde aos valores normalmente observados em polímeros não orientados, parcialmente cristalizados, ou ainda a plásticos reforçados com fibras [103].

Temos, então, que no caso das amostras aquecidas a 270 °C, ocorre uma transferência de energia mecânica de uma região mais elástica para uma região mais rígida, o que leva a uma melhor resistência à compressão. Nas amostras aquecidas a 300°C, este efeito é menos pronunciado, de forma que a resistência à compressão é mais baixa. Um modelo pode ser proposto, no qual as partículas das amostras aquecidas a 270 °C se encontram “embebidas” numa matriz polimérica que, ao ser comprimida, transfere parte da energia para uma região polimérica mais rígida. Nas amostras aquecidas a 300 °C, a decomposição mais acelerada leva à existência de

apenas um tipo de fase polimérica, no que diz respeito à resistência mecânica, de forma que não há a transferência de energia mecânica entre fases. Um esquema deste modelo pode ser visto na Figura 4.26.

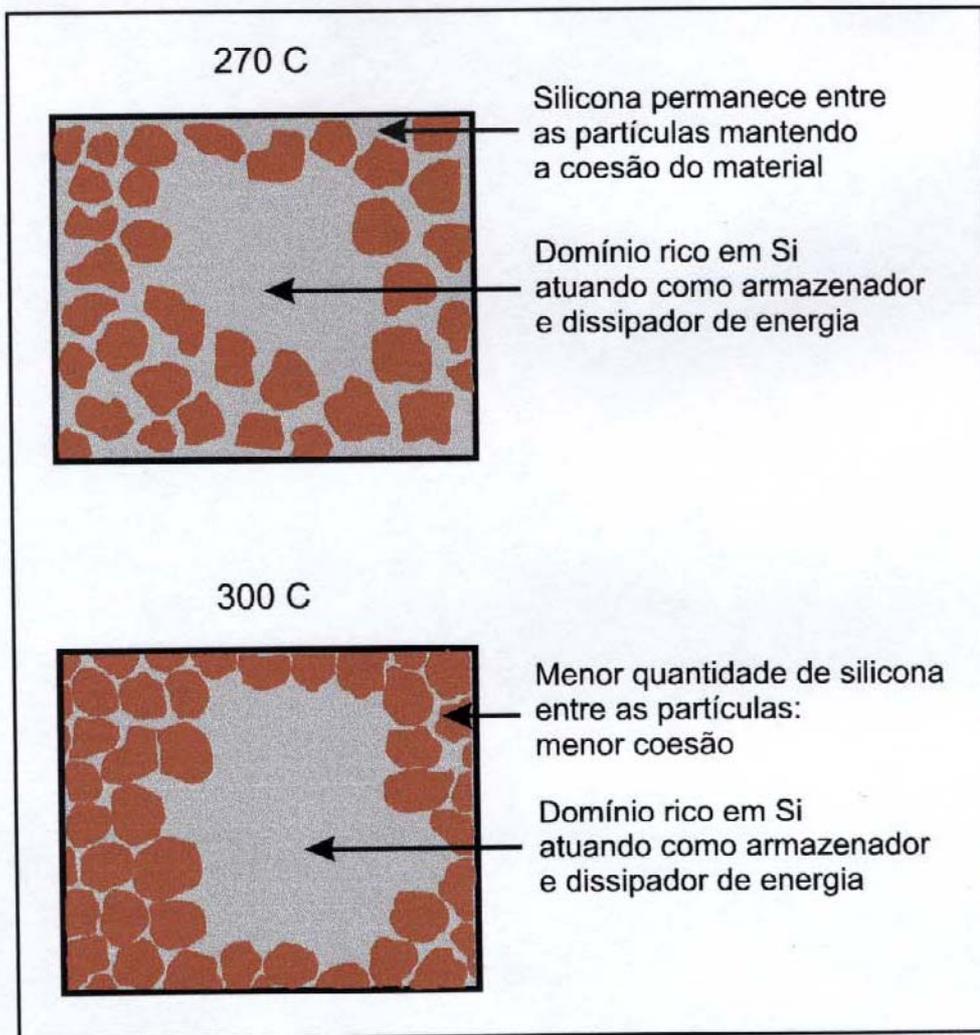


Figura 4.26. Nos monólitos aquecidos a 270 °C, temos a formação de uma rede contínua de PDMS entre as partículas, contribuindo para a elevada resistência à compressão. No monólito aquecido a 300 °C, a rede polimérica não é contínua e, apesar dos domínios de PDMS serem maiores, a resistência à compressão é mais baixa.

Esta hipótese é reforçada pelos dados obtidos através da microscopia eletrônica de varredura, como veremos a seguir.

4.8. Morfologia

4.8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de determinarmos a estrutura morfológica dos monolitos preparados, foram obtidas micrografias de varredura de superfícies de fratura de FeP25/270 e FeP25/300. As micrografias estão apresentadas nas Figuras 4.27-28. Estas micrografias foram obtidas a partir de elétrons retroespalhados no modo composição, de modo que as áreas escuras são mais ricas em elementos mais leves.

Em ambos os casos, podemos perceber a presença de domínios ricos em elementos mais leves, representados pelas áreas escuras. Na Figura 4.29 podemos observar em detalhe um destes domínios, em imagem obtida por elétrons secundários (portanto sem contraste por composição). A imagem correspondente, obtida por retroespalhamento, pode ser vista na Figura 4.30. A composição do domínio pode ser confirmada através do mapeamento elementar de silício, realizada com o acessório EDS acoplado ao microscópio, conforme mostra a Figura 4.31. Em todas as micrografias de varredura, a barra da legenda corresponde à escala em μm .

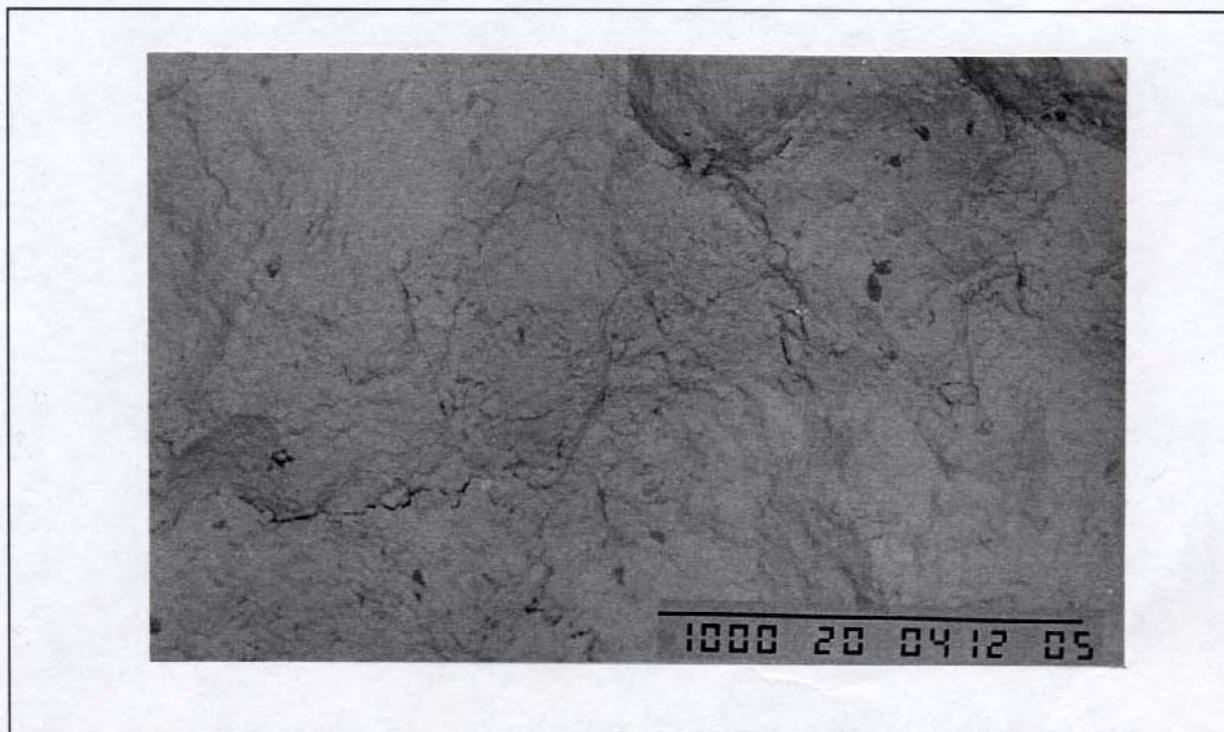


Figura 4.27. Micrografia de varredura de superfície de fratura da amostra FeP25/270. Imagem obtida por elétrons retroespalhados.

