

Marinalva Aparecida Alves Rosa

**Espumas Cerâmicas Produzidas pela Conjugação dos
Processos Sol-Gel, Aeração e Emulsificação.**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli
Co-Orientadora: Prof. Dra. Sandra Helena Pulcinelli

Araraquara
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

A474e Alves-Rosa, Marinalva Aparecida
Espumas cerâmicas produzidas pela conjugação dos
processos sol-gel, aeração e emulsificação / Marinalva
Aparecida Alves Rosa. – Araraquara : [s.n], 2012
147f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Celso Valentim Santilli
Coorientador: Sandra Helena Pulcinelli

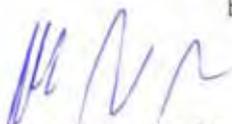
1. Físico-química. 2. Espumas cerâmicas. 3. Sol-Gel.
4. Catálise heterogênea. 5. Zircônia sulfatada. I. Título.

MARINALVA APARECIDA ALVES ROSA

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 29 de agosto de 2012.

BANCA EXAMINADORA



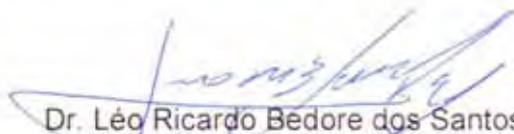
Prof. Dr. Celso Valentim Santilli (Orientador)
Instituto de Química- UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior
Instituto de Química - UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda
Instituto de Química - USP, São Carlos - SP



Dr. Léo Ricardo Bedore dos Santos
Centro Rhodia de Pesquisas e Tecnologia - RHODIA, Paulínia - SP



Profª Drª Kátia Jorge Ciuffi
Universidade de Franca - UNIFRAN, Franca - SP

Dados Pessoais

Nome: Marinalva Aparecida Alves Rosa

Filiação: José Aparecido Alves
Irene Teciano Alves

Data de nascimento: 20 de outubro de 1981

Naturalidade: Matão/SP

Nacionalidade: Brasileira

Estado civil: Casada

Endereço residencial: Rua Paraíba nº 149 – Bairro: Jardim do Bosque – Matão/SP

Formação Acadêmica

- Ensino Fundamental

E.E. Prof. Leopoldino Meira de Andrade no período de 1988 -1990.

E.E. Prof. Odone Belline no período de 1991 -1996.

- Ensino Médio

E.E. Prof. Henrique Morato no período de 1997 - 1999.

- Ensino Superior

Graduada no curso de Licenciatura em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – UNESP em Araraquara (SP) no período de 2001 a 2005.

- Curso de pós-graduação modalidade mestrado em química, área de concentração: Físico-Química, Título: “**Preparação de espuma cerâmica à base de zircônia pelo processo sol-emulsão-gel**” sob a orientação do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara, no período de 2006 a 2008 com auxílio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- Curso de pós-graduação modalidade doutorado em química, área de concentração: Físico-Química, Título: “**Espumas Cerâmicas Produzidas pela Conjugação dos Processos Sol-Gel, Aeração e Emulsificação**” sob a orientação do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara, no período de 2008 a 2012 com auxílio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Estágios e Bolsas auxílio

- PET – Bolsa do Programa de Educação Tutorial, da Secretaria de Educação Superior (SESu/Mec), no período de 2003 a 2005.

- Estágio de Iniciação Científica com projeto intitulado “**Preparação de espumas cerâmicas à base de zircônia pelo processo sol-emulsão-gel termoestimulado**” sob a orientação do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli e co-orientação do Dr. Eduardo Pena dos Santos no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química, UNESP/Araraquara, no período de 2003 a 2005.

- FAPESP – Bolsa de Mestrado, no período de 2006 a 2008.
- CNPq – Bolsa técnico de nível superior, no período março/2008-agosto/2008.
- CNPq – Bolsa de Doutorado, no período de 2008 a 2012.

