

INFLUÊNCIA DA RESINA EPOXÍDICA DGEBA NO TEMPO DE GELIFICAÇÃO DO SOL-GEL DE SÍLCIO/ZIRCÔNIO

T.I Gomes^{1,2,*}; B. D. P. Martins^{1,2}; J.L. Reis²; E.Y. Kawachi¹; R.B.R. Garcia¹

1- Departamento de Química – Instituto Tecnológico de Aeronáutica
Praça Mal. Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácias – CEP: 12228-900 – São José dos Campos
– SP – Brasil Telefone: (12) 3947-5959 Email: * thaynaipolito@gmail.com
2- Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos – “Prof. Jessen Vidal”
Avenida Cesare Mansueto Giulio Lattes, 1350 – CEP: 12247-014 – São José dos Campos - SP
– Brasil. Telefone: (12) 3905-2423

RESUMO: O processo sol-gel é uma técnica de síntese de materiais onde ocorre uma transição do sistema sol (dispersão coloidal) para o sistema gel, por meio de reações de hidrólise e condensação. Nesse trabalho se estudará a influência da resina epoxídica DGEBA (diglicidil éter de bisfenol A), no tempo de gelificação de um sol-gel de silício/zircônio. A quantidade de DGEBA adicionada ao sistema foi de 2,5 e 20% em relação a massa do sol-gel de Si/Zr. A temperatura de reação também foi uma variável, sendo esta realizada a 40 e 70 °C. Resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) confirmam a ocorrência da transição entre sol e gel na presença da DGEBA. O tempo de transição variou entre 45 e 270 minutos, dependendo da concentração da resina e da temperatura de reação.

PALAVRAS-CHAVE: sol-gel Si/Zr, DGEBA, tempo de gelificação.

ABSTRACT: The sol-gel process is used in material synthesis by hydrolysis and condensation reactions that makes sol (colloidal dispersion) becomes a gel (tridimensional network). The aim of this study is verify the DGEBA (Diglycidyl Ether of Bisphenol A) influence in gelation time of a silicon/zirconium sol-gel. The DGEBA amount added in silicon/zirconium sol-gel was 2,5 and 20% in relative sol-gel Si / Zr weight. The reaction temperature was a variable too, being at 40 and 70 °C. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results confirm the sol-gel transition in DGEBA presence. The transition time varied between 45 and 270 minutes, depending on resin amount and reaction temperature.

KEYWORDS: Si/Zr sol-gel, DGEBA, gelation time.

1. INTRODUÇÃO

O estudo do processo sol-gel teve início em 1846 quando Ebelman sintetizou o primeiro alcoxido metálico a partir do SiCl_4 e álcool, o tetraetoxissilano (TEOS), o mesmo observou que a conversão do produto, se torna um gel, devido à reação de hidrólise com a água presente na atmosfera [1].

O processo sol-gel começou a ser amplamente estudado apenas na década de 70, apresentando vantagens no processamento de materiais, por não exigir, na maioria das vezes, altas pressões e temperaturas, além de possuir uma grande diversidade de aplicações como recobrimentos, membranas, fibras, pós e também por permitir a produção de materiais híbridos e nanocompósitos [2].

A vantagem de se ter um material híbrido é se ter um produto final com a contribuição das propriedades de material polimérico e também de estruturas inorgânicas. Como fase inorgânica é possível utilizar como precursores os alcóxidos e sais, tanto de silício quanto de alumínio, zircônio, titânio e outros, já a fase orgânica pode ser representada por um grande número de monômeros e polímeros, como por exemplo, materiais epóxis, que possuem um custo baixo e quando em conjunto com a fase inorgânica possuem uma vasta aplicação, como em restauração de pedras e ossos, recobrimentos, adesivos, materiais ópticos e eletrônicos [3].

O sol-gel consiste na obtenção de uma dispersão coloidal com partículas de diâmetro entre 10^{-6} e 10^{-10} , denominada sol, que sofre reações de hidrólise e condensação, as quais dão origem a formação de uma rede tridimensional, que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [4].