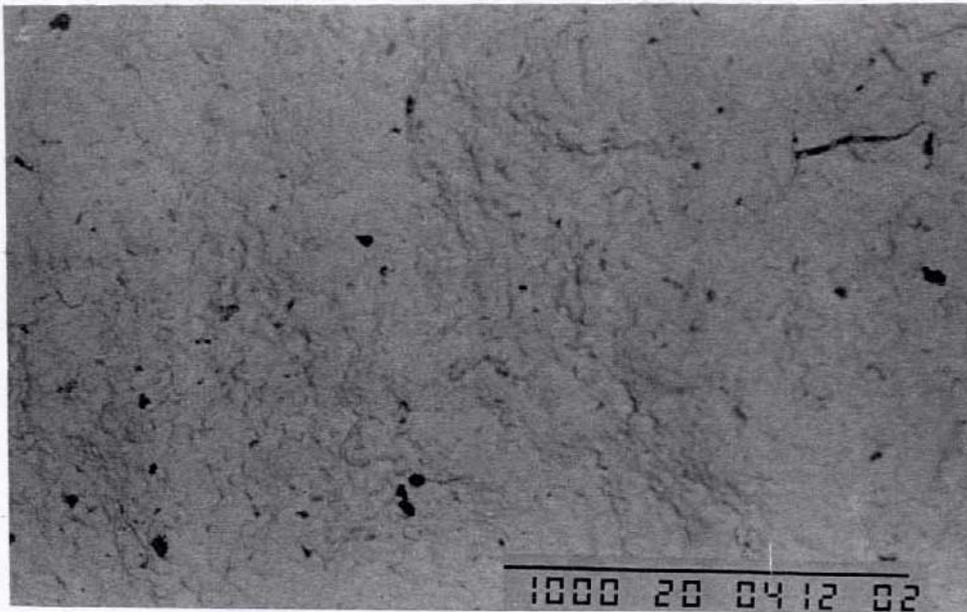


Figura 4.28. Micrografia de varredura de superfície de fratura da amostra FeP25/300. Imagem obtida por elétrons retroespalhados.

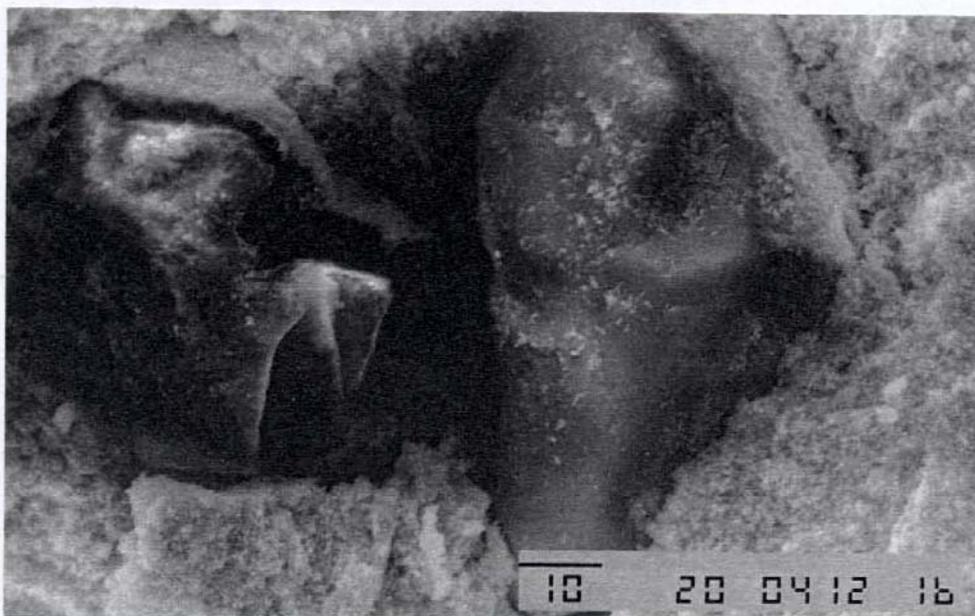


Figura 4.29. Micrografia de varredura de um domínio observado em superfície de fratura da amostra FeP25/270. Imagem obtida por elétrons secundários.

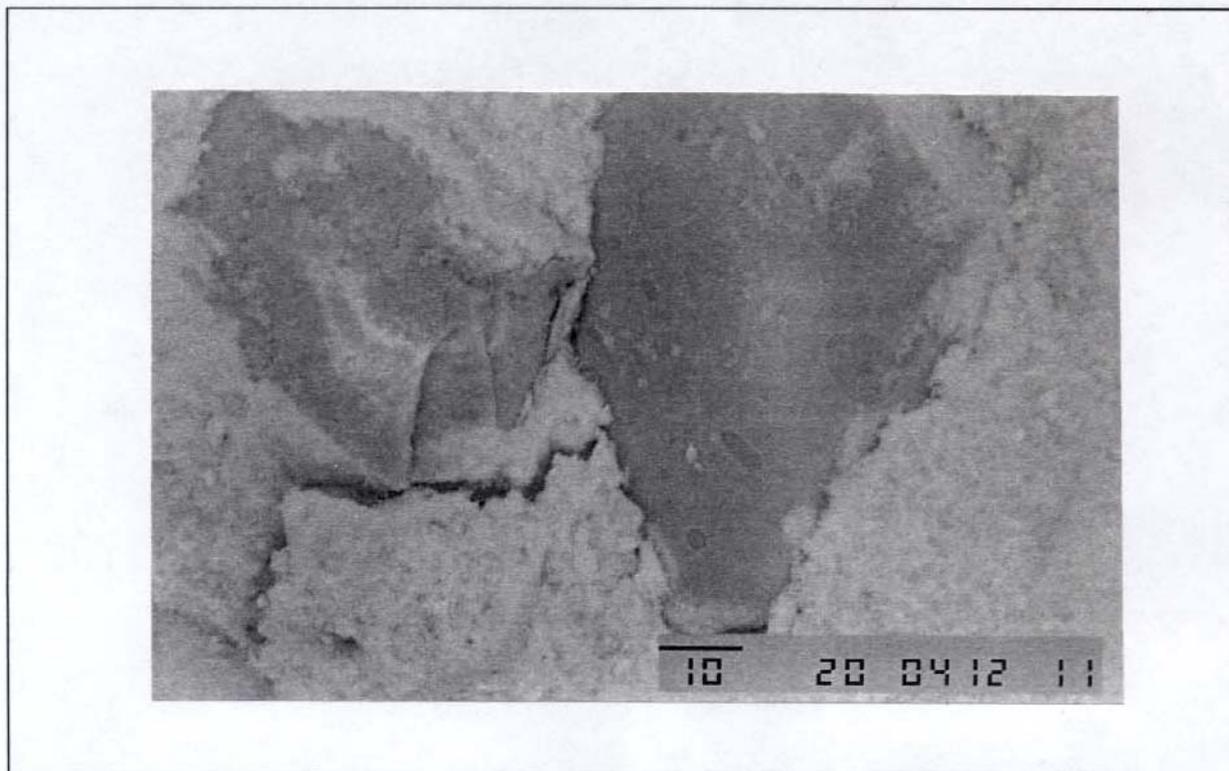


Figura 4.30. Imagem obtida por elétrons retroespalhados do domínio apresentado na Figura 4.29

