

# CAPÍTULO 14

## MÉTODO SOL-GEL PARA POLÍMEROS

Alan dos Santos da Silva e João Henrique Zimnoch dos Santos<sup>1</sup>

### 14.1 UM BREVE HISTÓRICO SOBRE A CIÊNCIA SOL-GEL

Em 1846, durante investigações sobre os ácidos bórico e silícico, Ebelmen<sup>1</sup> sintetizou o primeiro alcóxido de silício, partindo de  $\text{SiCl}_4$ , e devido à exposição deste alcóxido ao ar atmosférico, observou um fenômeno que conheceríamos mais tarde como gelificação. Esse estudo trouxe aspectos importantes sobre o desenvolvimento da ciência sol-gel. Porém, essa ciência e suas potencialidades foram deixadas de lado por muito tempo.

A partir de 1930 a ciência sol-gel começou a ser investigada para a produção de novos materiais. Pouco se sabia sobre os géis formados e diferentes teorias sobre sua natureza foram propostas. Em 1938, Hurd<sup>2</sup> sistematizou as diferentes teorias, as confrontou com observações experimentais e propôs mecanismos de formação baseados em condensação, tendo grande impacto na aceitação do modelo fibrilar, segundo o qual a estrutura de rede do *gel* consistiria de um esqueleto polimérico de ácido silícico e uma fase líquida contínua – aprisionada na sua estrutura.

O aprimoramento do conhecimento sobre o processo sol-gel envolvendo alcóxidos metálicos despertou o interesse da indústria cerâmica, devido ao controle das

---

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

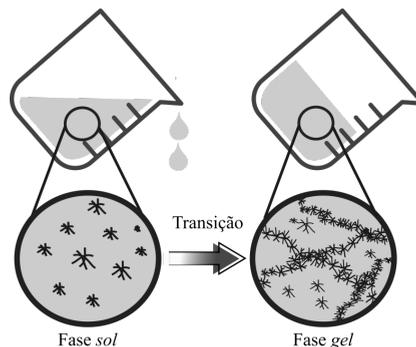
propriedades dos materiais produzidos. No entanto, mesmo diante de inúmeras aplicações da ciência sol-gel, e possibilidades de produção de tecnologias complexas, o marco para a difusão desta ciência está associado à produção de monolitos.<sup>3,4</sup> A possibilidade de produzir vidro a baixas temperaturas e, conseqüentemente baixos custos, levou a indústria a investir intensamente nessa expectativa. Entretanto, concluiu-se a inviabilidade dessa abordagem para a produção de vidro – principalmente peças grandes, visto a necessidade de meses de secagem para que o monolito não apresente imperfeições, como rachaduras. Porém a difusão e releitura do conhecimento dessa ciência possibilitou novas propostas, possibilidades e desenvolvimento a diversas áreas, sendo aplicada atualmente em polímeros, isolantes térmicos (inclusive os utilizados pela Nasa), sensores, nanofármacos, entre tanto outros materiais.

Até aqui, pudemos entender um pouco do contexto histórico no qual a ciência sol-gel está inserida. A partir deste ponto, buscaremos compreender, através de suas particularidades, o que faz dessa uma ciência tão difundida, renovada e impactante, mesmo após tanto tempo. Essa compreensão será construída utilizando-se como área-exemplo a tecnologia de polímeros com foco em nanotecnologia.

## 14.2 MÉTODOS SOL-GEL

### 14.2.1 DEFINIÇÃO DE SOL E GEL

O processo sol-gel é compreendido como a transição de um sistema em fase sol para a fase gel, porém o que significa cada fase? Pois bem, as definições de *solegel* possuem muitas variações, e uma excelente e profunda discussão sobre isso foi levantada por Innocenzi.<sup>5</sup> De uma forma mais simples, sol pode ser compreendido como uma suspensão coloidal, onde partículas (~1-1.000 nm) estão dispersas em uma fase líquida. O termo gel representa uma rede sólida, porosa e contínua que engloba e ao mesmo tempo é rodeada por uma fase líquida contínua. A Figura 14.1 a seguir ilustra uma das tantas compreensões de *sol* e *gel* e sua transição.



**Figura 14.1** – Transição entre fases sol e gel. A transição para fase gel ou apenas gelificação, pode ser facilmente identificada ao inclinar o reator e verificar que o material não escorre, ou escorre muito lentamente, devido à elevada viscosidade do gel.

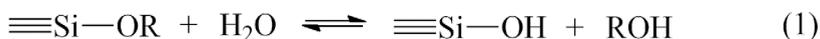
Conforme ilustrado pela Figura 14.1, é possível identificar a mudança da fase sol para a fase *gel* pela simples inclinação do recipiente onde a reação está ocorrendo, pois ao fazer isto, é possível verificar que a solução não escorre mais, indicando o enrijecimento da mesma, devido à formação das redes interconectadas. É importante notar que o que verificamos visualmente é a gelificação tardia do material, pois o momento exato de início da gelificação, também chamado de tempo de gelificação não é uma propriedade macroscópica e sendo assim, não pode ser verificada visualmente. A identificação do tempo de gelificação se dá através de técnicas instrumentais.

Além dessa etapa, o processo sol-gel envolve outras seguintes, como envelhecimento, secagem e, em alguns casos, pós-tratamentos. De acordo com o tipo de material ou aplicação-alvo, a aplicação dessas etapas é necessária. Essas informações podem ser encontradas, com riqueza de detalhes, na obra de Brinker e Scherer.<sup>6</sup>

### 14.2.2 MÉTODO SOL-GEL HIDROLÍTICO CONVENCIONAL: PARTINDO DE ALCÓXIDOS

Desde de Ebelmen<sup>1</sup> inúmeros estudos buscaram compreender o que seria o material gelatinoso descrito por ele, e o que levaria à sua formação. Esses estudos estabeleceram duas reações extremamente importantes no processo sol-gel: hidrólise e condensação. De forma bem introdutória o que ocorre no processo sol-gel convencional é a hidrólise do precursor alcóxido e a policondensação destas unidades hidrolisadas, produzindo grandes cadeias poliméricas através das ligações  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  (Figura 14.2).

Hidrólise



Esterificação

Condensação de álcool



Alcoólise

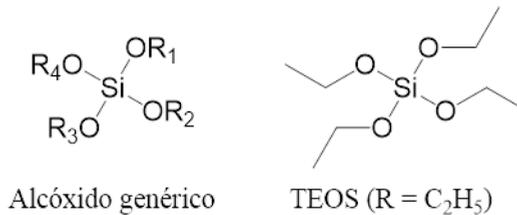
Condensação de água



Hidrólise

Figura 14.2 – Etapas reacionais envolvidas no processo sol-gel baseado em hidrólise de alcóxidos.

Fazendo um paralelo com o estudo de Ebelmen, o que foi observado ao deixar o alcóxido em contato com o ar atmosférico, foi a hidrólise do mesmo pela umidade do ar, a transição para a fase gel devido às reações de condensação, gerando um material com aspecto gelatinoso, e por fim, após determinado período, a densificação da rede e a produção de um material sólido. Atualmente, sabemos que o alcóxido preparado por Ebelmen se tratava do Tetraetoxisilano (TEOS), um dos mais versáteis e utilizados alcóxidos de silício (Figura 14.3).



**Figura 14.3** – Representações de estrutura genérica de alcóxidos de silício e estrutura de tetraetoxisilano (TEOS), um dos alcóxidos mais utilizados em processos sol-gel.

Antes de prosseguirmos, podemos racionalizar sobre alguns aspectos importantes representados pelas Figuras 14.2 e 14.3.

i. É importante notar que por mais que as etapas reacionais de hidrólise e condensação (Equações (14.1), (14.2) e (14.3)) sejam abordadas de forma individual, geralmente a condensação inicia-se antes que a hidrólise do alcóxido seja completa;

ii. Há condições experimentais em que a etapa de hidrólise pode ser rápida e aproximadamente completa, porém nestes casos não há a observação de gelificação;<sup>7</sup>

iii. Os equilíbrios demonstrados pelas Equações (14.1), (14.2) e (14.3), podem ser favorecidos ou inibidos, de acordo com as condições experimentais;

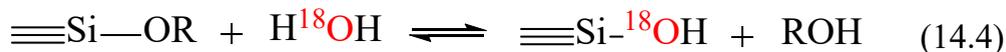
iv. O processo sol-gel partindo de um alcóxido do tipo Si(OR)<sub>4</sub>, como o TEOS, produz sílica (SiO<sub>2</sub>); e

v. A substituição de um grupo OR em Si(OR)<sub>4</sub>, por um grupo não hidrolisável R', produz derivados organo-substituídos (chamados organotrialcóxidosilanos, ou apenas organoalcóxidosilanos), R'Si(OR)<sub>3</sub>. Esses organoalcóxidosilanos podem ser misturados em processos sol-gel partindo de Si(OR)<sub>4</sub>, resultando em sílicas modificadas com grupos R', também denominadas de ormosil ou sílicas híbridas.

O conhecimento e controle das etapas de hidrólise e condensação dos métodos sol-gel convencionais, possibilitaram e ainda possibilitam o desenvolvimento de novos processos e tecnologias. Os métodos se tornaram ainda mais interessantes, devido ao fato desse controle estar associado à simples manipulação de fatores experimentais. A seguir discutiremos particularidades das reações de hidrólise e condensação, assim como a influência de alguns desses fatores sobre elas.

### 14.2.3 HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO

A hidrólise ocorre por reação de substituição nucleofílica bimolecular (SN<sup>2</sup>), através do ataque nucleofílico do oxigênio ao átomo de silício, conforme verificado em experimento utilizando água com marcação isotópica.<sup>8</sup> O mesmo comportamento é proposto para reações envolvendo organoalcóxidos.

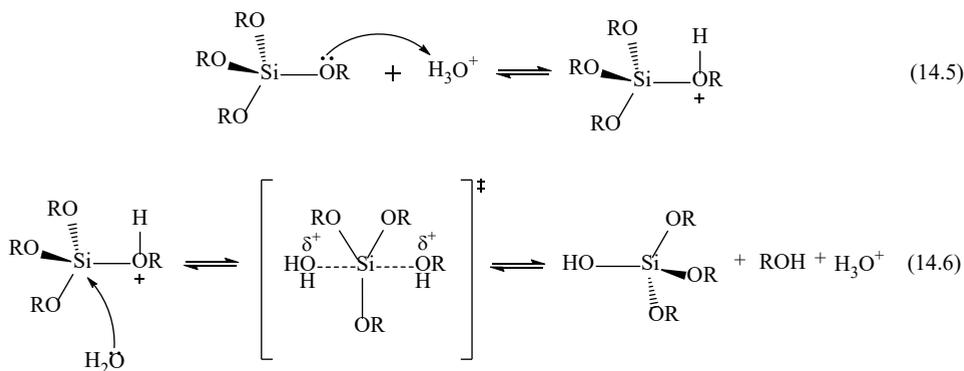


As etapas de condensação levam à formação da ligação siloxano (Si-O-Si) e à produção de álcool e/ou água (Equações (14.2) e (14.3)). Igualmente à etapa de hidrólise, há fatores que podem influenciar essa etapa. Alguns desses fatores serão discutidos a seguir.

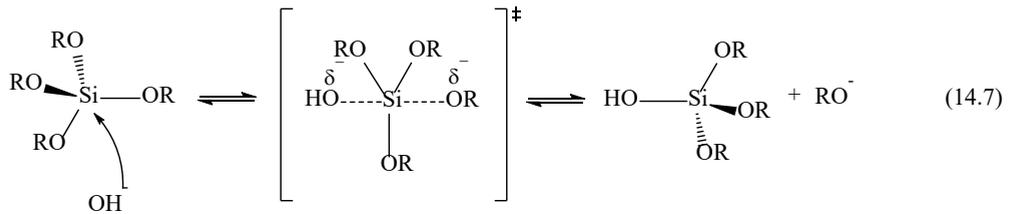
#### Efeito de catalisadores

O uso de catalisadores promove reações de hidrólise mais rápidas e completas. Ácidos minerais e hidróxido de amônio são os catalisadores mais comuns nos métodos *sol-gel*, porém ácidos orgânicos, ácidos de Lewis, aminas e aminoácidos também vêm sendo utilizados.