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), uma resina epóxídica, na transição sol-gel de um inorgânico de silício/zircônio, proposto por Garcia e colaboradores [5].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese do Sol-gel de Si/Zr + DGEBA

A síntese do sol-gel Si/Zr foi baseada na rota de síntese proposta por Garcia e colaboradores [5], o qual utilizou como precursores do silício e zircônio o TEOS (Aldrich) e o acetato de zircônio (Aldrich) em rota ácida e tendo como solvente o isopropanol. Após a obtenção do sol, adicionou-se 2,5 e 20% de DGEBA com relação à massa do sol, e a homogeneização foi feita por meio de uma sonda ultrassônica.

O tempo de gelificação (Tgel) das amostras foi avaliado a 40 °C, em estufa e a 70 °C em circulação de água proveniente de banho termostático. O Tgel foi definido no momento em que o sistema não apresentou mais fluidez.

Utilizou-se a técnica de espectroscopia no infra-vermelho (FTIR, do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy) no sol e no gel seco, a fim de identificar as diferenças entre eles e evidenciar a transição ocorrida entre o sol e o gel.

A Tabela 1 apresenta um resumo das condições de preparo da amostra.

Tabela 1. Condições de preparo da amostra.

Amostra	DGEBA%	T (°C)
SG2,5.40	2,5	40
SG2,5.70	2,5	70
SG20.40	20	40
SG20.70	20	70

2.2 Cura da DGEBA

Com o intuito de verificar o agente do sistema sol-gel Si/Zr capaz de curar a resina epóxídica, foi realizado um estudo onde se misturou a DGEBA com cada reagente utilizado na síntese. A massa de 5g de DGEBA utilizada e o volume de cada reagente de partida apresentado na Tabela 2, foram os mesmos utilizados para a síntese do sol-gel Si/Zr.

Tabela 2. Volume dos reagentes de partida do sol-gel Si/Zr.

Reagente de partida	Volume (ml)
Isopropanol	5,8
Solução Aquosa HNO ₃	2,4
TEOS	15,13
Acetato de Zircônio	1,9

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise visual da amostra de sol-gel 2,5% e sol-gel 20%

Após a adição das diferentes quantidades de resina no sol-gel Si/Zr observou-se que houve uma mudança na coloração da dispersão coloidal, sendo que a amostra com 2,5% de resina DGEBA (SG2,5) manteve-se translúcida e incolor, enquanto a amostra com 20% de resina DGEBA (SG20) apresentou-se translúcida e esverdeada, como mostra a Figura 1.

As amostras após preparadas foram submetidas à temperatura de 40°C e 70°C, e o tempo de gelificação foi determinado quando não se observava mais a fluidez da amostra.



Figura 1. Amostras de sol-gel 2,5 e 20%

Comparando os resultados, apresentados na Tabela 3, em relação às temperaturas empregadas, observa-se que o tempo de gelificação (T_{gel}) foi maior para as amostras submetidas a 70°C, visto que o resultado era esperado já que a temperatura é um dos fatores que catalisam as reações inerentes do processo sol-gel.

Quando comparado o tempo de gelificação em relação à quantidade de DGEBA utilizada, percebe-se que a maior concentração da mesma retarda em aproximadamente 27% o tempo de gelificação, fato este que pode ser explicado pela concentração do alcóxido nas suas amostras, pois sabe-se que quanto maior concentração

menor será o tempo de gelificação. E neste caso, a maior concentração de resina epoxídica faz com que a concentração do alcóxido diminua na solução como um todo.

Tabela 3. Tempo de transição para o gel.

Amostra	Tempo (min)
SG20.40	270
SG2,5.40	200
SG20.70	145
SG2,5.70	45

Com os resultados de espectroscopia de FTIR, foi possível verificar a transição do sol para gel já que houve a diminuição da intensidade da banda do silanol, Si-O(H) em 950 cm^{-1} e o aumento das bandas de vibração 795 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} que estão relacionadas ao Si-O-Si, resultantes da reação de condensação característica do processo sol-gel Si/Zr.

Observa-se também no espectro da Figura 2 as bandas características da resina epoxídica entre 2800 e 3000 cm^{-1} que estão relacionadas às vibrações CH, CH₂, assim como as bandas relacionadas às vibrações dos aromáticos C=C e C-C presentes entre 1500 e 1610 cm^{-1} . A Figura 2 apresenta os espectros do sol e do gel com 2,5% de resina epoxídica. Os espectros do sol e gel com 20% apresentaram a mesma tendência, diferenciando apenas na intensidade das bandas relacionadas à resina epoxídica, que neste caso apresenta-se em maior quantidade.