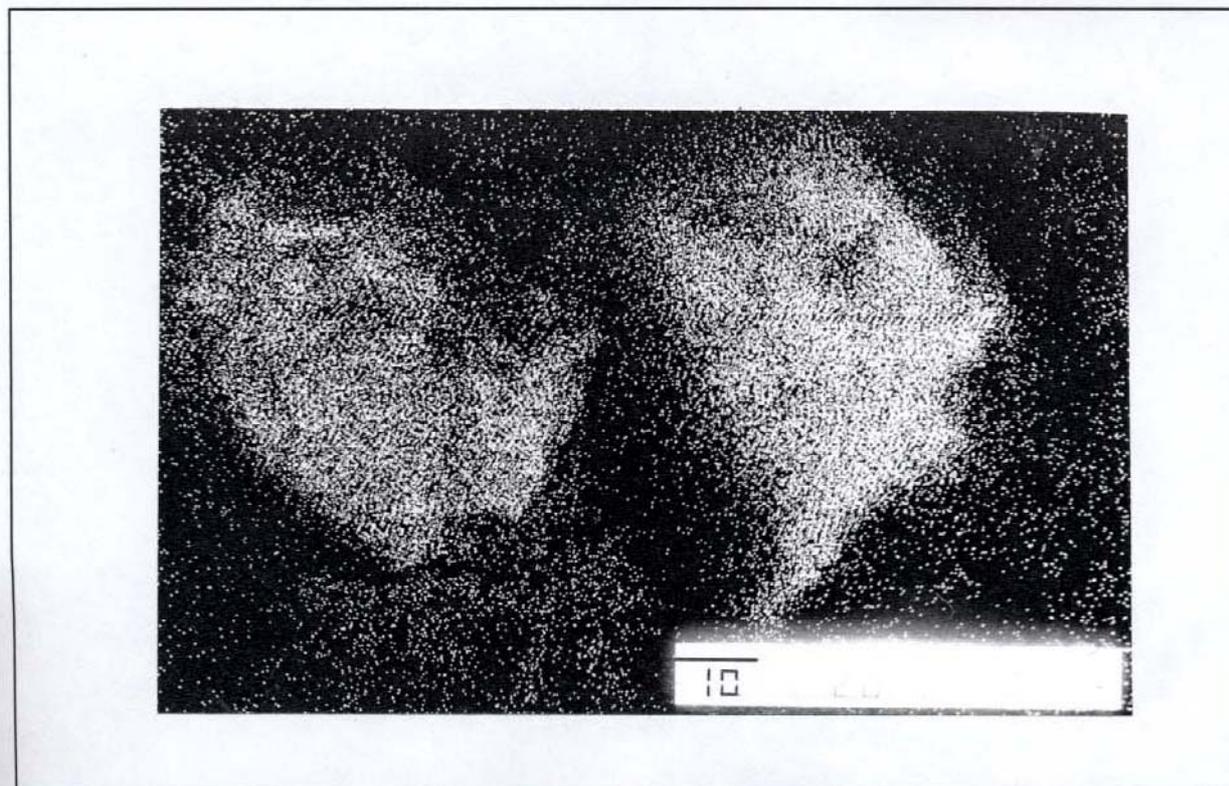


Figura 4.31. Mapa elemental de silício, obtido com auxílio da microssonda EDS, para o domínio apresentado na Figura 4.29.

Observa-se nos monólitos a presença de domínios ricos em sílica, sendo que o material aquecido a 300 °C apresenta, além de domínios de tamanho comparável aos observados no material aquecido a 270 °C, outros domínios que atingem um tamanho maior, como pode ser observado qualitativamente nas Figuras 4.27 e 4.28. O material aquecido a 300 °C, apresenta, como vimos, uma resistência à compressão menor do que a observada nos monólitos aquecidos a 270 °C. Na Figura 4.27 podemos observar estrias escuras que sugerem a presença de uma rede polimérica que percola o material inorgânico. No material aquecido a 300 °C as estrias praticamente não aparecem.

Temos, portanto, uma indicação de que o processo térmico a que os monólitos são submetidos envolve, em algum momento, a segregação da fase polimérica em domínios ricos em sílica, num fenômeno provavelmente associado ao equilíbrio de polimerização nas diferentes temperaturas [5, 104, 105]. Domínios ricos em sílica tem comportamento elastomérico, e dão ao monólito uma maior elasticidade e capacidade de dissipação de energia mecânica. Um comportamento semelhante é observado em compósitos poliméricos, tais como epóxidos híbridos reforçados com borracha [106] ou ainda em cerâmicas reforçadas com fibras [107].

Um melhor desempenho é esperado quando a sílica forma uma rede contínua de camadas finas entre as partículas, ao invés de concentrar-se em domínios maiores. Esta é provavelmente a razão da maior resistência dos monólitos aquecidos a 270 °C. A formação desta rede contínua pode ser vista esquematicamente na Figura 4.26.

A menor resistência à compressão apresentada pelas amostras aquecidas a 300 °C resulta provavelmente de uma menor quantidade de polímero que resta na superfície de partículas individuais. Temos, neste material, domínios maiores de sílica, apesar da menor quantidade total de polímero, de acordo com a análise química.

4.8.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Foram obtidas micrografias de transmissão das amostras Fe₂O₃, FeP25, FeP25/270, TiP50 e CaP50. As micrografias estão apresentadas nas Figuras 4.32 -37. As setas duplas correspondem à escala em micra.

Na Figura 4.32 vemos uma micrografia obtida para Fe_2O_3 . Se compararmos esta micrografia àquela apresentada na Figura 4.33, obtida para FeP25, nota-se claramente a presença de uma região de contraste na borda das partículas do compósito, que pode ser atribuída a uma camada de PDMS que recobre as partículas. A espessura desta camada é de aproximadamente $0,004 \mu\text{m}$, ou 4 nm , valor bastante próximo ao obtido a partir da análise química (Tabela 4.2).

Na amostra obtida através da trituração de FeP25/270 (Figura 4.34), também se observa uma camada polimérica recobrando as partículas, o que mostra que, apesar do aquecimento e da formação dos domínios ricos em sílica, uma parte do polímero ainda permanece na superfície das partículas. Este comportamento não foi observado nos monolitos aquecidos a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.35). Nesta figura pode-se notar que a sílica presente se encontra no interior de um aglomerado de partículas, ao contrário do observado na amostra aquecida a $270 \text{ }^\circ\text{C}$, onde se vê a sílica na superfície das partículas. Este comportamento confirma a hipótese levantada pelas medidas do módulo de Young (Figura 4.26), segundo a qual o material aquecido a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ possui menor resistência mecânica pois, apesar da presença dos domínios, há muito menos sílica na superfície das partículas, comprometendo a coesão do material.

A Figura 4.36 mostra uma micrografia de transmissão obtida para o compósito TiP50. Podemos observar, na junção de algumas partículas, a presença de uma região de contraste que pode ser atribuída ao PDMS. A espessura da camada nestas regiões é de aproximadamente 5 nm . Em CaP50 (Figura 4.37), observa-se uma camada de aproximadamente 2 nm de espessura. Estes valores são menores do que os estimados na Tabela 4.2. No caso do compósito CaP50, é esperado um valor menor do que o estimado, pois na estimativa não foi levada em conta a porosidade do CaCO_3 . Os dados de porosimetria (Tabela 4.4) mostram que o CaCO_3 apresenta uma maior quantidade de poros do que os óxidos de titânio e ferro, de modo que uma maior parte do polímero irá se encontrar no interior dos poros, não permanecendo na camada que recobre a superfície.

No caso do compósito TiP50, a porosidade do TiO_2 é semelhante a do Fe_2O_3 , e não seria esta a causa da observação de um valor menor do que o estimado. Uma hipótese explicativa leva em conta o valor do ângulo de contato entre o PDMS e o óxido, bem como o fato de que a observação das amostras ao microscópio eletrônico

de transmissão revela que, enquanto no compósito FeP50 é relativamente freqüente a ocorrência de partículas isoladas, em TiP50 observa-se quase que exclusivamente agregados de partículas.

Se supusermos que o ângulo de contato entre PDMS e TiO_2 é maior do que o observado entre PDMS e Fe_2O_3 , pode-se propor um modelo que explique o valor real menor para a espessura da camada polimérica em TiP50, em relação ao estimado. Este modelo está apresentado na Figura 4.38.

Se o ângulo de contato entre TiO_2 e PDMS for muito grande, gotas esféricas de PDMS irão se formar na superfície do óxido e, no processo de aquecimento para a obtenção do compósito, estas gotas irão se unir formando "pescoços", com a conseqüente formação de uma camada mais fina recobrando as partículas. Já para óxido de ferro, com um ângulo de contato menor com o PDMS, temos gotas que se espalham melhor sobre a superfície e, no aquecimento, a formação de uma camada mais espessa e uniforme.

Infelizmente, a medida do ângulo de contato entre líquidos e pós é muito difícil. Segundo Hunter [108] a determinação direta do ângulo de contato sobre uma pastilha preparada a partir de um pó é, "...na melhor das hipóteses, inútil, e na pior, positivamente enganosa." Outros métodos, como os baseados na penetração de líquidos (volume de penetração, pressão de penetração, taxa de penetração, etc.), oferecem resultados mais significativos, mas geralmente dependem do modelo proposto.