A reação de hidrólise catalisada por ácidos envolve a protonação do alcóxido precursor, seguida de um ataque nucleofílico pela água ao átomo de silício, levando à formação de um estado de transição pentacoordenado.<sup>6,9</sup> O efeito retirador de densidade de carga associado ao átomo de oxigênio da água, permite a diminuição da carga sobre o alcóxido protonado, permitindo a liberação do álcool. Por fim, há a inversão da configuração tetraédrica do silício, abstração do próton e a formação do monômero hidrolisado. Note que como esperado, o catalisador é regenerado ao final do processo:<sup>6</sup>



A reação de hidrólise catalisada por base apresenta a mesma racionalização, com pequenas diferenças. Aqui, o ataque nucleofílico ao átomo de silício será feito pelos ânions hidroxila, levando à formação de um estado de transição pentacoordenado, com carga negativa deslocalizada. O grupo de entrada OH<sup>-</sup> desloca o grupo OR<sup>-</sup>, invertendo a configuração tetraédrica do silício<sup>6,9</sup>:



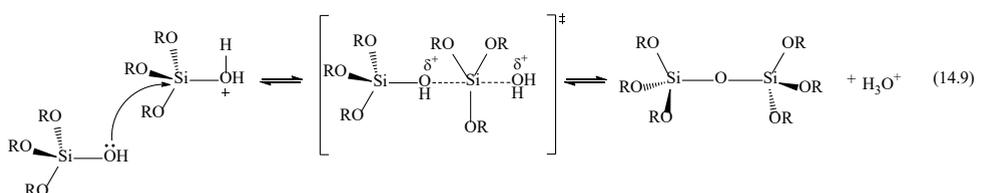
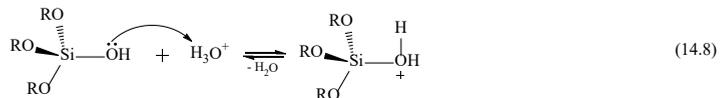
É importante notar que devido à aproximação do ânion ao átomo de silício, há uma pequena carga negativa sobre o silício, até que a mesma seja deslocada.

Comparando os intermediários formados em ambas as propostas de mecanismos podemos observar algumas hipóteses importantes para entendermos o processo sol-gel:

i. Na hidrólise catalisada por ácido, a formação de um estado de transição carregado positivamente tende a ser inicialmente estabilizado pelo efeito indutivo promovido pelos grupos OR. Essa estabilização proporciona rápida taxa de hidrólise, para a formação da espécie  $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{OH}$ . Porém, com o aumento da substituição de grupos OR por grupos OH, ou seja, com a sequência de reações de hidrólise, há a destabilização do estado de transição, visto que os grupos OH possuem maior caráter eletroretirador. Isso faz com que a taxa de hidrólise diminua a cada substituição; e

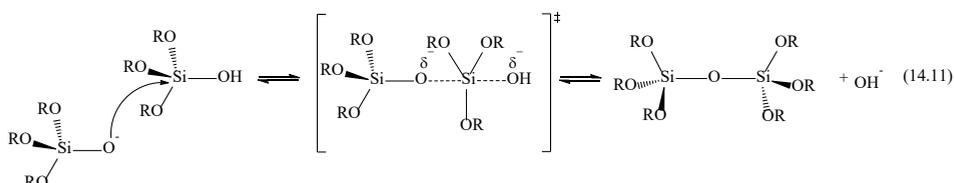
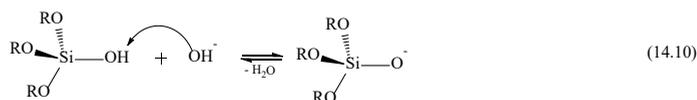
ii. Na hidrólise catalisada por base, o átomo de silício apresenta-se levemente carregado negativamente, gerando um estado de transição instável. Essa instabilidade é acentuada pela eletrodoação estabelecida pelos grupos OR, devido ao efeito indutivo, tornando o processo de hidrólise mais lento. Porém, uma vez iniciada a hidrólise, a presença de grupos OH estabilizam o estado de transição, através do efeito eletroretirador, amenizando a carga sobre o átomo de silício. Essa estabilização faz com que a taxa de hidrólise aumente a cada substituição. O mesmo é válido para a substituição dos grupos OR por grupos OSi (que provêm das reações de condensação), visto que, em muitos casos, as reações de hidrólise e condensação ocorrem em paralelo.

As reações de condensação catalisadas por ácido envolvem a protonação do monômero hidrolisado, seguido pelo ataque nucleofílico de outra espécie hidrolisada, então há a formação do estado de transição, com a aproximação do monômero e afastamento da molécula de água como grupo de saída. Ao final do processo, há a formação da ligação siloxano Si-O-Si.



É importante observar que as espécies envolvidas nessas reações não se limitam às monohidrolisadas, o que torna possível uma série de possibilidades de diferentes combinações durante as condensações, como bem aponta Schubert no livro *Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process*.<sup>10</sup>

As reações de condensação catalisadas por base envolvem a desprotonação de espécies hidrolisadas, formando o nucleófilo  $(OR)_3Si^-$ . O mecanismo proposto é muito semelhante ao da reação de hidrólise catalisada por base, com a diferença do nucleófilo envolvido. Novamente, as Equações (14.10) e (14.11) apresentam espécies monohidrolisadas participando do processo, porém há uma grande complexidade de espécies e, portanto, de condensações possíveis.



A partir daqui, podemos observar algumas características de cada tipo de reação:

i. Visto que a susceptibilidade à protonação sofre interferência de grupos ligados ao átomo de Si, e que a presença de grupos como OR facilitam a protonação (Equação 14.10), as reações de condensação catalisadas por ácido geralmente envolvem as espécies como terminações de cadeias e espécies monohidrolisadas e, raramente ocorre no meio das cadeias. Isso produz estruturas mais longas, menos ramificadas, visto que o crescimento das estruturas ocorre preferencialmente na ponta das cadeias pré-existentes; e

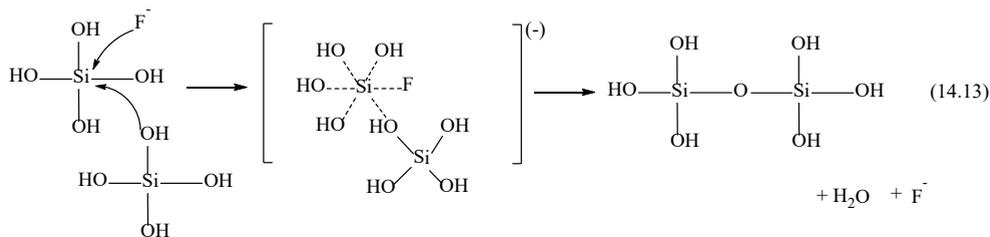
ii. A substituição de grupos OR por OH (ou OSi) torna o átomo de silício mais susceptível a ataques nucleofílicos e, ao mesmo tempo, aumenta a acidez dos prótons presentes, sendo estes mais facilmente abstraídos por uma base (ou eletrófilo). Dessa forma, reações de condensação catalisadas por base favorecem a reação entre espécies altamente condensadas (devido ao aumento da carga positiva sobre o átomo de Si) e estruturas menores ou menos condensadas. Isso leva à formação de estruturas menores e mais ramificadas, visto que aqui as reações não estão limitadas às extremidades das cadeias, mas sim favorecidas por reações ao longo das mesmas.

Se nós considerarmos o que já sabemos sobre essas reações catalisadas por ácido poderemos compreender algumas observações experimentais gerais sobre ela:

i. Durante a hidrólise, a solução apresenta aspecto transparente ou levemente esbranquiçado;

ii. A gelificação (transição da fase *sol* para a fase *gel*) demora muitas horas ou dias. Isso pode ser compreendido pelo fato das reações de condensação produzirem estru-





Como proposta pela Equação(14.12) (etapa de hidrólise), a atuação do ânion fluoreto com nucleófilo levaria à formação de um estado pentacoordenado altamente instável, seguida do ataque nucleofílico ao silício hipervalente, resultando em um estado hexacoordenado instável, e após transferência de prótons, à eliminação de ROH.<sup>6</sup>

Como já vimos, reações de hidrólise envolvendo nucleófilos carregados (Equação (14.7)) tendem a se tornar mais rápidas conforme há substituição de grupos OR por OH (ou OSi) e, ao aliarmos a isto, o fato de que na reação catalisada por ânions fluoreto (nucleófilo carregado) há produção de dois estados altamente instáveis, é possível entender o grande aumento na taxa de hidrólise. Com o aumento na taxa de hidrólise, mais espécies reativas a serem consumidas na etapa de condensação serão formadas, porém diferentemente do que normalmente ocorre na catálise ácida, aqui a gelificação ocorre rapidamente, demonstrando que as reações de policondensação também ocorrem rapidamente. A partir disso, se propôs um mecanismo de ataque nucleofílico assistido por ânions fluoretos (Equação (14.13)), onde devido ao pequeno volume, o ânion consegue se adicionar na esfera de coordenação do átomo de silício, deixando-o ainda mais positivo, o que é extremamente necessário para o ataque do nucleófilo  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Com a eliminação de água e restauração do catalisador ( $\text{F}^-$ ) há a formação da ligação siloxano.<sup>6,12</sup> Essa possibilidade explica o fato de que sílicas produzidas por esse método apresentam propriedades estruturais muito semelhantes àquelas produzidas por catálise básica, porém com taxas de hidrólise muito mais altas e tempo de gelificação muito menor. Atualmente, além de HF, se utilizam sais como fonte de ânions fluoreto.

### Efeito da água

Uma observação bastante difundida demonstra que o aumento da razão  $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$  promove o aumento da taxa de hidrólise em sistemas catalisados por ácido, revelando o papel reativo da água nessa reação.<sup>6</sup> Porém, em sistemas catalisados por base existem algumas divergências entre a existência ou não de influência dessa razão sobre a reação de hidrólise. Além disso, o aumento da taxa de hidrólise irá produzir mais espécies consumidas na etapa de condensação, logo, a razão  $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$  tem efeito sobre esta etapa (ao menos para sob catálise ácida). É importante notar que a variação dessa razão, assim como os demais parâmetros, pode levar a materiais com diferentes propriedades físicas, como área específica, tamanho e volume de poro, diâmetro de partícula, entre outras.<sup>13</sup>

### Efeito do solvente

O uso de solventes é necessário para garantir a miscibilidade dos reagentes e a homogeneidade do sistema, visto que geralmente os alcóxidos são imiscíveis em água.

Essa homogeneização do sistema é essencial principalmente para a etapa de hidrólise (por ser dependente de espécies hidrossolúveis ou até mesmo da própria água). Solventes próticos, apróticos, polares ou apolares podem ser utilizados e, assim como tudo o que vimos até aqui, esta escolha também afeta as taxas de reação, assim como as propriedades do material produzido.<sup>10</sup>

Solventes polares (como água e álcoois) promovem a solvatação de espécies polares, como espécies hidrolisadas. Porém, a presença de maiores momentos de dipolo, pode influenciar na desestabilização de sistemas carregados, por exemplo, quando há a presença de íon  $H_3O^+$  ou  $OH^-$  (comum em sistemas catalisados por ácido ou base, respectivamente). Por outro lado, solvente menos polares (como THF) podem ser utilizados para a solvatação de espécies nãohidrolisadas, sendo úteis para a remoção de espécies que não reagiram, por exemplo.<sup>6</sup>

Solventes próticos podem afetar as taxas de reação em sistemas catalisados por ácido e/ou por base, de acordo com a labilidade dos prótons, devido à possibilidade de interações por ligações de hidrogênio com íons  $H_3O^+$  ou  $OH^-$ , levando à diminuição da atividade dos catalisadores, por exemplo. Enquanto isso, o uso de solventes apróticos aumenta a força de  $OH^-$  como nucleófilo, por não haver interações solvente-íon por ligações de hidrogênio.<sup>6</sup>

Outra propriedade física do solvente que influencia fortemente a reação é a viscosidade. Se pensarmos que uma das características do mecanismo  $SN_2$  envolvido na etapa de hidrólise é o rearranjo do grupos de entrada e de saída, ou seja, a reorganização do átomo de silício, então quanto maior a viscosidade e, conseqüentemente, a resistência ao movimento, menor a possibilidade desta reorganização ocorrer.<sup>14</sup>

### **Efeito dos ligantes**

Além dos efeitos indutivos discutidos anteriormente, a etapa de hidrólise de alcóxidos, que é essencial para o processo sol-gel, independente do tipo de catálise aplicada, é altamente afetada por efeitos estéricos, ou seja, pelo aumento do volume dos ligantes.<sup>10</sup> A presença de ramificações nos grupos alcóxidos torna a etapa de hidrólise ainda mais lenta, quando comparada à presença de alcóxidos de cadeia linear.<sup>6</sup>

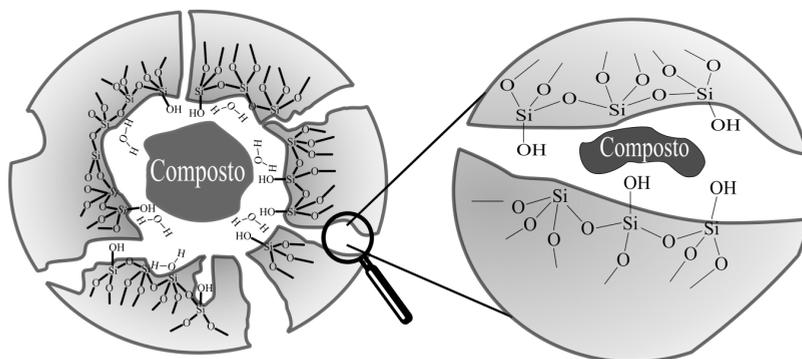
É importante ressaltarmos que a busca pelo conhecimento experimental e teórico sobre os ligantes e suas influências no processo sol-gel proporcionou um novo horizonte de possibilidades: produção de materiais inorgânico-orgânicos ou híbridos.