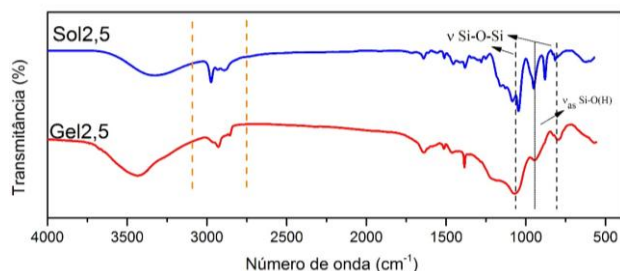


Figura 2. Espectrometria do sol-gel 2,5%

3.2 Análise da cura da DEGBA

As observações feitas na mistura do reagente de partida com a DEGBA estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Observações do comportamento da DEGBA misturada com os reagentes de partida.

Reagente de partida	Observações
Isopropanol	Aumento da viscosidade
Solução Aquosa HNO ₃	Aumento da viscosidade
TEOS	Aumento da viscosidade
Acetato de Zircônio	Aumento da viscosidade seguido de solidificação

Como mostrado na Tabela 4, o único reagente de partir capaz de curar a resina após um dia da homogeneização foi o acetato de zircônio. Devido a essa característica, testes utilizando 0,6g, equivalente a 2,5% de resina sol-gel Si/Zr, foi realizado apenas com o acetato de zircônio. Observou-se que a viscosidade da mistura de acetato de zircônio com uma menor quantidade de resina epoxídica aumenta, porém não ocorre a formação de um sólido como nas amostras com 20% de DGEBA. Essa diferença entre as duas amostras é explicada pelo fato do acetato

de zircônio, na mistura com 0,6g de resina, estar em maior quantidade e assim cura, mas também dilui o sistema, gerando um produto final mais flexível. A Figura 3 apresenta a resina curada proveniente das misturas com 5 e 0,6 g de DGEBA com o acetato de zircônio.

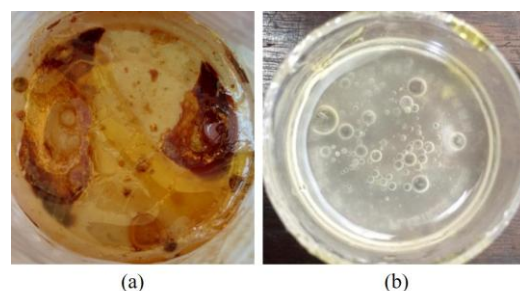


Figura 3. Resina curada. Mistura com acetato de zircônio e (a) 5 g e (b) 0,6 g de DEGBA

4. CONCLUSÃO

A presença de DEGBA no sistema sol-gel de Si/Zr não interferiu na transição sol para gel, como indica os resultados de FTIR. Na comparação em relação a temperatura de reação, o estudo foi coerente com a literatura, já que a maior temperatura acelerou o tempo de gelificação, já a maior concentração de DGEBA, tanto a 40 quanto a 70°C, retarda o tempo de gelificação do sistema.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao ITA pela infraestrutura oferecida para elaboração deste trabalho e ao IAE pelas análises de FT-IR em nome de Milton F. Diniz.

6. REFERÊNCIAS

- [1] D.C.Bradley, R.C.Mehrotra, and D.P.Gaur, *Metal Alkoxides* Nova York: Academic Press, 1978.
- [2] Kickelbick G, *Hybrid material: synthesis, characterization and applications*, Manhattan: Wiley, 2007.



- [3] Yang, J.M.; Shih, C.H.; Chang, C.N.; Lin, F.H.; Jiang, J.M.; Hsu, Y.G.; Su, W.Y.; See, L.C.; *Preparation of epoxy-SiO₂ hybrid sol-gel material for bone cement*. J Biomed Mater Res A, Taoyuan, v. 6, p. 138-46, 2003.
- [4] Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; *O processo sol-gel: Uma versão físico-química*, Araraquara, 1994.
- [5] Garcia, R.B.R.; Silva, F.S.; Kawachi, E.Y.; *The new sol-gel route SiO₂/SrO₂ film preparation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. São José dos Campos, v. 436, p.484– 488, 2013.