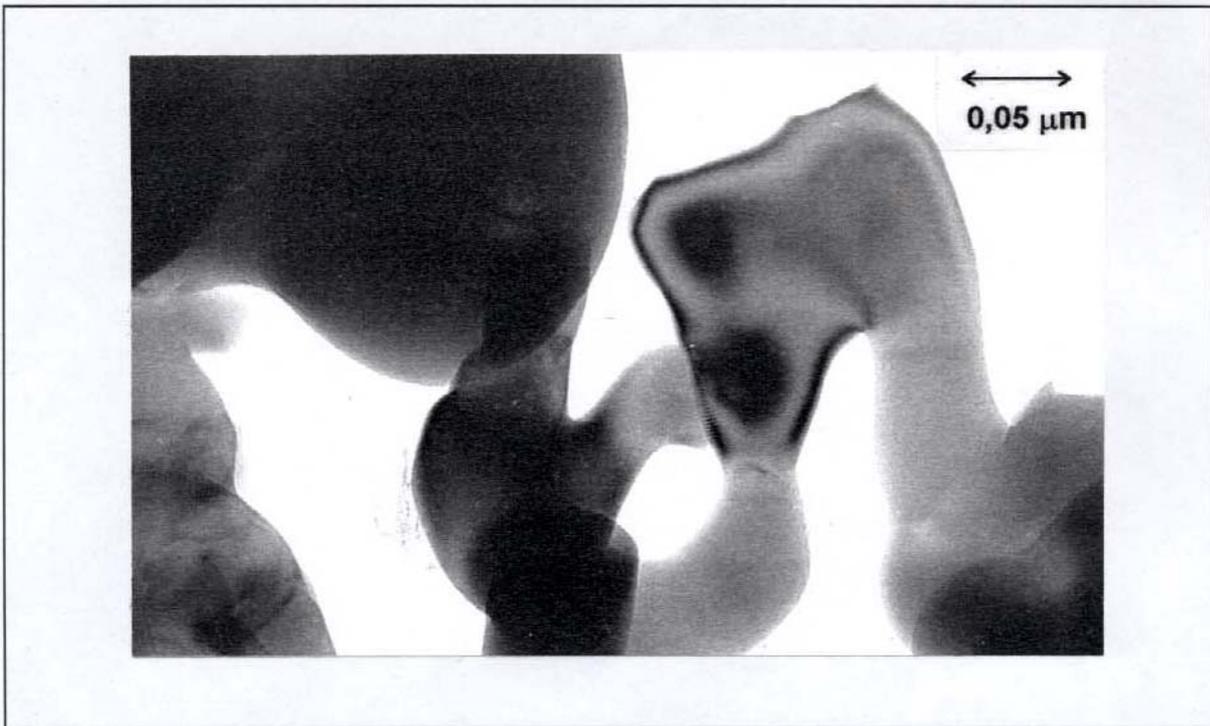


Figura 4.32. Micrografia de transmissão de Fe₂O₃

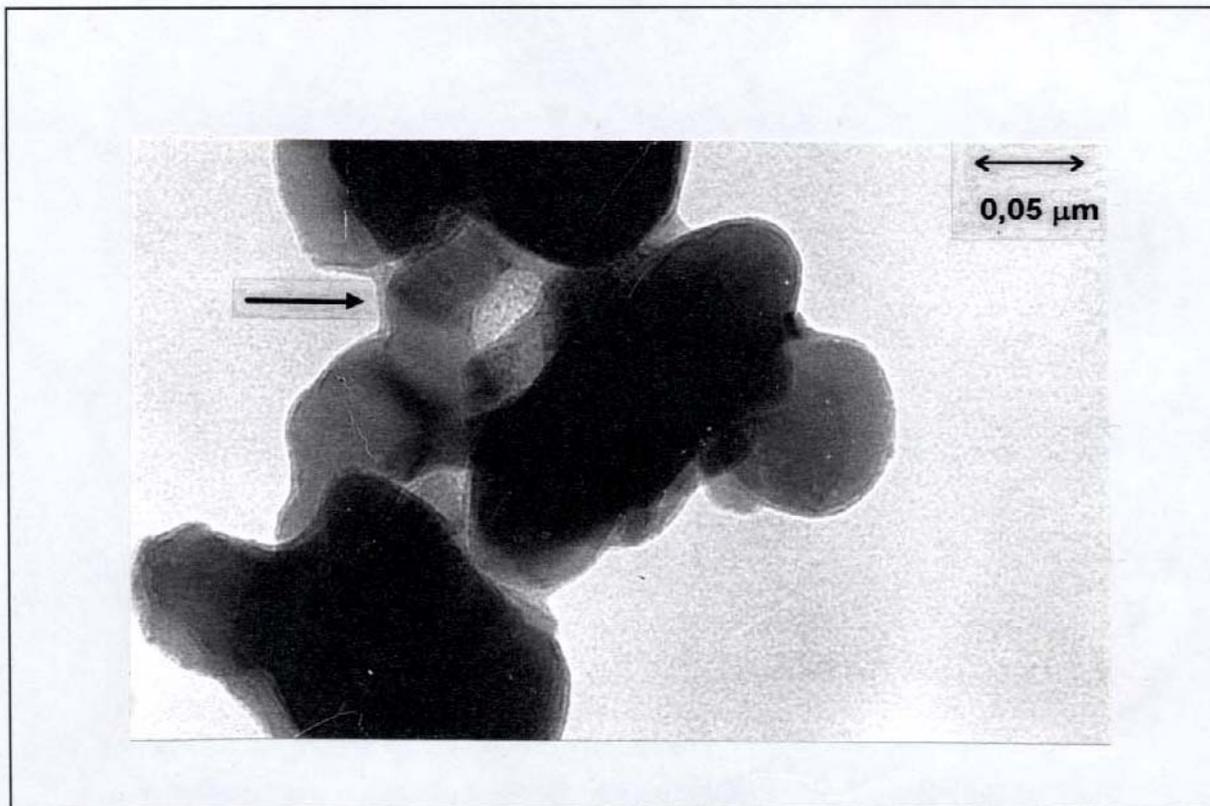


Figura 4.33. Micrografia de transmissão do composto FeP₂₅. A seta indica a região de contraste que é atribuída à camada de sílica.