## **14.3 MATERIAIS HÍBRIDOS POR MÉTODO SOL-GEL**

A obtenção de materiais baseados em sílica, constituídos de combinações entre blocos inorgânico e orgânico é indiscutivelmente um dos maiores feitos da ciência sol-gel. As brandas condições reacionais, que mantêm a integridade dos compostos orgânicos e suas propriedades, aliadas às possibilidades de utilização de diferentes organosilanos, levam inúmeras aplicabilidades dos materiais produzidos, de acordo com suas propriedades químicas e físicas.<sup>10</sup>

Os materiais híbridos obtidos por processo sol-gel podem ser separados em classe I e classe II, de acordo com o método de obtenção. Materiais classe I são aqueles onde não há formação de ligação química entre os compostos orgânicos e a rede de sílica, enquanto nos materiais classe II há a interação entre rede e compostos orgânicos por ligações covalentes.

Materiais classe I podem ser produzidos pela simples dissolução das unidades orgânicas na solução precursora (por exemplo, TEOS, água e catalisador em etanol), gerando o aprisionamento destas unidades conforme as estruturas de rede se formam ao seu redor.<sup>10</sup> Esse método é bastante comum para finalidades de encapsulamento e liberação controlada de fármacos (*drug delivery*), além de tantas outras, onde há o interesse em manter o composto orgânico protegido até que encontre determinada condição, sendo facilmente liberado ao meio externo, conforme ilustra a Figura 14.4.

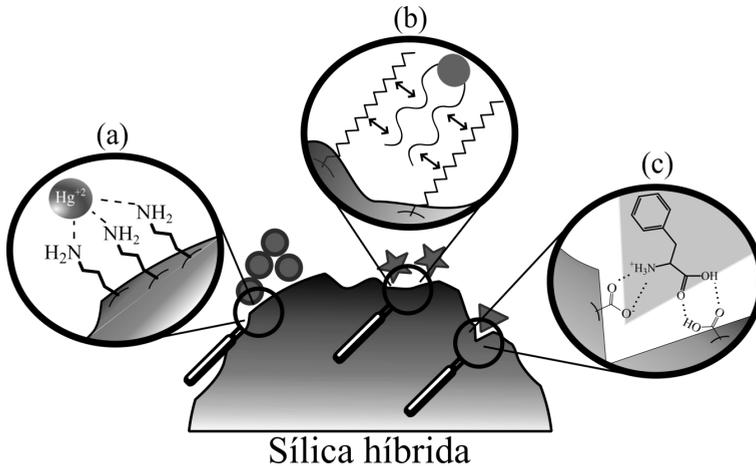


**Figura 14.4** – Ilustração de encapsulamento de determinado composto no interior de uma estrutura a base de sílica. Em destaque: a presença de poros no material também pode servir como uma forma de reter o composto orgânico.

No caso de polímeros orgânicos, as redes orgânica e inorgânica poderão apresentar interpenetrações, porém sem interações por ligações covalentes. A presença de compostos orgânicos pode influenciar o processo de gelificação, pela alteração da polaridade do meio.

Materiais de classe II podem ser produzidos através da incorporação de compostos orgânicos à rede de sílica através de ligações covalentes<sup>10</sup>. Uma forma amplamente conhecida de produzir essa classe de materiais é através da utilização de organoalcóxissilanos. Lembrando que organoalcóxissilanos são organo-derivados de alcóxidos genéricos, ou seja, alcóxidos com (ao menos) um dos grupos OR substituído por grupos orgânicos R' (ver item v, Seção 3.1). Como a ligação Si-C apresenta estabilidade aos processos de hidrólise, o grupo funcional orgânico estará presente na estrutura final obtida pelo processo sol-gel. Como vimos anteriormente, a natureza desse grupo afeta as etapas de hidrólise e condensação. Uma estratégia muito utilizada é a mistura de alcóxidos (como TEOS) e organoalcóxissilanos (normalmente este em menor quantidade), a fim de produzir materiais com alta densidade de rede, característica de materiais baseados em alcóxidos, e com funcionalizações químicas, específicas de cada organoalcóxissilano.<sup>10</sup>

Diversos estudos utilizam essa abordagem na produção de adsorventes, materiais alvo-seletivos, biossensores, aditivos, materiais com capacidades autolimpantes, anti-biofilme, entre tantos outros (Figura 14.5). As estruturas e propriedades dos materiais de classe II (assim como os de classe I) dependem diretamente da metodologia aplicada nas suas produções. Portanto, o conjunto deve ser pensado conforme a aplicação desejada.



**Figura 14.5** – Ilustração de sílica híbrida produzida por método sol-gel e algumas possibilidades de aplicação. Detalhes exemplificam atuação desses materiais na (a) pré-concentração de metais; (b) interação com compostos lipofílicos; e (c) interação alvo-específico.

Outra grande possibilidade envolvendo materiais híbridos, em especial sílicas híbridas é a produção de materiais com diferentes camadas, sendo possível manter o núcleo de sílica, recoberto por matrizes poliméricas (ou ao contrário). Esse tipo de material pode ser obtido como os materiais de classe I e II, dependendo da finalidade e da metodologia aplicada.

Após esse panorama sobre materiais híbridos, e tendo em foco o escopo deste livro, iremos abordar essas possibilidades existentes na combinação polímero-sílica sol-gel em nanomateriais. Porém, precisamos entender como é possível alcançarmos dimensões nanométricas utilizando a ciência sol-gel e para isso, nos introduziremos ao método mais conhecido e aplicado para esta finalidade: o Método de Stöber.

## 14.4 MÉTODO SOL-GEL APLICADO À NANOTECNOLOGIA

### 14.4.1 SÍNTESE COLOIDAL: MÉTODO DE STÖBER

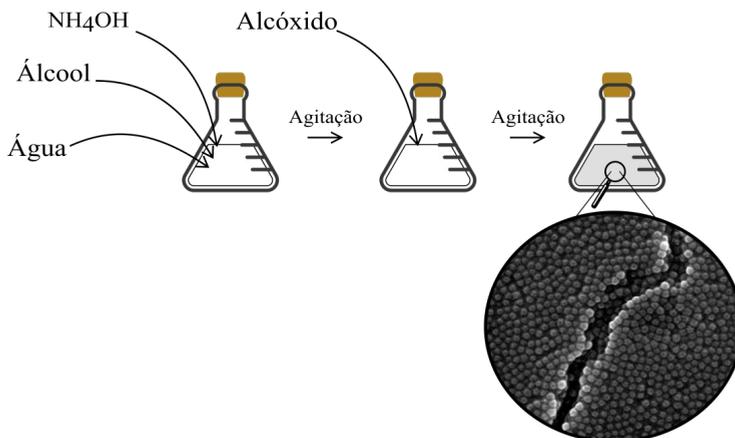
Em 1968, Werner Stöber e colaboradores<sup>15</sup> estabeleceram um modo de produzir partículas de sílica monodispersas, com formato esférico e tamanhos na faixa de microns e submicrons. Em seus estudos, Stöber e col. sintetizaram esferas de sílica (< 50

nm até 2  $\mu\text{m}$  em diâmetro), sob condições experimentais brandas (temperatura ambiente e pressão atmosférica) através da hidrólise e condensação de alcóxidos de silício – note o processo sol-gel ocorrendo aqui – em soluções alcoólicas.<sup>15</sup> Esse trabalho se tornou um marco no desenvolvimento da nanotecnologia e uma leitura necessária para qualquer pessoa que atue no campo de nanopartículas de sílica.

### Conceitos básicos

O método de Stöber consiste no processo sol-gel catalisado por base (as mais comuns são  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{NaOH}$ , porém há grande diversidade), utilizando álcoois como solvente. Como vimos anteriormente, uma das características desse processo é a produção de partículas menores e esféricas, que se agregam, formam partículas maiores e por fim a rede sólida. E se pudéssemos evitar a formação dessa rede sólida? Talvez, o ponto central do trabalho de Stöber tenha sido compreender a importância de evitar essas interações interpartículas. Nós poderíamos pensar no método de Stöber como um processo sol-gel catalisado por base idealmente diluído, onde há formação de partículas esféricas, tão afastadas, que as interações coulombianas (que decaem com o quadrado da distância) entre elas não apresentam força suficiente para a induzir o processo de agregação. Porém, cabe ressaltar o aspecto simplificado, para fins didáticos dessa explicação, visto os inúmeros e complexos fatores e mecanismos envolvidos nesse método.

A Figura 14.6, a seguir, apresenta uma releitura da metodologia que Stöber utilizou em seu estudo.



**Figura 14.6** – Ilustração de produção de nanopartículas através de método de Stöber. Destaque: Micrografia obtida em análise por microscopia eletrônica de varredura (magnificação: 3000x; diâmetro médio: 290 nm), cedida pelo autor.

Através da Figura 14.6, o experimento para produção de nanopartículas de sílica parece bastante simples, porém vários fatores foram investigados por Stöber e col., como:

- i. Concentração de hidróxido de amônio (ou de amônia);
- ii. Concentração de água;

- iii. Concentração de alcóxido;
- iv. Natureza do alcóxido;
- v. Solvente e combinações de solventes; e
- vi. Tempo de reação.

Além dos fatores listados, atualmente podemos adicionar outros, como temperatura, velocidade de adição do alcóxido, agitação, força iônica, entre outros. Isso nos demonstra o nível de complexidade, mas também a quantidade de possibilidades de sínteses envolvendo esse método. Antes de prosseguirmos para entendermos alguns fatores importantes envolvidos nesse método, podemos atentar para alguns pontos desse experimento:

- i. A identificação da formação de nanopartículas é facilmente identificada pela transição de uma solução perfeitamente transparente para uma solução com aspecto que varia desde levemente azulado até leitoso. Isso se deve pela interação das partículas coloidais com a luz e, conforme a concentração ou o tamanho destas partículas aumenta, mais intenso este tipo de interação; e

- ii. No experimento citado, as partículas são mantidas em solução reacional e alíquotas são coletadas para a análises. É importante notar que quando sintetizamos esse tipo de material para aplicações futuras, é extremamente importante remover as nanopartículas do meio reacional, para evitar que as mesmas continuem reagindo e aumentando o seu tamanho. Uma forma bastante utilizada é a centrifugação sob rotações superiores a 10.000 rpm (facilmente alcançável por centrífugas de laboratório) por tempos que variam de 10 a 60 minutos. Dessa centrifugação é obtido o que chamamos de *pellet*, que pode ser lavado com o mesmo álcool utilizado na reação, a fim de remover o resíduo de catalisador e alcóxido. Esse processo pode ser repetido várias vezes e, por fim, o *pellet* pode ser ressuspenso em álcool ou em água com auxílio de banho ultrassônico, ou seco por inúmeras técnicas.

A seguir, abordaremos importantes parâmetros experimentais e suas influências sobre o método de Stöber.

### **Importância de parâmetros reacionais**

#### *Concentração de TEOS, água e hidróxido de amônio*

A complexidade de interações envolvendo TEOS, água e hidróxido de amônio torna essencial que o estudo das condições experimentais considere os três componentes. As concentrações desses reagentes devem ser cuidadosamente estudadas de acordo com a finalidade do material produzido, pois variações em qualquer uma delas reflete em mudanças em propriedades, como diâmetro de partículas e sua dispersão. Ainda que cada caso e objetivo deva ser avaliado cautelosamente, alguns aspectos gerais e intrigantes sobre a influência de TEOS, água e hidróxido de amônio à síntese de nanopartículas podem ser observados:

- i. A diminuição da concentração dos três componentes simultaneamente leva à produção de nanopartículas com diâmetros menores;

ii. O aumento da concentração dos três componentes simultaneamente leva à produção de nanopartículas com diâmetros maiores;

iii. Mantendo fixas as concentrações de TEOS e  $\text{NH}_4\text{OH}$  é possível variar o tamanho das nanopartículas obtidas, através da variação da concentração de água. O comportamento da água e sua influência sobre o diâmetro das nanopartículas é bastante complexo e dependente da concentração, porém ainda não foi totalmente compreendido. O aumento da quantidade de água até determinada concentração ( $\sim 10\text{ M}$ )<sup>16,17</sup> leva ao aumento de diâmetro das nanopartículas e, acima deste valor, é verificada a diminuição do tamanho das nanopartículas sintetizadas; e

iv. A diminuição da concentração de  $\text{NH}_4\text{OH}$  leva à diminuição dos tamanhos de partículas obtidas. É importante ter em mente que existe um limite para essa diminuição de concentração, abaixo do qual não há formação de nanopartículas;

v. No momento de estabelecermos os protocolos de síntese de nanopartículas por esse método, é muito importante considerarmos a quantidade de água já presente nos reagentes (etanol e hidróxido de amônio).