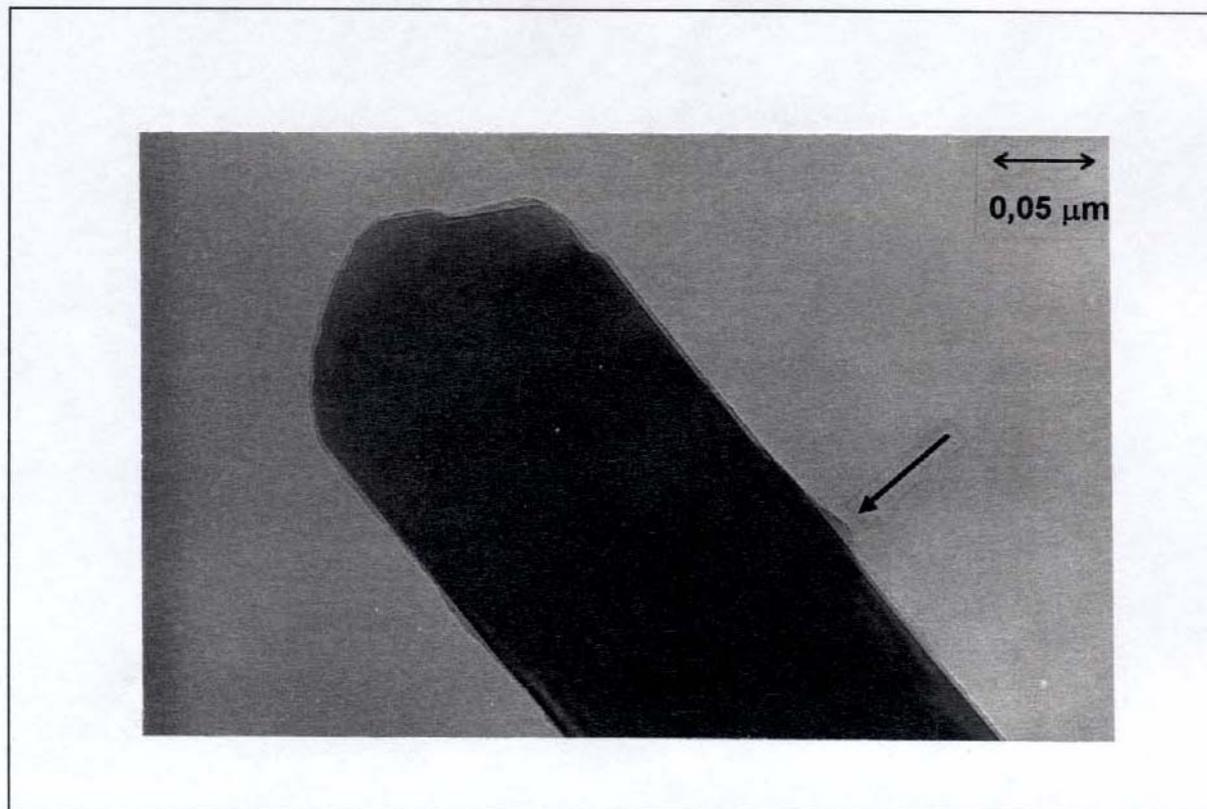


Figura 4.34. Micrografia de transmissão de partículas do monolito FeP25/270. A seta indica a região de contraste que é atribuída à camada de sílica.

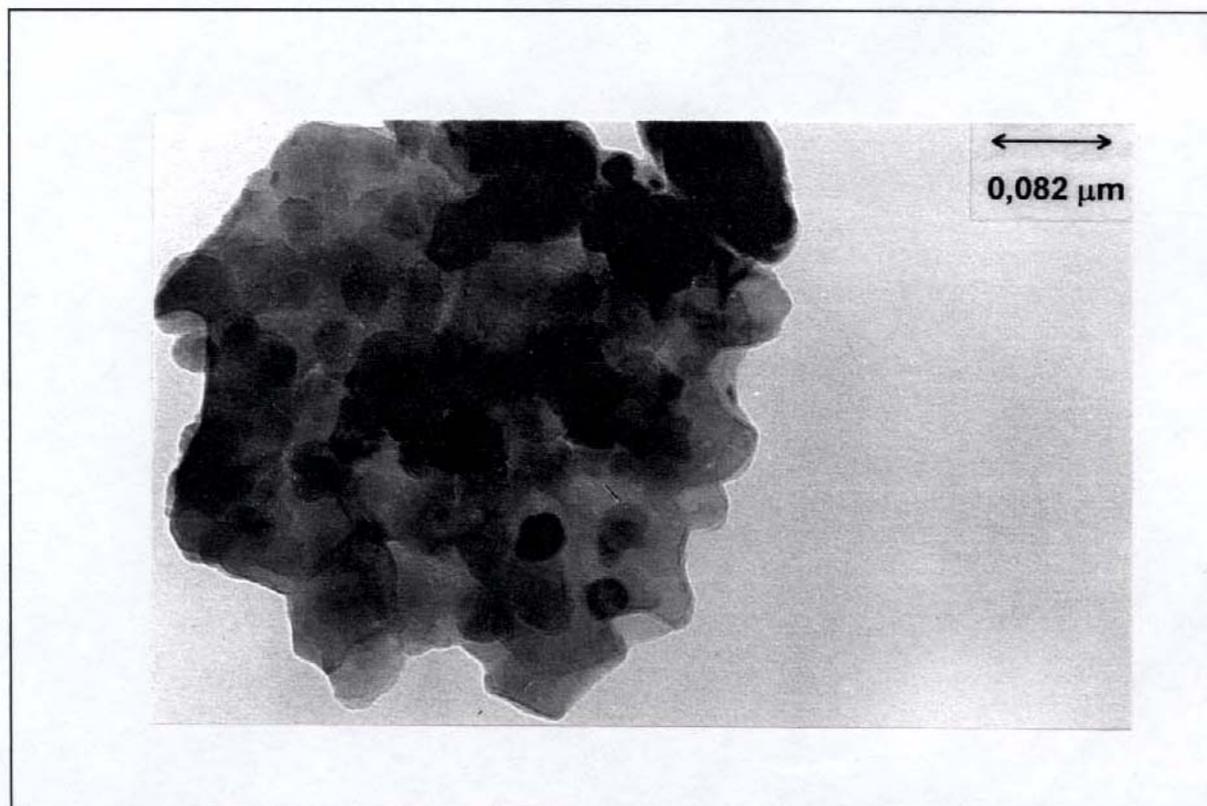


Figura 4.35. Micrografia de transmissão de partículas do monolito FeP25/300. Nota-se uma morfologia diferente da observada nas amostras de FeP25/270. Aqui predominam agregados de partículas, com o visto nesta micrografia.

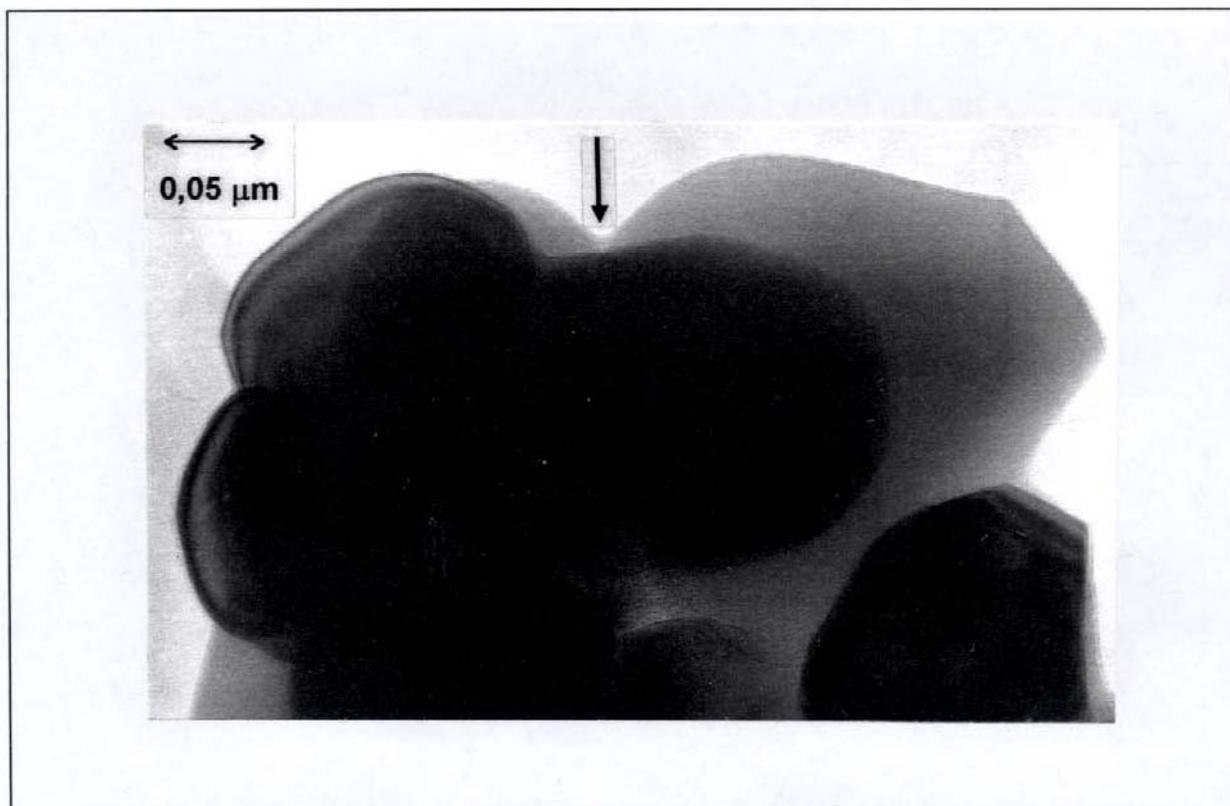


Figura 4.36. Micrografia de transmissão do composto TiP50. A seta indica a região de contraste que é atribuída à camada de sílica.

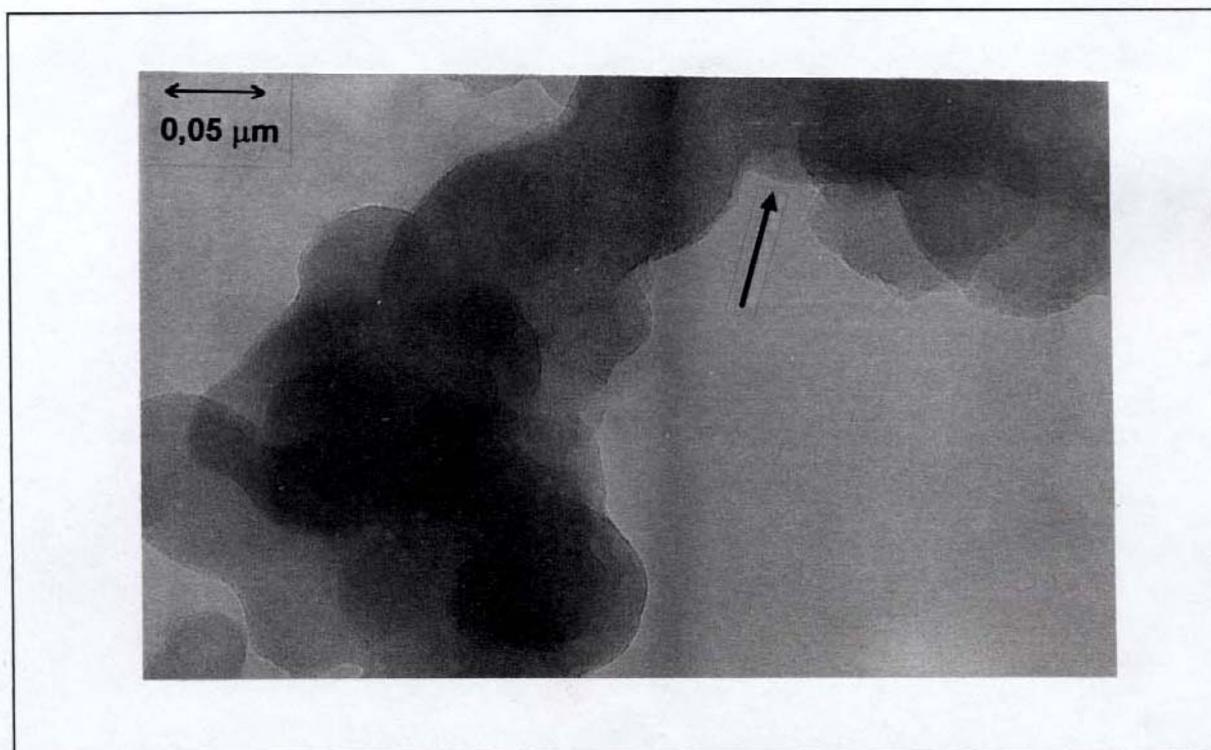


Figura 4.37. Micrografia de transmissão do composto CaP50. A seta indica a região de contraste que é atribuída à camada de sílica.

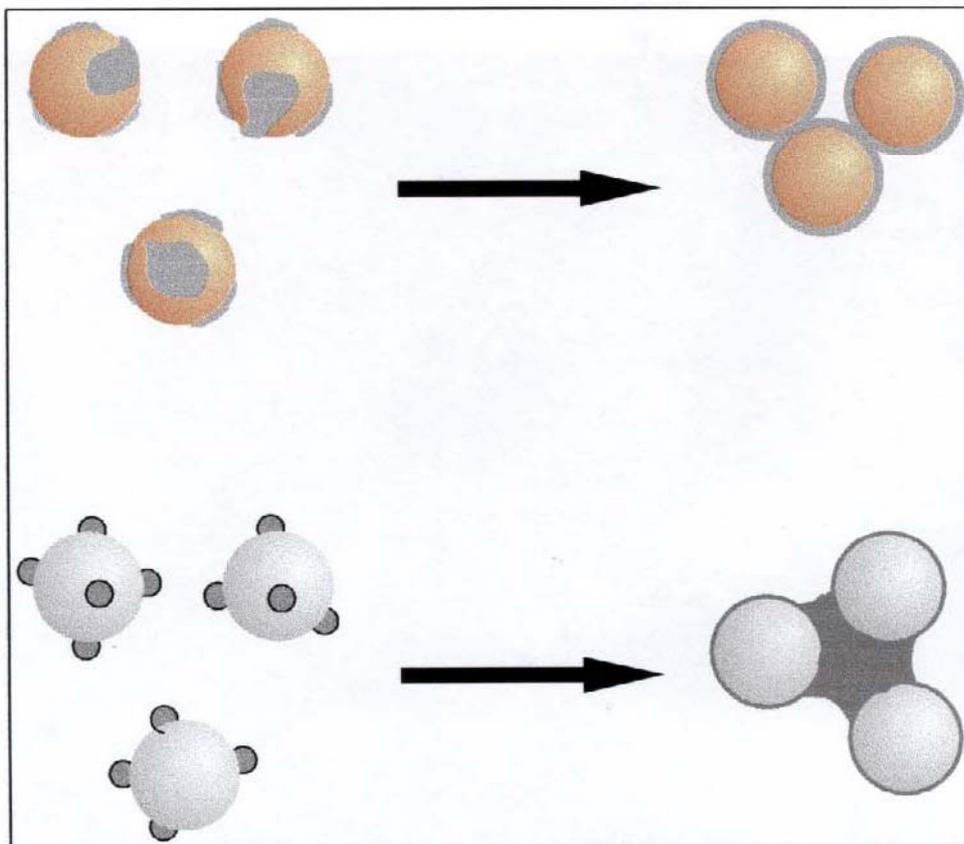


Figura 4.38. Hipótese para a formação da camada polimérica sobre as partículas. Na parte superior, temos o Fe_2O_3 apresentando um ângulo de contato menor com o PDMS. O polímero se espalha melhor sobre a superfície, formando uma camada mais uniforme após o aquecimento. Na parte inferior temos o TiO_2 , que teria um ângulo maior com o PDMS. Formam-se gotas esféricas na superfície do óxido e, quando do aquecimento, ocorre a união das partículas através da formação de "pescoços", resultando em uma camada de espessura menor do que a estimada.

5. Conclusões

Os estudos realizados no presente trabalho representam uma contribuição ao estudo de partículas revestidas e suas aplicações, particularmente na área de materiais para construção civil.

Partículas revestidas com silicone podem ser obtidas de maneira relativamente simples, através do aquecimento de pós inorgânicos na presença de PDMS. O processo descrito neste trabalho leva à obtenção de pós compósitos altamente hidrofóbicos, nos quais o PDMS está quimicamente ligado à superfície das partículas, como pode ser comprovado através do espectro de RMN do pó compósito TiP50.

A formação destas ligações, bem como as características da camada polimérica, são determinadas pelo processo de decomposição térmica do polímero durante o processo de aquecimento utilizado na obtenção dos pós compósitos.

A RMN mostra que há modificações importantes no polímero, quando da formação dos pós compósitos. Os tempos de relaxação spin-rede diminuem, mostrando que as cadeias se tornam mais rígidas, devido à formação das ligações com a superfície inorgânica e de pontos de reticulação. A energia de ativação dos movimentos de reorientação da cadeia polimérica, responsáveis pela relaxação spin-rede, é maior nos pós compósitos, uma evidência adicional de sua maior rigidez em relação ao PDMS puro.

Os pós compósitos apresentam duas componentes de relaxação spin-spin, ao contrário do PDMS puro. A componente mais curta é associada aos segmentos mais rígidos da cadeia, ao passo que a mais longa pode ser associada a espécies de menor massa molecular que apresentam maior mobilidade. Dentro dos modelos propostos, estas espécies podem estar aprisionadas no interior dos poros das partículas inorgânicas. Esta hipótese é reforçada pelos dados de porosimetria, que mostram uma proporção de PDMS no interior dos poros que corresponde muito proximamente à proporção de espécies que apresentam um T_2 mais longo. Da mesma forma, a proporção de PDMS que está localizada entre as partículas corresponde à fração do polímero com T_2 mais curto.

Através da RMN de sólidos de ^{29}Si , podemos verificar o aparecimento de espécies com funcionalidades diferentes, no que diz respeito ao átomo de silício. No polímero puro temos apenas uma funcionalidade (D), ao passo que nos pós

compósitos verifica-se o aparecimento de outras formas de silício D, associadas a oligômeros cíclicos de baixa massa molecular, e de silício T, onde cada átomo de silício apresenta 3 ligações Si-O.