### **Solvente**

O solvente utilizado na reação também influencia no diâmetro das nanopartículas por diversos fatores. Um exemplo dessa influência está associado ao tamanho do álcool utilizado. Conforme o aumento da cadeia carbônica do álcool, maior o diâmetro das partículas obtidas.<sup>18</sup> Podemos associar essa observação à viscosidade dos solventes (etanol é aproximadamente duas vezes mais viscoso que o metanol, por exemplo), pois como vimos anteriormente, o aumento da viscosidade pode impedir o rearranjo necessário para a reação de hidrólise (mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$ ), diminuindo a taxa de hidrólise e por sua vez, promovendo a diminuição de espécies hidrolisadas, que serão consumidas na etapa de condensação. Além disso, o aumento da viscosidade diminui a velocidade de difusão dos monômeros formados, e proporciona um aumento da concentração local, gerando a formação de partículas maiores.

### **Temperatura, tempo e agitação**

O aumento da temperatura promove a obtenção de partículas com menores diâmetros, possivelmente por dois fatores: (i) o aumento da taxa de nucleação, que promove a produção de partículas menores; e (ii) a diminuição da viscosidade do solvente, o que promove o aumento da difusão das espécies reativas.

Ao contrário do que ocorre com a temperatura, o aumento do tempo de reação leva ao aumento do diâmetro das partículas, e uma possibilidade está associada ao meio reacional. Como a solubilidade da sílica aumenta em meio básico (condição no método de Stöber), o aumento do tempo de reação possibilita a redissolução de partículas menores e reorganização em partículas maiores. O mesmo é observado para a agitação, onde o seu aumento está associado ao aumento da possibilidade de colisões entre partículas e conseqüentemente a coagulação das mesmas.

### **Secagem**

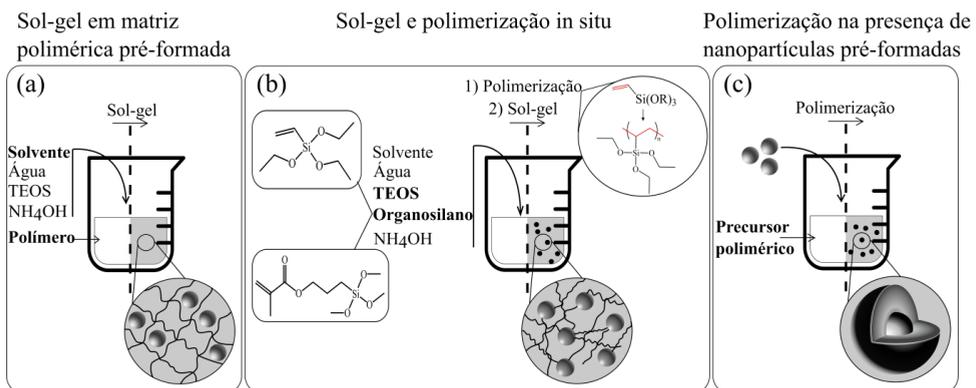
Um dos pontos fracos do método de Stöber é a obtenção de nanopartículas em estado sólido. Isso se faz necessário, pois a permanência das nanopartículas em sus-

pensão pode acarretar em eventos de agregação ao longo do tempo, modificando suas propriedades físicas. Frente a isso, diversos métodos de secagem estão disponíveis em literatura, porém eles também têm suas limitações. Secagens convencionais em estufa (temperaturas acima de 60 °C) precisam ocorrer na ausência de água, caso contrário pode haver o aumento a interação partícula-partícula. Para isso, utilizam-se técnicas de desidratação com solvente, normalmente álcoois, onde as partículas são submetidas a diferentes gradientes de álcool:água. Outra técnica é a liofilização, na qual a amostra é congelada instantaneamente em nitrogênio líquido e colocada em um sistema de baixa pressão (alto vácuo) e baixa temperatura, permitindo que a água presente no material passe do estado sólido para o gasoso, minimizando colapsos da estrutura devido à pressão capilar exercida pela evaporação do solvente. Porém, para cada aplicação e contexto, as condições de secagem devem ser muito bem definidas.

A existência de influência por diferentes fatores pode ser bastante complexa, como acabamos de ver, porém também pode apresentar um grande potencial: possibilidade de síntese de materiais com distintas propriedades, logo, aplicações. A seguir veremos aplicações do método de Stöber na obtenção de nanocompositos e sua com a ciência e tecnologia de polímeros.

#### 14.4.2 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS SOL-GEL

A interação entre a ciência sol-gel e a produção de nanocompósitos é algo muito versátil, devido às diversas possibilidades associadas à síntese e ao processamento destes materiais, aliado às condições reacionais brandas e facilmente ajustadas, que possibilitam a utilização de matrizes poliméricas (ou precursores poliméricos) sem que percam suas propriedades. A Figura 14.7 ilustra alguns dos principais métodos de obtenção de nanocompósitos sol-gel<sup>19</sup>. A seguir, abordaremos cada um destes métodos quanto às suas potencialidades e limitações, além de alguns apontamentos experimentais, lembrando que utilizaremos como exemplo de processo sol-gel, o método de Stöber.



**Figura 14.7** – Ilustração de métodos de síntese de nanocompósitos assistidos por processo sol-gel. (a) Processo sol-gel realizado em meio à matriz polimérica; (b) Processo sol-gel e reações de polimerização realizadas em paralelo; e (c) Reação de polimerização na presença de nanopartículas dispersas.

A produção de nanocompósitos através de processo sol-gel disperso em matriz polimérica (ou seja, polímero formado) é baseada na formação da rede inorgânica em meio à matriz polimérica, possibilitando a dispersão das nanopartículas ao longo da matriz.<sup>19</sup> Com base nessa definição, na Figura 14.7A e em nossos conhecimentos prévios sobre materiais híbridos, alguns pontos podem ser discutidos:

i. O solvente selecionado para a produção das nanopartículas deve garantir a miscibilidade das fases (inorgânica e polimérica), para garantir a dispersão entre as fases;

ii. Devido à produção de álcool (etanol, no de reações partindo de TEOS), característica do processo sol-gel, há a necessidade de compatibilidade entre a matriz polimérica e este solvente, a fim de evitar precipitações do polímero, o que poderá afetar a homogeneidade do processo;

iii. A utilização de polímeros contendo grupos funcionais que interajam com a superfície da sílica não modificada (sílicas não híbridas) pode auxiliar no processo de dispersão das partículas;

iv. A possibilidade de modificação das partículas de sílica com grupos funcionais (sílicas híbridas) amplia a capacidade de interação entre as partículas e diferentes matrizes poliméricas. Geralmente utilizamos organosilanos,  $R'Si(OR)_3$ , onde o grupo R' pode ser grupos metil, etil ou até cadeias mais longas, aumentando o caráter hidrofóbico das partículas e, conseqüentemente a interação com a matriz polimérica. Além disso, é possível utilizarmos organosilanos com grupos reativos àqueles presentes nas matrizes poliméricas, garantindo a formação de ligações covalentes entre as fases inorgânica e orgânica;

v. É importante notar que a presença da matriz polimérica poderá afetar as propriedades das nanopartículas produzidas (diâmetro, polidispersão, rugosidade), quando comparadas àquelas sintetizadas de forma tradicional, devido às mudanças do meio reacional (por exemplo, a viscosidade); e

vi. Parâmetros como agitação e temperatura devem ser investigados cuidadosamente, a fim de evitar a precipitação de nanopartículas, assim como a aglomeração (principalmente em polímeros cuja viscosidade aumenta com o aumento da temperatura, por exemplo, o amido).

A abordagem que utiliza a combinação *in situ* dos processos sol-gel e polimerização permite a produção de materiais híbridos onde há a possibilidade de que um material seja envolto por outro, antes que aconteça a separação das fases inorgânica e orgânica. Essa abordagem, ao contrário da citada anteriormente, permite a produção de materiais híbridos mesmo com polímero que possuam baixa solubilidade no meio reacional utilizado em processos sol-gel.<sup>19</sup> Isso é possível, devido à utilização de monômeros precursores (moléculas menores e com maior solubilidade frente às condições empregadas) que serão polimerizados simultaneamente à formação das partículas de sílica. Porém, existem características importantes para considerarmos:

i. As condições de polimerização orgânica devem ser independentes às condições utilizadas no processo sol-gel (e vice-versa). Isso significa, por exemplo, que polimerizações assistidas por base são incompatíveis, pois poderão afetar o processo sol-gel;

ii. Em geral, os tipos de polimerização mais aplicados nessa abordagem são as radiculares e por abertura de anel; e

iii. As condições experimentais devem ser ajustadas a fim de obtermos reações simultâneas com velocidades semelhantes, pois caso uma reação ocorra muito mais rapidamente que a outra, poderá haver separação das fases inorgânica e orgânica.

Conforme ilustra a Figura 14.7B, uma estratégia para evitar alguns problemas de compatibilidade entre as reações é a utilização de precursores sol-gel (organosilano, ou mistura de alcóxido e organosilano), que contenham em sua estrutura espécies polimerizáveis e inertes às reações de hidrólise (ligação Si-C). Nesse caso, as estruturas de sílica formadas apresentarão modificações poliméricas mais homogêneas (majoritariamente em superfície), proporcionando materiais híbridos com maior afinidade por outras estruturas poliméricas similares.

Outra abordagem possível é a polimerização de monômeros orgânicos na presença de partículas inorgânicas previamente formadas (Figura 14.7C). Nessa abordagem, a polimerização ocorre, possibilitando o recobrimento das partículas pelo polímero orgânico e/ou a adsorção deste polímero nos poros das partículas. Porém ao utilizarmos sílicas sem modificação, o tipo de interação entre as matrizes será consideravelmente menor (característico de materiais híbridos Classe I). Uma estratégia para refinar esse tipo de síntese é utilização de sílicas híbridas modificadas com grupos funcionais capazes de interagir com os monômeros utilizados e com os respectivos polímeros.

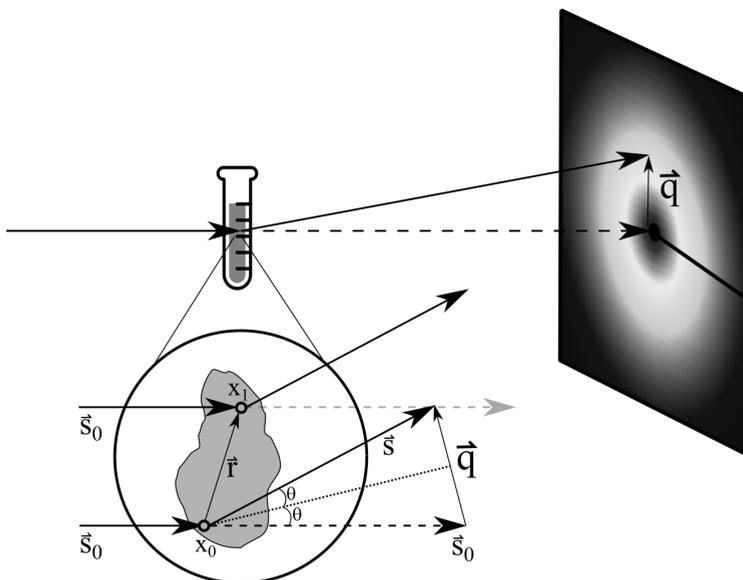
A partir dessas abordagens, inúmeros materiais podem ser produzidos de acordo com a finalidade de cada um. Diferentes propriedades e funcionalidades podem ser alcançadas apenas com ajustes nas condições de síntese e, para identificarmos que tipo de influência decorre de cada um destes ajustes, técnicas de resolução nanométrica são empregadas, discutidas brevemente a seguir.

## 14.5 CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

### 14.5.1 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS – SAXS

A técnica de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS – *Small-angle X-ray Scattering*) permite a obtenção de parâmetros importantes sobre a matéria, como forma, tamanho, dispersão, interação entre partículas, estabilidade, além de possibilitar estudos profundos de formação de partículas, conformação de proteínas, entre outros *in situ*. Um grande destaque às análises de SAXS é a possibilidade de investigar estruturas de macromoléculas, como proteínas, em estado aquoso, diferentemente do que ocorre na Difração de Raios X, onde as estruturas de tais moléculas são determinadas em um cristal, ou seja, de forma estática. Cabe destacar que ao contrário da técnica de Difração de Raios X, a técnica de SAXS não apresenta resolução (ou informação) atômica.<sup>20</sup>

Para entendermos como a análise de SAXS funciona, iremos nos concentrar na situação de um espalhamento único (ou partindo de uma única partícula), descartando os espalhamentos múltiplos (muitas partículas), conforme ilustrado na Figura 14.8.



**Figura 14.8** – Ilustração simplificada de um evento de espalhamento elástico em sistema de única partícula, decorrente de uma análise por SAXS.

A incidência de um feixe de raio X (altamente colimado e com ondas paralelas) sobre a amostra: parte deste feixe interage com a nuvem eletrônica das moléculas, levando o processo de excitação, relaxação dos elétrons e emissão de fótons de raios X. Considerando que o feixe incidente possui energias específicas (entre aproximadamente seis e 12 keV), o fóton de raio X emitido terá a mesma energia do fóton de raio X incidente, característico de um espalhamento elástico.<sup>21</sup> A Figura 14.8, ilustra a incidência do feixe de vetor de onda ( $s_0$ ) sobre as posições  $X_0$  e  $X_1$  (separadas pelo vetor  $r$ ) e o vetor de onda espalhado ( $s$ ). De acordo com Figura 14.8, o deslocamento entre os vetores de onda incidente ( $s_0$ ) e espalhado ( $s$ ) é dado pelo vetor ( $q$ ):

$$\vec{q} = |\vec{s}| - |\vec{s}_0| \quad (14.14)$$

onde  $|\vec{s}| = |\vec{s}_0|$ , como característica de um espalhamento elástico. Ainda:

$$q = 2k \sin \theta \quad (14.15)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (14.16)$$

assim, a diferença entre os feixes incidente e espalhado, é dada por

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta \quad (14.17)$$

definindo o vetor transferência de momento no espaço recíproco  $(q)$ .<sup>20-22</sup>

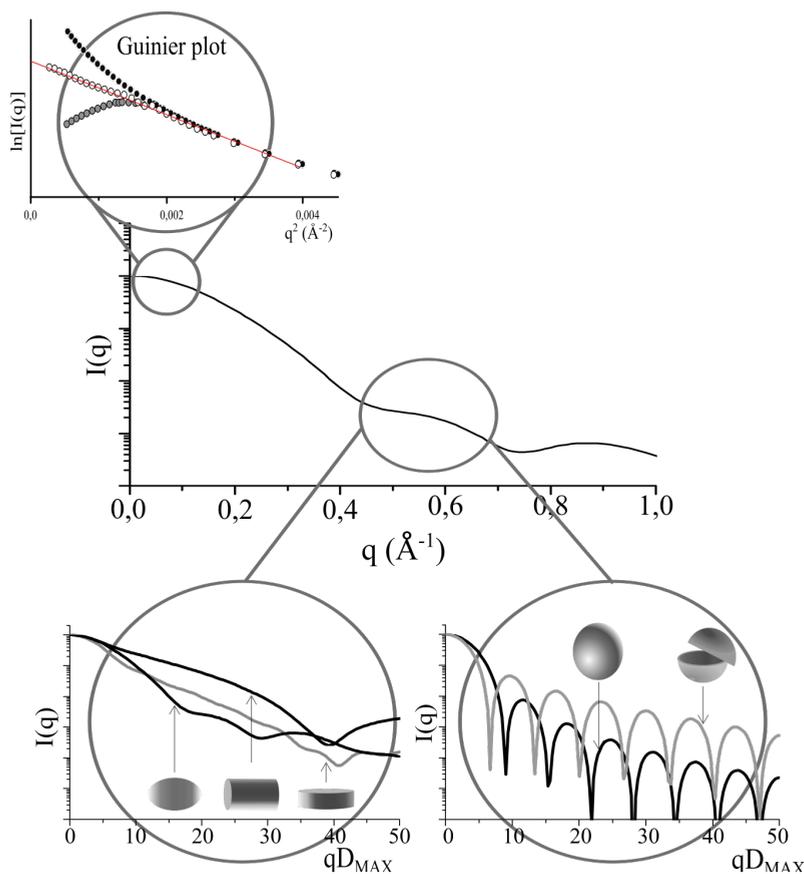
Os dados obtidos através de análise por SAXS, relacionam a intensidade de espalhamento  $I(\vec{q})$  e o vetor transferência de momento  $\vec{q}$ , conforme demonstra a Figura 14.9 a seguir, através da seguinte Equação:

$$I(q) = N \langle P(q) \rangle \langle S(q) \rangle \quad (14.18)$$

onde  $\langle P(q) \rangle$  representa a extrapolação para um sistema de muitas partículas, é chamado fator de forma e  $S(q)$  é chamado fator de estrutura do sistema. O fator de forma  $P(q)$  é determinado conforme a média das formas e tamanhos das partículas presentes no sistema. Em um sistema perfeitamente monodisperso, ou seja, onde todas as partículas tenham o mesmo tamanho e forma,  $P(q)$  será igual à intensidade de espalhamento média de uma única partícula ( $I_1(q)$ ). Enquanto isso, o fator de estrutura  $S(q)$  pode ser relacionado com as interações entre as partículas. Em um sistema perfeitamente monodisperso e diluído (sem interação interpartículas), a Equação(14.18) pode ser simplificada à

$$I(q) = NI_1(q) \quad (14.19)$$

e através deste sistema ideal, podemos identificar que, em uma medida real de intensidade de espalhamento haverá sempre relações diretas às propriedades das partículas medidas, como forma e conformação.<sup>21</sup>



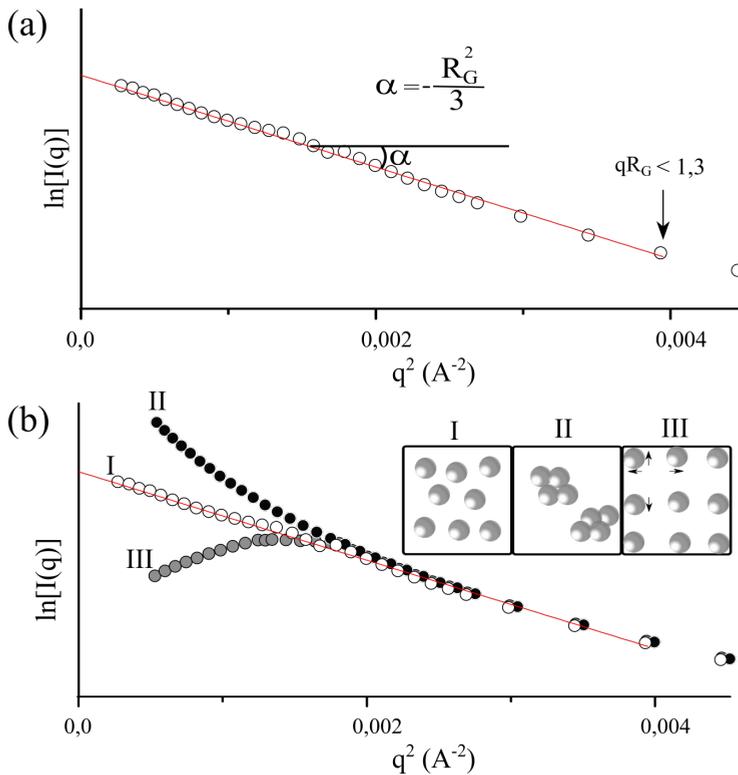
**Figura 14.9** – Ilustração de informações qualitativas possíveis de serem obtidas através de análises por SAXS. (Perfis de curvas de espalhamento adaptadas com a autorização da referência 21).

A partir da curva de SAXS (Figura 14.9), podemos obter diferentes informações sobre o sistema investigado. Para sistemas bem comportados (monodispersos e sem grandes interações interpartículas) é possível obtermos informações sobre a forma da partícula, de acordo com a forma da curva de espalhamento. Porém, há outras abordagens simples para obtermos informações sobre o sistema. Uma dessas estratégias é conhecida como *Guinier plot*,<sup>20</sup> onde para uma região de valores muito pequenos de  $q$ , podemos extrair o valor do raio de giro ( $R_G$ ). O raio de giro pode ser compreendido como a distância quadrática média de pontos ao longo da amostra com relação ao centro de massa.<sup>22</sup> Esse parâmetro está relacionado ao raio de partícula ( $R_G = \sqrt{\frac{3}{5}}R$ , para partículas esféricas, por exemplo), porém essa estratégia só é válida para sistemas que não apresentem desvios de linearidade, devido a interações interpartículas. A determinação de  $R_G$  por essa abordagem é feita com base na equação

$$I(q) = I_0 e^{\left(-q^2 \frac{R_G^2}{3}\right)} \quad (14.19)$$

$$\ln I(q) = \ln I_0 - \frac{R_G^2}{3} q^2 \quad (14.20)$$

Através da Equação (14.20) é possível verificar a existência de linearidade entre  $\ln I(q)$  e  $q^2$ . Sendo assim, ao construirmos o gráfico  $\ln I(q) \times q^2$ , podemos obter o valor de  $R_G$  a partir da inclinação da reta, como ilustra a Figura 14.10.<sup>20,22</sup>

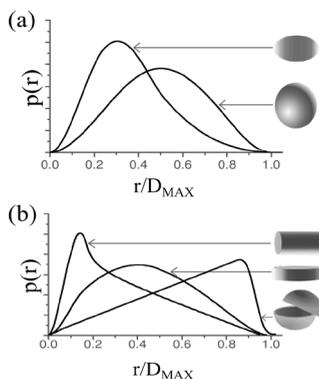


**Figura 14.10** – (a) Construção de *Guinier plot* através de curva experimental de SAXS; e (b) exemplificação de informações qualitativas sobre interações interpartículas derivadas desse tratamento.

Além do raio de giro, através dessa abordagem podemos obter outras informações iniciais sobre o sistema, por exemplo, a existência ou não de interações interpartículas, como agregação (Figura 14.10 II) ou repulsão (Figura 14.10 III). Essas informações serão muito úteis na análise da qualidade dos dados gerados junto ao equipamento, como veremos adiante.

Ainda que a aproximação desenvolvida por Guinier<sup>20</sup> demonstre ser aplicável a diversos sistemas (principalmente aqueles com geometria próximas a esferas), a abor-

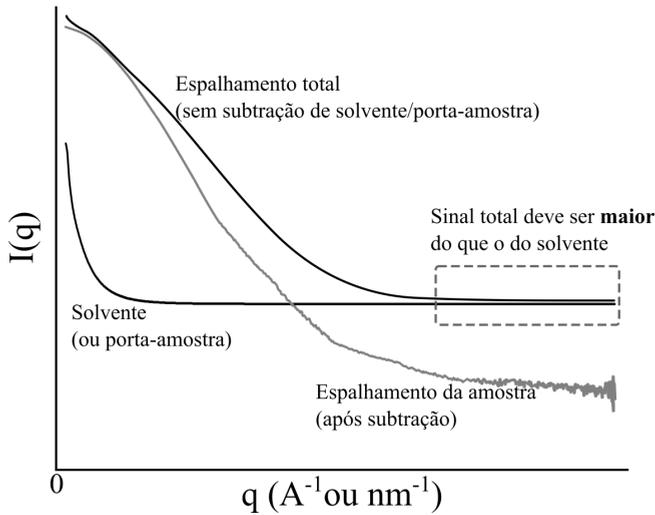
dagem apresenta algumas limitações e pode ser bastante influenciada por flutuações das medidas, visto que utiliza uma pequena região dos dados. Portanto, em alguns casos é preciso utilizar outra abordagem, mais complexa, porém mais robusta, chamada função de distribuição de distância de pares ( $p(r)$ ). Uma das grandes vantagens em utilizarmos a função  $p(r)$  é o fato de esta função possuir toda a informação dos dados de espalhamento, assim como função  $I(q)$ , sendo  $p(r)$  obtida de  $I(q)$  através de uma transformada inversa de Fourier,<sup>22,23</sup> transformando os dados do espaço recíproco para o espaço real. Ao trabalharmos com o espaço real, a inspeção dos dados gráficos se torna mais fácil. De forma simples, a função  $p(r)$  pode ser compreendida com um “histograma de distâncias”. Esse tipo de abordagem vem se tornando cada vez mais aplicável, graças ao Método de Transformada de Fourier Indireta (IFT) desenvolvido por Glatter.<sup>24</sup> Através da utilização de  $p(r)$  é possível obter grandes indicativos sobre o raio, a forma e orientação do sistema, conforme Figura 14.11.



**Figura 14.11** – Ilustrações de informações qualitativas sobre a forma de partículas de acordo com o perfil da função distribuição de distância de pares  $p(r)$ . (Perfis de curvas adaptadas com a autorização da referência 21).