Foi também observado um pico no espectro de TiP50, atribuído à presença da ligação Si-O-Ti, confirmando a ligação do polímero à superfície inorgânica.

Ensaio de resistência à compressão realizados em monolitos preparados com o pó compósito FeP25 mostraram que estes monolitos apresentam uma elevada resistência, comparável à do cimento Portland com 7 dias de cura. Os monolitos aquecidos a 270 °C apresentam uma resistência aproximadamente uma ordem de grandeza acima daqueles aquecidos a 300 °C. As amostras apresentam duas componentes de módulo de Young, sendo que na amostra aquecida a 270 °C pode ocorrer transferência de energia mecânica de uma região mais elástica para uma região mais rígida.

Micrografias de varredura de superfícies de fratura destes monolitos mostram que em ambos ocorre a segregação da fase polimérica, formando domínios ricos em sílica. Nas amostras aquecidas a 270 °C estes domínios são menores. Conclui-se que, durante o aquecimento para formação dos monolitos, o PDMS migra da superfície das partículas para formar estes domínios. No aquecimento a 300 °C, esta migração ocorre mais rapidamente, de modo que a maior parte da sílica deixa a superfície das partículas. No aquecimento a 270 °C, a migração é mais lenta e, mesmo com a formação dos domínios, parte da fase polimérica ainda permanece na superfície das partículas, formando uma rede contínua, que conecta as partículas aos domínios de sílica.

A elevada resistência mecânica das amostras é atribuída à presença destes domínios, que atuam como sítios armazenadores e dissipadores de energia mecânica.

6. Perspectivas para Trabalhos Futuros

Como vimos, o presente trabalho representa uma contribuição ao estudo de superfícies inorgânicas recobertas por fases poliméricas. Porém, a própria realização do trabalho abriu uma série de questões, gerando novas perspectivas para a realização de trabalhos futuros. As principais questões serão comentadas a seguir:

6.1. Mobilidade das espécies presentes no sistema.

Pode-se aprofundar o estudo das mobilidades das espécies formadas no processo de decomposição. Para isto, seria interessante realizar estas reações com PDMS deuterado, acompanhando os resultados através de ^2H RMN. A técnica oferece algumas vantagens em relação à RMN de prótons, pois a forma das linhas observadas é bastante sensível ao ambiente e à mobilidade das espécies presentes.

6.2. Estrutura da região dos microporos

Estudo mais detalhado da estrutura porosa dos pós compósitos obtidos, através da utilização de técnicas que permitam estudar a região dos microporos, como a porosimetria por intrusão de N_2 . Neste caso, seria interessante determinar a presença de oligômeros de baixa massa molecular no interior dos microporos, e tentar correlacioná-la a estudos de RMN.

6.3. Espectroscopia de perda de energia de elétrons

Realizar um estudo microscópico das partículas revestidas, através da técnica de espectroscopia eletrônica de perda de energia (EELS). Sob certas condições, poderia ser possível diferenciar os átomos de silício e carbono provenientes das cadeias mais longas daqueles provenientes das espécies de menor massa molecular. A EELS é bastante sensível ao ambiente químico, de modo que diferentes formas de carbono poderiam ser determinadas, sob condições experimentais adequadas.

6.4. Melhoria das propriedades químicas e mecânicas dos monolitos.

Verificar a possibilidade de se utilizar siliconas com outros grupos pendentes, além dos grupos metila, observando o comportamento das propriedades de resistência química e mecânica de monolitos preparados com estas siliconas.

7. Referências Bibliográficas

- [1] F. S. Kipping e L. L. Loyd, *J. Chem. Soc.*, **79** (1901), 449.
- [2] R. R. McGregor, "Silicones" (McGraw-Hill, New York, 1954).
- [3] H. A. Liebhafsky, "Silicones Under the Monogram" (John Wiley and Sons, New York, 1978).
- [4] F. O. Stark, J. R. Falender e A. P. Wright, "Silicones", in G. Wilkinson, F. G. A. Stone e E. W. Abel (Eds.), "Comprehensive Organometallic Chemistry" (Pergamon Press, New York, 1982), Vol. 2 p. 305.
- [5] B. Hardman e A. Torkelson, "Silicones", in "Encyclopedia of Chemical Technology" (John Wiley & Sons, New York, 1985), Vol. 15, p. 204.
- [6] M. J. Owen, in "Surfactants in Solution", K. L. Mittal e P. Bothorel , Eds. (Plenum Press, New York, 1986), Vol. 6. p. 1557. M. J. Owen, "Siloxane Surface Activity", in "Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Study (American Chemical Society, 1990), Cap. 40, p. 705.
- [7] W. A. Zisman, *Advances in Chemistry*, **43** (1964), 1.
- [8] D. K. Owens e R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13** (1969), 1741.
- [9] W. Noll, "Chemistry and Technology of Silicones" (Academic Press, New York, 1968), p. 325.
- [10] H.-G. Elias, "Macromolecules: Structure and Properties" (Plenum Press, New York, 1983), Vol. 1, p. 98.
- [11] A. V. Tobolski, "Properties and Structures of Polymers" (Wiley Interscience, New York, 1960), p. 67.
- [12] E. A. Ebsworth, in "The Bond to Carbon", A. G. MacDiarmid, Ed. (Marcel Dekker, New York, 1968), parte 1, p. 46.
- [13] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" (Cornell University Press, Ithaca, 1960), p. 90.
- [14] L. Pauling, *J. Phys. Chem.*, **56** (1952), 361.
- [15] F. M. Fowkes, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1** (1987), 7.
- [16] S. Ross e N. Nguyen, *Langmuir*, **4** (1988), 1188.
- [17] R. Willis e R. Shaw, *J. Colloid Interface Sci.*, **31** (1969), 397.
- [18] G. Egloff e C. I. Parrish, *Chem. Rev.*, **19** (1936), 145.

- [19] D. F. Helm e E. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937), 60.
- [20] C. Eaborn, "Organosilicon Compounds" (Butterworths Scientific, London, 1962).
- [21] T. H. Thomas e T. C. Kendrick, *J. Polym. Sci. A-2*, **7** (1969), 537.
- [22] C. W. Lewis, *J. Polym. Sci.*, **33** (1958), 153.
- [23] C. W. Lewis, *J. Polym. Sci.*, **37** (1959), 425.
- [24] W. T. Grubb e R. C. Osthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955), 1405.
- [25] J. A. Semlyen e P. V. Wright, *Polymer*, **10** (1969), 543.
- [26] T. C. Kendrick, B. Parbhoo e J. W. White, "Siloxane Polymers and Copolymers", in S. Patai e Z. Rappoport, eds., "The Chemistry of Organosilicon Compounds" (John Wiley & Sons, Chichester, 1989), Vol. 2 p. 1335.
- [27] L. C. Scala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2** (1959), 297.
- [28] V. S. Papkov, A. F. Bulkin, A. F. Tsarenko, A. A. Zhdanov e K. A. Andrianov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **3** (1978), 239.
- [29] W. Botter Jr, R. F. Soares e F. Galembeck, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6** (1992), 781.
- [30] R. F. Soares, C. A. P. Leite W. Botter Jr e F. Galembeck, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60** (1996), 2001.
- [31] C. A. P. Leite, R. F. Soares, M. C. Gonçalves e F. Galembeck, *Polymer*, **35** (1994), 3173.
- [32] J. M. Klosowski, *Adhes. Age*, (Novembro de 1981), 32.
- [33] D. Feldman, "Polymeric Building Materials" (Elsevier Applied Science, London, 1989).
- [34] J. M. Klosowski e G. A. L. Gant, in R. B. Seymour, Ed., "Plastic Mortars, Sealants and Caulking Compounds", *ACS Symp. Ser.* **113** (1979), 133.
- [35] J. P. Cook, "Construction Sealants and Adhesives" (Wiley-Interscience, New York, 1970).
- [36] H. Schulz, ed., *Polymers in Concrete, 4th International Congress Abstracts*, (Institut für Spanende Technologie und Werkzeugmaschinen, Technischen Hochschule, Darmstadt, 1984).
- [37] R. N. Swamy, *J. Mater. Sci.*, **14** (1979), 1521.
- [38] C. H. M. Hofman-Caris, *New. J. Chem.*, **18** (1994), 1087.