As informações obtidas através da técnica de SAXS podem ser modeladas por inúmeros métodos, de acordo com o sistema investigado (macromoléculas, colóides, fractais, entre outros), gerando excelentes resultados complementares aos de outras técnicas. No entanto, a obtenção dessas informações é extremamente dependente da qualidade dos dados produzidos, e para isso, podemos nos atentar a alguns indicativos sobre a qualidade da aquisição de dados:

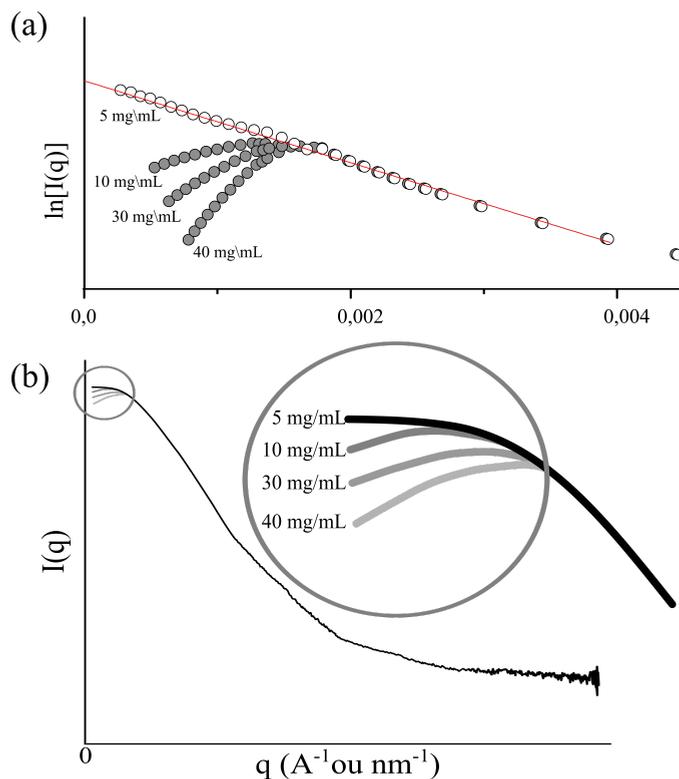
- i. Um cuidado muito importante durante as medidas de SAXS é garantir que exatamente o mesmo meio no qual a amostra está dispersa (solvente, tampão etc.) seja utilizado na determinação do perfil de espalhamento do solvente, conforme Figura 14.12. A utilização de solventes diferentes pode gerar erros no processamento dos dados, como por exemplo, em casos onde o espalhamento do solvente (regiões de alto- $q$ ) é maior que o espalhamento total, gerando dados de espalhamento negativos para a amostra;



**Figura 14.12** – Ilustração de condições necessárias para aquisição adequada de dados em análises por SAXS.

ii. A utilização de *Guinier plot* (Figura 14.10) pode auxiliar na verificação sobre a qualidade do preparo de amostra. A identificação de perfis de agregação (Figura 14.10-II) pode revelar a instabilidade das partículas em solução. Idealmente, a amostra deve ser preparada e medida em seguida, diminuindo a possibilidade de agregação, porém em casos onde isto não é possível, pode-se utilizar processos físicos (como ultrafiltração, centrifugação, entre outros) para remover agregados. No entanto, essa abordagem necessita conhecimento prévio da amostra, a fim de manter as características da mesma, ou seja, evitar transformar uma amostra polidispersa em algo monodisperso por exclusão de partículas maiores; e

iii. A utilização de *Guinier plot* (Figura 14.10), assim como a observação da região de baixo- $q$ , também podem auxiliar na determinação da concentração ideal para a amostra, como ilustra a Figura 14.13. O aumento da concentração pode levar à repulsão interpartícula, afetando os dados de espalhamento. A diluição da amostra pode ser realizada a fim de encontrar a condição ideal, porém o solvente utilizado para a diluição deverá ser exatamente o mesmo utilizado nas medidas de solvente (ver item i).



**Figura 14.13** - (a) Ilustração da aplicação de *Guinier plot*; e (b) observação da região de baixo- $q$  para verificação da concentração adequada à amostra investigada em análises por SAXS.

Existem diversos modelos e softwares para possibilitar o ajuste dos dados a curvas teóricas, porém a aplicação dependerá diretamente do tipo de amostra e informações de interesse.

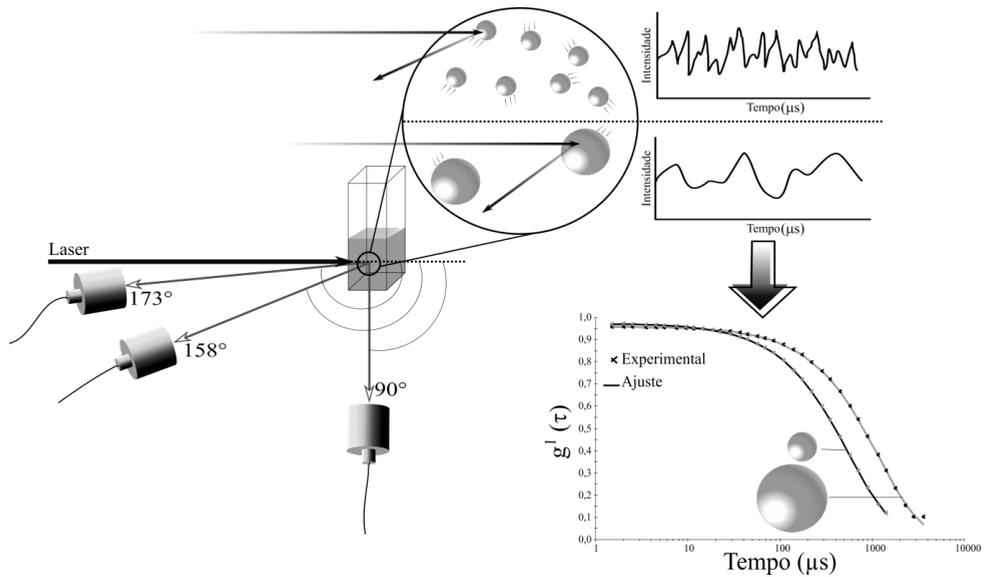
Para o aprofundamento sobre a aquisição e transformações desses dados, assim como as questões teóricas e de desenvolvimento matemático sobre a técnica, recomendamos a leitura das brilhantes obras de Guinier e Fournet,<sup>20</sup> Glatter e Kratky<sup>22</sup> e Feigin e Svergun,<sup>25</sup>

A utilização da técnica de SAXS aliada a técnicas complementares pode revelar importantes aspectos sobre o sistema investigado e suas propriedades, porém esta técnica exige usuários altamente qualificados, além de equipamentos pouco convencionais, o que pode tornar difícil sua utilização. Frente a isso, a seguir seremos introduzidos à técnica de espalhamento dinâmico de luz, utilizada em rotina laboratorial para determinação de tamanho de partículas.

### 14.5.2 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ – DLS

A técnica de espalhamento dinâmico de luz (também conhecida como espalhamento de luz quase-elástico ou espectroscopia de correlação de fótons) é bastante uti-

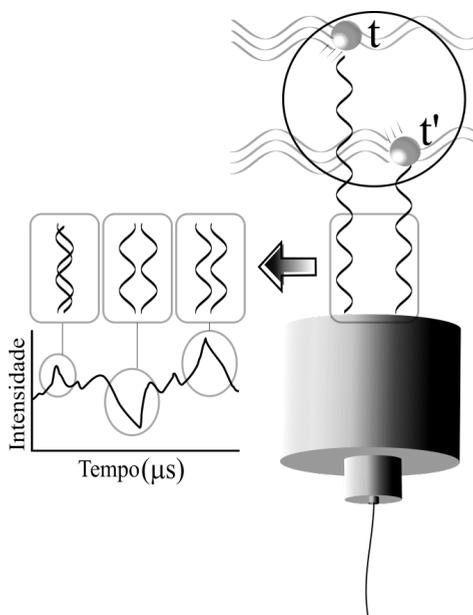
lizada na determinação de diâmetro de partícula de sistemas coloidais, porém tem grande aplicação na determinação de propriedades de macromoléculas, como por exemplo, massa molecular. A técnica de espalhamento de luz (DLS – *Dynamic Light Scattering*) baseia-se na incidência de um laser monocromático sobre a amostra, o espalhamento elástico do feixe primário e a detecção deste espalhamento pelo detector, cuja posição é determinada pelo ângulo  $\theta$  com relação ao feixe transmitido,<sup>23</sup> conforme ilustra a Figura 14.14. A posição do detector depende do modo de análise e pode variar de acordo com o equipamento utilizado.



**Figura 14.14** –Representação simplificada referente à configuração de análise por espalhamento dinâmico de luz. Exemplificação da variação do sinal de intensidade de acordo com a variação do tempo e sua derivação à função de correlação. Ambos os dados demonstram intensa influência pelo tamanho de partícula, devido à variação de mobilidade da partícula, conforme seu tamanho.

Devido à incidência do campo eletromagnético, difusão (movimento browniano) ou mobilidades intramoleculares, as posições das partículas (ou moléculas, micelas etc.) variam constante e aleatoriamente, enquanto as partículas espalham a radiação que incide sobre elas. Com a variação da posição das partículas, a distância partícula-detector muda constantemente e, considerando a partícula como uma fonte secundária de radiação (que devido ao espalhamento elástico do feixe primário apresentará mesma energia), o que está variando, de fato, é a distância fonte(secundária)-detector. Considerando um intervalo de tempo  $\Delta t$ , onde a posição fonte(secundária)-detector apresente variação constante e aleatória, haverá defasagem entre as ondas espalhadas no intervalo de tempo, ou seja, a radiação espalhada no tempo  $t$  (posição  $x$ ) poderá ter a fase diferente daquela espalhada no tempo  $t'$  (posição  $x'$ ). Se extrapolarmos esse raciocínio para um sistema de muitas partículas, muitas possibilidades de espalhamento e, conseqüentemente diversas distâncias fonte(secundária)-detector, haverá inúmeras combinações de espalhamentos em fase e fora de fase, sendo detectados, ou

seja, ondas apresentando interferências construtivas e outras destrutivas. Esse tipo de comportamento, considerando a manutenção da energia da radiação, promove a variação da intensidade do sinal detectado, levando a possibilidade de investigar a variação da intensidade de radiação espalhada ao longo do tempo, ou a flutuação do sinal  $I(t)$  (Figura 14.15).



**Figura 14.15.** Ilustração do efeito da variação do tempo ( $t$  e  $t'$ ) e, conseqüentemente, da posição de determinada partícula sob o sinal de intensidade. A representação simplificada demonstra a existência de interações construtivas e destrutivas entre as ondas eletromagnéticas espalhadas pela partícula.

Devido ao maior ou menor o tempo necessário para que as partículas mudem de posição ( $x$  para  $x'$ ) em um intervalo de tempo  $\Delta t$ , a flutuação de  $I(t)$  apresenta diferentes perfis, conforme representado na Figura 14.14. Considerando que partículas maiores apresentam maior resistência ao movimento (devido ao maior atrito com o meio externo, maior viscosidade etc.), então o tempo necessário para a mudança de posição ( $x$  para  $x'$ ) destas partículas será maior, logo a flutuação de  $I(t)$  será menor, enquanto o contrário pode ser estabelecido para partículas menores.

Mas como essas flutuações de  $I(t)$  estão relacionadas às informações de interesse? Essa dependência da intensidade com relação ao tempo pode ser descrita através de *funções de correlação*:<sup>23,26</sup>

$$G_2(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t+\tau) dt \quad (14.21)$$

onde para valores muito pequenos de  $\tau$  (muito menores que os tempos de flutuação),

$I(t + \tau) \sim I(t)$ , demonstrando a existência de correlação entre as intensidades. Ainda, é possível observar que para  $\tau = 0$ , a função  $G_2(\tau)$  assume o seu valor máximo,  $G_2(\tau = 0) = I^2$ , enquanto para valores muito grandes de  $\tau$ ,  $I(t + \tau) \neq I(t)$ , demonstrando a falta de correlação entre as intensidades.<sup>23</sup>

A função de correlação  $G_2(\tau)$  está relacionada com a intensidade de espalhamento, enquanto a função de correlação  $G_1(\tau)$  está relacionada ao campo (eletromagnético) espalhado. Através de derivações da função de correlação do campo espalhado,  $G_1(\tau)$  é possível estabelecer relação com a velocidade de migração das partículas em solução, devido ao movimento browniano

$$G_1(q, \tau) = \langle I \rangle e^{-Dq^2\tau} \quad (14.22)$$

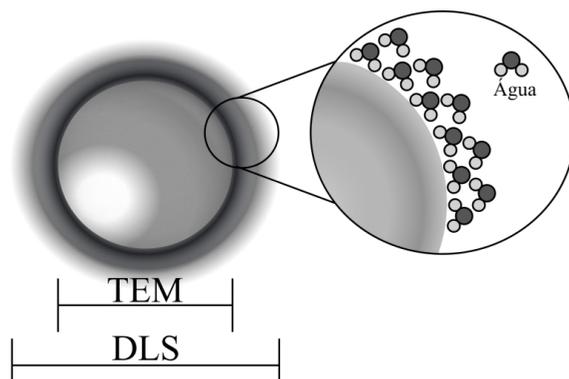
onde  $D$  representa o *coeficiente de difusão*, cuja relação com a dimensão da partícula pode ser obtida através da equação de *Stokes-Einstein*:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (14.23)$$

Pela Equação (14.23) é possível identificar a relação entre o coeficiente de difusão e o *raio hidrodinâmico* ( $R_H$ ) da partícula (considerando sistema nãointeragente e monodisperso). Logo, a partir da Equação(14.23) podemos determinar o parâmetro  $R_H$

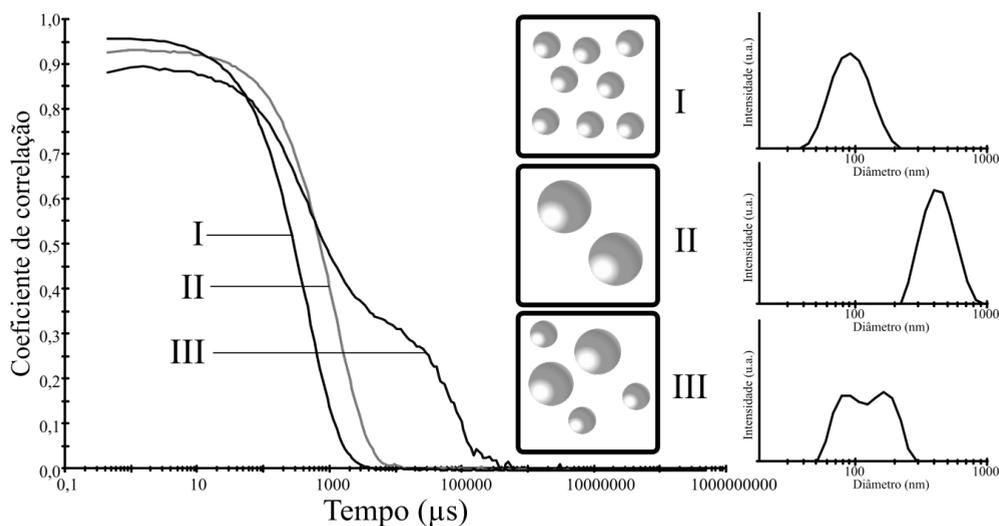
$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (14.24)$$

onde  $k_B$  representa a *constante de Boltzmann*,  $T$  é a temperatura da amostra e  $\eta$  é a viscosidade do solvente.<sup>23,26</sup> Ainda que o raio hidrodinâmico não seja a dimensão real da amostra, pois sua determinação deriva do coeficiente de difusão, que por sua vez leva em consideração as camadas de solvatação formadas ao redor das partículas, este parâmetro possui grande relevância, principalmente para sistemas aplicados na forma de suspensão, onde o “diâmetro seco”, comumente medido por microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*), não representa o material no seu estado de aplicação. Porém, por mais que esse parâmetro seja frequentemente estabelecido como o raio da partícula, é importante notar que, em geral, medidas feitas por técnicas como TEM ou SAXS revelam valores menores de raio e, conseqüentemente de diâmetro de partículas, como ilustra a Figura 14.16.



**Figura 14.16** – Ilustração comparativa entre o diâmetro seco e hidrodinâmico de uma partícula, determinados através de microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento dinâmico de luz, respectivamente.

Além do raio hidrodinâmico, as funções de correlação nos proporcionam informações iniciais sobre a dimensão (Figura 14.1) e a polidispersão no sistema, conforme ilustra a Figura 14.17 a seguir.



**Figura 14.17** – Ilustração da influência do tamanho e polidispersão de nanopartículas sobre a curva da função de correlação e os histogramas de diâmetro de partículas resultantes.

Devido a algumas características das técnicas de espalhamento dinâmico de luz, como a maior facilidade de operação e o menor custo de aquisição dos equipamentos (quando comparados a técnicas como SAXS e TEM), aliados à menor necessidade de pós-tratamento dos dados obtidos, este tipo de técnica vem sendo amplamente difundida em meio aos grupos de pesquisa atuantes na área de nanotecnologia, com destaque àqueles com foco em sistemas coloidais. Porém, essa técnica possui diversas aplicações em outras áreas, desde determinação de crescimento celular até determi-

nação de peso molecular de macromoléculas e, para informações mais detalhadas sobre estas possibilidades, assim como sobre o detalhamento teórico, recomendamos as obras de *Glatter*<sup>23</sup> e *Berne e Pecora*.<sup>26</sup>

### 14.5.3 POTENCIAL ZETA

O potencial Zeta (ou potencial eletrocinético) é uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletroestática ou das cargas entre as partículas, no plano hidrodinâmico de cisalhamento entre a partícula em fluxo e o solvente. Trata-se de um parâmetro utilizado na investigação de interações, repulsão ou atração, entre partículas em suspensão, presentes em um líquido, o que, por sua vez, permite avaliar potenciais causadores da dispersão, agregação ou floculação. Assim, potencial Zeta pode ser entendido como a diferença de tensão elétrica entre a superfície de cada colóide (ou partícula) e sua suspensão líquida.<sup>27</sup>

Partículas presentes em uma suspensão apresentam uma carga elétrica superficial. Caso essas cargas sejam da mesma natureza, uma força de repulsão poderá mantê-las afastadas. Caso as partículas disponham de cargas de natureza oposta, forças elétricas de atração acabarão gerando grumos ou flocos, ou ainda uma suspensão coagulada, capaz de sedimentar no fundo do recipiente ou de formar uma borra sobrenadante na superfície. A Figura 14.18 ilustra um exemplo de distribuição de cargas em um sistema dotado de cargas elétricas negativas, atraindo cargas positivas presentes na suspensão, formando um envoltório (cargas positivas). O conjunto de cargas elétricas negativas superficiais, juntamente com o envoltório de cargas positivas forma a Camada de Stern, cuja diferença de potencial é denominada de Potencial de Stern. Externamente a essa camada, o meio aquoso contém uma concentração de carga elétrica que vai se reduzindo gradualmente, tendendo a atingir um valor de concentração de cargas no meio aquoso que subentende uma ausência de partículas sólidas. Nessa região (denominada Camada de Difusão), o potencial elétrico no meio aquoso varia à medida que a distância à partícula central (tomada como referência) aumenta até atingir um valor decorrente da ausência de influência da partícula central. No interior dessa camada existe um limite de distância (teórico), denominado Plano de Deslizamento no qual cada carga elétrica pode ser considerada independente das demais. O potencial elétrico resultante, em comparação à partícula de referência, corresponde ao Potencial Zeta.

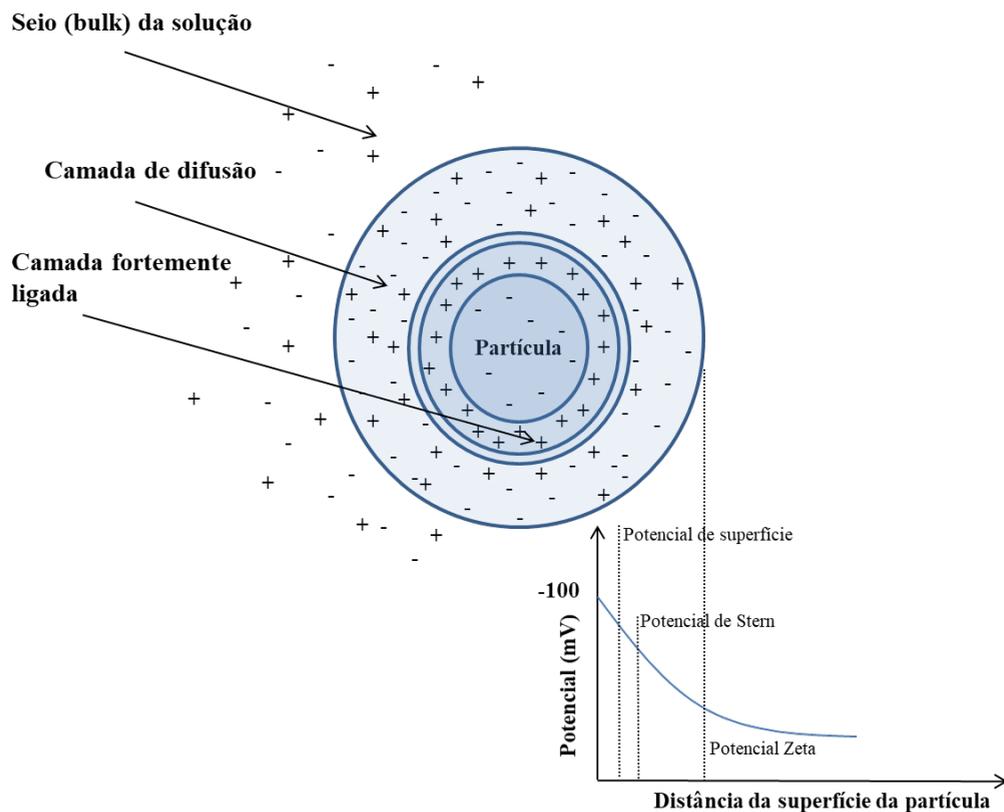


Figura 14.18 – Ilustração da presença de potenciais associados a uma partícula presente em solução.

Potencial Zeta pode ser determinado através de medidas eletrocinéticas do rastreamento do movimento de partículas carregadas em campo de tensão (mobilidade eletroforética), expressas em termos de velocidade (micron/segundo) ou por intensidade do campo elétrico (volts/centímetro). A medida consiste em submeter a suspensão a um campo elétrico e a medir a velocidade de deslocamento das partículas, quando submetidas ao efeito desse campo elétrico. Quanto mais a carga de uma partícula é elevada, maior sua velocidade de deslocamento. Trata-se do princípio denominado (micro)eletroforese. Em termos práticos, a medida consiste em introduzir a suspensão coloidal diluída em uma cuba dotada de dois eletrodos, à qual é aplicado um potencial elétrico. A amostra (suspensão) exibe valores positivos ou negativos em mV: valores superiores a + 30 mV ou inferiores a - 30 mV são considerados sistemas estáveis. Por outro lado, valores acima de - 30 mV ou abaixo de + 30 mV representam sistemas instáveis, passíveis de flocular.

Essencialmente, três fatores afetam sensivelmente o valor do potencial Zeta: concentração dos componentes no meio, condutividade na formulação e pH. Evidentemente, a concentração dos componentes vai afetar a carga, bem como o potencial Zeta gerado. No caso de condutividade, quanto maior a força iônica do meio, maior a com-

pressão da dupla camada elétrica. Especificamente com relação ao pH, a Figura 14.19 ilustra seu efeito no potencial Zeta resultante: para pH 5,5, o valor do potencial Zeta é zero (Ponto Isoelétrico da Suspensão) e corresponde à situação de máxima instabilidade do sistema. Por outro lado, enquanto essa suspensão for mantida com pH superior a oito ou inferior a quatro, esta apresentará um comportamento estável.

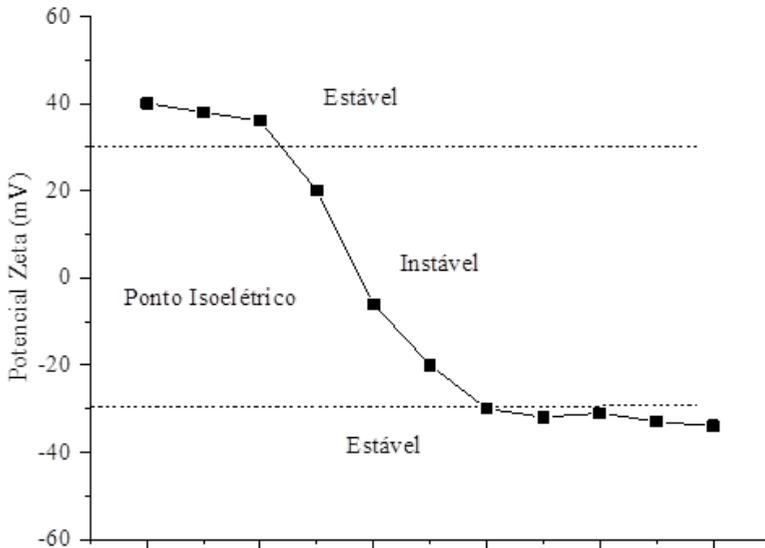


Figura 14.19 – Ilustração da relação entre pH do meio e potencial Zeta.

Medidas de potencial Zeta compreendem diversos tipos de sistemas e ambientes. A título de exemplo, pode-se citar:

(i) Monitoramento do uso de eletrólitos e controle do pH na avaliação da turbidez no tratamento de águas através de medidas de potencial Zeta (em complementação de medidas de pH e condutividade);

(ii) Controle de viscosidades em tintas para impressão através de medidas do potencial Zeta em formulações de tintas em meios não aquosos, fornecendo informações acerca da estabilidade (não aglomeração de pigmentos dispersos) em decorrência do desenvolvimento de formulações estáveis;

(iii) Controle da dosagem, homogeneidade entre os diversos lotes e tamanho de partículas em suspensões ou emulsões farmacêuticas, de forma a analisar aspectos referentes ao endurecimento e cremosidade de suspensões ou emulsões;

(iv) Monitoramento no desenvolvimento de formulações (nutrientes) de emulsões aquosas (intravenosas à base de lipídios, por exemplo) de potencial aplicação hospitalar;

(v) Separação do minério de sua ganga (minérios sem valor comercial) via flotação, por exemplo, na qual a medida de potencial Zeta possa auxiliar na escolha de aditivos que favoreçam a recuperação do minério desejado;

(vi) Avaliação do potencial Zeta no monitoramento da formulação de grânulos para aplicação (*spray* aquoso) de forma eficaz (suspensões estáveis) na indústria de agroquímicos; e

(vii) Sistemas coloidais de nanopartículas podem ser produzidos a partir da precipitação de polímeros pré-formados, em presença de tensoativos, diluídos em água. Quanto maior dispersão de nanopartículas na solução (clareamento da solução), menor potencial Zeta (módulo) associado a um menor tamanho de partícula.