- [39] T. Nakatsuka, H. Kawasaki, K. Itadani e S. Yamashita, *J. Colloid Interface Sci.*, **82** (1981), 298.
- [40] T. Ono, *Org. Coat.*, **18** (1986), 279.
- [41] E. Klumpp e R. Laible, *Angew. Makromol. Chem.*, **57** (1977), 225.
- [42] M. Chang e M. S. Colvin, *US Pat.* 4.873102 A (1989).
- [43] N. Buske e T. Goetze, *Acta Polym.*, **34** (1983), 184.
- [44] J. Solc, *Eur. Pat. Appl.*, 0 054 832 A2 (1981).
- [45] N. Tashiro e O. Maruyama, *Eur. Pat.* 505648 A1 (1992).
- [46] S. Balakrishnan e D. Ramaswamy, *JOCCA*, **4** (1991), 117.
- [47] V. Z. Maslosh, A. F. Popov, V. L. Pashchenko, Yu. P. Kudyukov, V. A. Moroz e A. I. Bukhan'ko, *Sov. Un. Pat.* 1652324 A1 (1991).
- [48] R. L. Templeton-Knight, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **73** (1990), 459.
- [49] R. L. Templeton-Knight, *Chem. Ind.*, **16** (1990), 512.
- [50] J. P. Cohen-Addad, *Polymer*, **24** (1983), 1128.
- [51] J. P. Cohen-Addad e R. Dupeyre, *Macromolecules*, **18** (1985), 1101.
- [52] R. H. Ebengou e J. P. Cohen-Addad, *Polymer*, **35** (1994), 2962.
- [53] M. G. Brereton, *Macromolecules*, **22** (1989), 3667.
- [54] M. G. Brereton, *Macromolecules*, **23** (1990), 1119.
- [55] M. G. Brereton, *Macromolecules*, **26** (1993), 1152.
- [56] T. P. Kulagina, V. M. Litvinov e K. T. Summanen, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **31** (1993), 241.
- [57] T. C. Farrar e E. D. Becker, "Pulse and Fourier Transform NMR - Introduction to Theory and Methods" (Academic Press, New York, 1971).
- [58] F. Bloch; *Phys. Rev.*, **70** (1946), 460; F. Bloch, W. W. Hansen e M. Packard; *Phys. Rev.*, **70** (1946), 474.
- [59] J. W. Emsley, J. Feeney e L. H. Sutcliffe, "High Resolution NMR Spectroscopy" (Pergamon Press, Oxford, 1965).
- [60] S. Meiboom e D. Gill, *Ver. Sci. Instrum.*, **29** (1958), 688
- [61] H. Y. Carr e E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, **94** (1954), 630.
- [62] K. Beshah, J. E. Mark e J. L. Ackerman, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **24** (1986), 1207.
- [63] F. Babonneau, *New J. Chem.*, **18** (1994), 1065.

- [64] S. Diré, F. Babonneau, G. Carturan e J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148** (1992), 62.
- [65] F. Babonneau, J. Maquet e S. Diré, *Polymer Preprints*, **34** (1993), 246.
- [66] M. M. Dubinin, *Zhur. Phys. Chem.*, **34** (1960), 959; *Chem. Rev.*, **60** (1960), 235.
- [67] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, **31** (1972), 578.
- [68] H. L. Ritter e L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, **17** (1945), 782; L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem.*, **41** (1949), 780.
- [69] J. I. Golstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, Jr, C. E. Lyman, C. Fiori e E. Lifshin, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis" (Plenum Press, New York, 1992), p. 69.
- [70] M. Cailler e J.-P. Ganachaud, in J. Shou, P. Kruit e D. E. Newbury (Eds.), *Scanning Microsc. Suppl.*, **4** (1990), 57 e 81.
- [71] H. Niedrig, *Scanning*, **1** (1978), 17.
- [72] G. E. P. Box, W. G. Hunter e J. S. Hunter, "Statistics for Experimenters" (John Wiley and Sons, 1978), p. 324.
- [73] S. J. Gregg e K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity" (Academic Press, London, 1982).
- [74] G. P. Androustopoulos e R. Mann, *Chem. Eng. Sci.*, **34** (1979), 1203.
- [75] R. Mann, G. P. Androustopoulos e H. Golshan, *Chem. Eng. Sci.*, **37** (1981), 337.
- [76] F. Rodriguez, "Principles of Polymer Systems" (McGraw-Hill, New York, 1982), cap. 6.
- [77] G. J. Fleer e J. Lyklema, *Adsorption of Polymers*, in G. D. Parfitt e C. H. Rochester (Eds.), "Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface" (Academic Press, London, 1983), cap. 4.
- [78] D. R. Anderson, *Analysis of Silicones*, in A. L. Smith (Ed.), "Chemical Analysis", Vol. 41, John Wiley and Sons, New York, 1974).
- [79] K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" (Wiley-Interscience, New York, 1970).
- [80] T. Cosgrove, C. A. Prestidge e B. Vincent, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86** (1990), 1377.
- [81] H. Klimisch, G. S. Kohl e J. M. Sabourin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **38** (1987), 247.

- [82] D. A. Loy, G. M. Jason, B. M. Baugher, S. A. Myers, R. A. Assinik e K. J. Shea, *Chem. Mater.*, **8** (1996), 656.
- [83] M. P. Besland, C. Guizard, H. Hovnanian, A. Larbot, L. Cot, J. Sanz, I. Sobrados e M. Gregorkiewitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991), 1982.
- [84] C. B. Burd, *J. Am. Chem. Soc.*, **68** (1946), 364.
- [85] K. Beshah, J. E. Mark e J. L. Ackerman; *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **24** (1986), 1207.
- [86] G. C. Levy e J. D. Cargioli, in T. Axenrod e G. A. Webb (Eds.); "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei Other Than Protons" (John Wiley and Sons, New York, 1974), cap. 17, pp. 251.
- [87] M. Hetem, G. Rutten, L. van de Ven, J. de Han e C. Cramers; *J. High-Res. Chrom. Chrom. Commun.*, **11** (1988), 510.
- [88] J. Mason, "Multinuclear NMR" (Plenum Press, New York, 1987), pp. 317.
- [89] H. Eckert; *Progr. NMR Spectrosc.*, **24** (1992), 159.
- [90] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura e T. Yokokawa; *J. Non-Cryst. Solids*, **127** (1991), 53.
- [91] R. F. Soares, Tese de Mestrado, em andamento.
- [92] X. Zhang, M. Shimoda e A. Toyoda, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **32** (1994), 1339.
- [93] J. G. Powles, A. Hartland e J. A. E. Kail, *J. Polym. Sci.*, **55** (1961), 361.
- [94] C. Cuniberti, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **8** (1970), 2051.
- [95] L. Garrido, J. E. Mark, C. C. Sun, J. L. Ackerman e C. Chang, *Macromolecules*, **24** (1991), 4067.
- [96] E. R. Andrews e R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **18** (1950), 159.
- [97] M. G. Brereton, I. M. Ward, N. Boden e P. Wright, *Macromolecules*, **24** (1991), 2068.
- [98] P.-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics" (Cornell University Press, Ithaca, 1985)
- [99] J. P. Cohen-Addad e J. Guillermo, *J. Polym. Sci.*, **22** (1984), 931;
- [100] J. P. Cohen-Addad e G. Feio, *J. Polym. Sci.*, **22** (1984), 957.
- [101] C. T. Lynch, "Practical Handbook of Materials Science" (CRC Press, Boca Raton, 1989), p. 190.

- [102] L. B. Brunner, *US Pat.* 3.843.601 (1974).
- [103] H. -G. Elias, "Macromolecules 2: Synthesis, Materials and Technology" (Plenum Press, New York, 1984), vol. 1 p. 425-429.
- [104] H. -G. Elias, "Macromolecules 2: Synthesis, Materials and Technology" (Plenum Press, New York, 1984), vol. 2 p. 557-481, 1097-1098.
- [105] J. A. Semlyen, *Adv. Polym. Sci.*, **21** (1976), 41.
- [106] C. I. Vallo, H. Lijiang, P. M. Frontini e J. J. Williams, *J. Mater. Sci.*, **29** (1994), 2481.
- [107] K. Xia e T. G. Langdon, *J. Mater. Sci.*, **29** (1994), 5219.
- [108] R. J. Hunter, "Foundations of Colloid Science" (Clarendon Press, Oxford, 1991), Vol.1, p. 311.