Como em qualquer técnica, o valor ideal ou aceitável do potencial Zeta depende da aplicação. Por exemplo, em estações de tratamento de água de esgoto, o potencial deve ficar entre 0 e 10 mV. Valores negativos exigem um aumento da dose de coagulante (sulfato de alumínio ou poliamina, por exemplo), enquanto mais positivo, sua diminuição. Nesse caso, uma vez reduzida ou eliminada a carga, inexistem forças repulsivas. A agitação na bacia de floculação causa choques entre os coloides, resultando a formação de microfloculados, que por sua vez crescem tornando-se materiais visíveis, passíveis de serem filtrados.

## 14.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

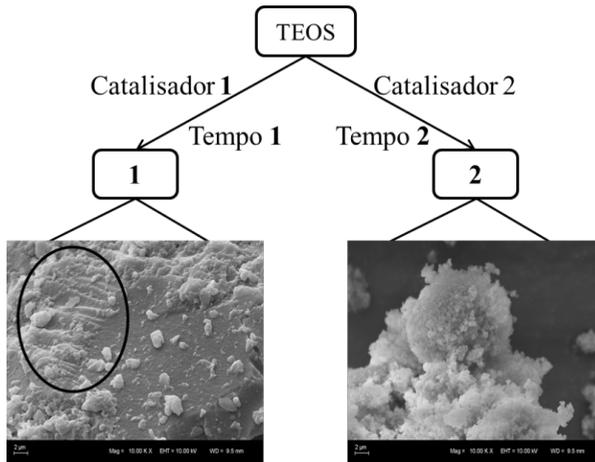
Através da ciência sol-gel podemos desenvolver materiais com propriedades físicas ajustáveis de acordo com tipo de catálise empregada. Além disso, materiais nanométricos e monodispersos podem ser obtidos através de condições reacionais brandas, como proposto pelo método de Stöber. Ainda, a capacidade de efetuar modificações químicas – durante ou após o processo sol-gel – amplia expressivamente as possibilidades de aplicação destes materiais, além de promover melhorias significativas em suas propriedades físicas e químicas. Essas características permitem que o processo sol-gel seja associado à ciência de polímeros, permitindo a síntese de materiais híbridos com distintas propriedades. Além disso, a interação entre a ciência de polímeros e nanopartículas de sílica produzidas por método sol-gel proporciona diversas possibilidades de aplicação, através de desenvolvimento de novos materiais – baseados na sinergia de propriedades orgânicas e inorgânicas –, modificação de propriedades físicas e químicas de matrizes poliméricas, entre tantas outras alternativas. Esses sistemas nanométricos, podem ser investigados através de técnicas de espalhamento, permitindo a identificação de características importantes para sistemas coloidais, como tamanho e forma de partícula, polidispersão, além de indicativos sobre a estabilidade do sistema, através de estudos de agregação ao longo do tempo.

Com a conclusão deste capítulo, esperamos que quem o tenha lido se perceba apresentado à ciência sol-gel e algumas de suas muitas peculiaridades e maravilhas, além de capacitado(a) para continuar nesse processo gradativo de desenvolvimento sobre o tema. A fim de fixarmos parte do conhecimento adquirido ao longo do capítulo, sugerimos resolver os exercícios a seguir.

## 14.7 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

### Questão 1

De acordo com a ilustração simplificada de síntese de sílicas por métodos sol-gel a seguir (Figura 14.20), é possível identificar a formação de sílicas com morfologias distintas. Essa observação pode ser feita através da análise por microscopia eletrônica de varredura, conforme eletromicrografias. Ao analisarmos as eletromicrografias, podemos identificar que a sílica **1** apresenta estruturas semelhantes a camadas (ou placas), enquanto a sílica **2** aparenta estar organizada em pequenos agregados esféricos.



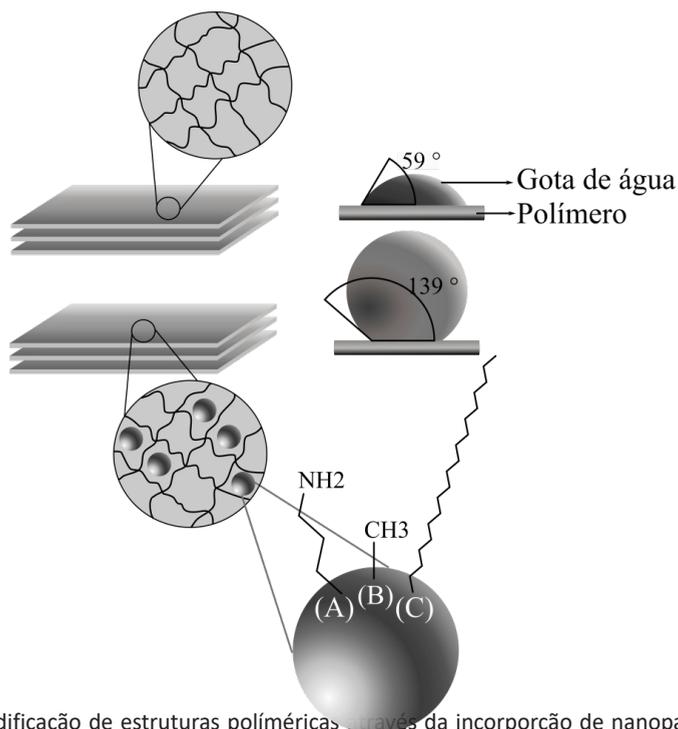
**Figura 14.20** – Exemplificação de possibilidades de síntese de sílicas através de processos sol-gel empregando diferentes tipos de catalisadores.

Baseado nesses dados, responda:

- Quais as naturezas (ácido ou base) dos catalisadores **1** e **2**? O que leva à formação de camadas ou placas verificadas na eletromicrografia da sílica **1**?
- Quais dos tempos (**1** ou **2**) será mais longo para a formação da sílica? Justifique sua resposta baseado nas etapas de hidrólise e condensação.

### Questão 2

A incorporação de nanopartículas de sílica modificadas à matriz polimérica é uma alternativa amplamente empregada para modificar as propriedades físicas do polímero. Um exemplo de modificação é o aumento da hidrofobicidade do material (ilustrada pela Figura 14.21 a seguir). Essa propriedade pode ser investigada através da medida estática do ângulo de contato entre uma gota de água depositada sobre a superfície do material e esta superfície. Materiais hidrofóbicos são aqueles que têm certa repulsão à água e assumem, nesta análise, ângulos superiores a  $90^\circ$ , enquanto aqueles com ângulos inferiores a  $90^\circ$  são considerados hidrofílicos.



**Figura 21** – Modificação de estruturas poliméricas através da incorporação de nanopartículas de sílica modificadas.

Baseado nesses dados, responda:

a) Qual o método mais adequado para produzir esse tipo de modificação na matriz polimérica? Cite três fatores que devem ser considerados à utilização desse método.

b) Dentre as opções de funcionalização (A, B e C) propostas para as nanopartículas, qual seria a mais adequada para promover o aumento da hidrofobicidade do polímero? Justifique.

### Questão 3

Quais as informações que os fatores de forma e estrutura podem nos proporcionar na análise de SAXS?

### Questão 4

Por qual motivo a medida de raio hidrodinâmico é importante para sistemas como coloides, se não representa de fato o raio da partícula?

**REFERÊNCIAS**

1. Ebelmen; *Ann. Chem. Pharm.*1846, 57, 319.
2. Hurd, C. B.; *Chem. Rev.*1938, 22, 403.
3. Yoldas, B. E.; *J Mater Sci*1975, 10, 1856.
4. Yoldas, B. E.; *J Mater Sci*1979, 14, 1843.
5. Innocenzi, P. *The Sol to Gel Transition*; SpringerBriefs in Materials; 1st ed. 2016.; Springer International Publishing : Imprint: Springer: Cham, 2016.
6. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*; Academic Press: Boston, 1990.
7. Devreux, F.; Boilot, J. P.; Chaput, F.; Lecomte, A.; *Phys. Rev. A*1990, 41, 6901.
8. Khaskin, I.G.; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*1952, 85, 129.
9. Hench, L. L.; West, J. K.; *Chemical Reviews*1990, 90, 33.
10. Schubert, U. In *The Sol-Gel Handbook*; Levy, D.; Zayat, M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2015; pp. 1–28.
11. Jae Chul Ro; In, J. C.; *Journal of Non-Crystalline Solids*1991, 130, 8.
12. Pope, E. J. A.; Mackenzie, J. D.; *Journal of Non-Crystalline Solids*1986, 87, 185.
13. Esposito, S.; *Materials*2019, 12, 668.
14. *Science of ceramic chemical processing*; Hench, L. L.; Ulrich, D. R.; University of Florida; University of Florida, Eds.; Wiley: New York, 1986.
15. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E.; *Journal of Colloid and Interface Science*1968, 26, 62.
16. Rao, K. S.; El-Hami, K.; Kodaki, T.; Matsushige, K.; Makino, K.; *Journal of Colloid and Interface Science*2005, 289, 125.
17. Qi, D.; Lin, C.; Zhao, H.; Liu, H.; Lü, T.; *Journal of Dispersion Science and Technology*2017, 38, 70.
18. Matsoukas, T.; Gulari, E.; *Journal of Colloid and Interface Science*1988, 124, 252.
19. *Sol-gel nanocomposites*; Gugliemli, M.; Kickelbick, G.; Martucci, A., Eds.; *Advances in Sol-Gel derived materials and technologies*; Springer: New York, 2013.
20. Guinier, A.; Fournet, G. *Small-Angle Scattering of X-rays*; John Wiley & Sons, Inc: New York, NY, 1995.
21. Pinto Oliveira, C. L. In *Current Trends in X-Ray Crystallography*; Chandrasekaran, A., Ed.; InTech, 2011.

22. Small angle x-ray scattering; Glatter, O.; Kratky, O., Eds.; Academic Press: London ; New York, 1982.
23. Glatter, O. Scattering methods and their application in colloid and interface science; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2018.
24. Glatter, O.; J Appl Crystallogr 1977, 10, 415.
25. Feigin, L. A.; Svergun, D. I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering; Taylor, G. W., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1987.
26. Berne, B. J.; Pecora, R. Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics; Dover ed.; Dover Publications: Mineola, N.Y, 2000.
27. Taqvi, S.; Bassioni, G. In Wettability and Interfacial Phenomena - Implications for Material Processing; Khanna, R., Ed.; IntechOpen, 2019.

## SOBRE OS AUTORES



**Alan dos Santos da Silva** Possui bacharelado em química (2017) e mestrado em química (2019) pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), onde atualmente estou como estudante de doutorado pelo Programa de Pós- Graduação em Química (CAPES - conceito 7). Nessa mesma universidade, desde de 2016 venho exercendo a função de responsável técnico pelo Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) do Instituto de Química, onde temos desenvolvido diferentes abordagens para caracterização de novos materiais, amostras ambientais e industriais quanto às suas composições químicas, além de promover capacitação de usuários e alunos junto às técnicas disponíveis. Ao longo da minha formação acadêmica venho tendo oportunidades para desenvolver atividades envolvendo caracterização de materiais por técnicas como espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) e microtomografia computadorizada ( $\mu$ -CT), utilizando radiação síncrotron, espectroscopia de fotocorrelação, microscopia de força atômica (AFM), entre outras. Atualmente, desenvolvo pesquisa sobre síntese e caracterização de recobrimentos ópticos com propriedades antibiofilme, baseados em processos sol-gel de superfície, e busco investigar possíveis interações entre as estruturas fúngicas e os recobrimentos, a fim de compreender mecanismos de adesão e sua inibição em escala nanométrica. E-mail: alan.silva@ufrgs.br



**João Henrique Zimnoch dos Santos** é bacharel em Química Industrial pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (1985), com especialização em organometálicos pela Universität Regensburg (1985), mestrado em Química pela UFRGS (1989), doutorado em Química Molecular e Catálise pela Université Toulouse III Paul Sabatier (Toulouse, 1993), pós-doutorado no Japan Advanced Institute for Science and Technology (JAIST) (Ishikawa, 2000) e pela McGill University (Montreal, 2001). Ao longo desse período adquiriu competências na heterogeneização de catalisadores, na caracterização de materiais e análise de superfície, e no desenvolvimento de materiais nanoestruturados por tecnologias sol-gel. Atualmente é professor Titular no Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRGS. Desde 1995 vem trabalhando com o desenvolvimento, caracterização e avaliação de sistemas catalíticos para polimerização de olefinas, e posteriormente, com materiais à base de sol-gel para aplicações em embalagens e sensores. É autor de cerca de 240 artigos, 20 capítulos de livros e 20 patentes (Petrobrás, Braskem, Ideom). Atuou em vários projetos com empresas, dentre as quais OPP, Ipiranga Petroquímica, Polialden, Nitri-flex, Braskem, Petrobrás, Ideom, Tanac e Killing. E-mail: [jhzds@iq.ufrgs.br](mailto:jhzds@iq.ufrgs.br)