Apresentação de Trabalhos em Congressos

1. Alves-Rosa, M. A., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Cerâmicas porosas de zircônia produzidas pelo processo so-gel e moldes de emulsões In: **56° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2012, Curitiba (PR).
2. Passos, A. R., Alves-Rosa, M. A., Martins, L., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Efeito da concentração de tensoativo na estrutura de espumas cerâmicas a base de alumina In: **56° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2012, Curitiba (PR).
3. Kaminski, R. C. K., Lins, R.F., Alves-Rosa, M. A., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Efeito da fase apolar na estruturação dos poros de espumas cerâmicas de titânia In: **56° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2012, Curitiba (PR).
4. Alves-Rosa, M.A., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Estruturas micelares como molde dos poros em espumas cerâmicas de zircônia In: **22ª Reunião Anual de Usuários do LNILS/CNPEM**, 2012, Campinas (SP).
5. Alves-Rosa, M.A., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Misturas de tensoativos na estruturação dos poros em cerâmicas de zircônia In: **3° Encontro sobre estruturas auto-organizadas em soluções e interfaces**, 2012, São Pedro (SP).
6. Alves-Rosa, M.A., Martins, L., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Porosidade e atividade catalítica de espumas de zircônia sulfatada In: **X Encontro Regional de Catálise**, 2012, Araraquara (SP).
7. Alves-Rosa, M.A., Martins, L., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Design of macro-mesopores in zirconia ceramics by emulsion templating In: **5th International FEZA Conference**, 2011, Valencia (Espanha).
8. Alves-Rosa, M. A., Martins, L., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Sulfated zirconia foams preparation with hierarchical structure for application in heterogeneous catalysis In: **16° Congresso Brasileiro de Catálise CBCat**, 2011, Campos do Jordão (SP).
9. Alves-Rosa, M. A., Martins, L., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Effect of pore texture on catalytic properties of sulfated zirconia foams prepared by sol-gel process. In: **X Encontro da SBPMat**, 2011, Gramado (RS).
10. Alves-Rosa, M. A., Martins, L., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Surfactants mixture as pores template in the sol-gel processing of zirconia ceramic foams. In: **X Encontro da SBPMat**, 2011, Gramado (RS).

11. Martins, L., Alves-Rosa, M.A., Cardoso, D.; Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Hierarchically ordered macro-mesoporous alumina catalysts fabricated by dual soft template method In: **16° International Zeolite Conference and 7° International Mesostructure Materials Symposium**, 2010, Sorrento (Itália).
12. Alves-Rosa, M.A., Martins, L., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Macro-mesoporous zirconia ceramic foams prepared by air-liquid foam template In: **16° International Zeolite Conference and 7° International Mesostructured Materials Symposium**, 2010, Sorrento (Itália).
13. Alves-Rosa, M.A., Martins, L., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Cerâmicas macro-mesoporosas de zircônia produzidas pelo processo sol-gel In: **19° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2010, Campos do Jordão (SP).
14. Alves-Rosa, M.A., Santilli, C.V., Martins, L., Pulcinelli, S.H. Espumas cerâmicas de zircônia com estruturas hierárquicas produzidas pelo processo sol-gel In: **54° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2010, Foz do Iguaçu (PR).
15. Alves-Rosa, M.A., Santilli, C.V., Martins, L., Pulcinelli, S.H. Espumas cerâmicas de zircônia macro-mesoporosas preparadas pelo método sol-gel In: **2nd Course on Novel Advances on Zeolites and Mesoporous Materials: Challenges and Perspectives**, 2010, São Carlos (SP).
16. Alves-Rosa, M.A., Santilli, C.V., Pulcinelli, S.H. Hierarchical properties of zirconia ceramic foams prepared by the sol-gel method in presence of different surfactants In: **11th International Conference on Advanced Materials (ICAM) and VIII Encontro da SBPMat**, 2009, Rio de Janeiro (RJ).
17. Alves-Rosa, M.A., Santilli, C.V., Pulcinelli, S.H. Effect of surfactant in the hierarchical porosity of zirconia ceramic foams prepared by sol-gel In: **XV International Sol-Gel Conference**, 2009, Porto de Galinhas (PE).
18. Alves-Rosa, M.A., Santilli, C.V., Pulcinelli, S.H. Influence of the emulsion properties in the microstructure of zirconia ceramic foams prepared by the sol-emulsion-gel method In: **XV International Sol-Gel Conference**, 2009, Porto de Galinhas (PE).
19. Alves, M.A.; Primani, L.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H. Zirconia foam films prepared from sol-emulsion-gel method coated on glass and polymer substrates. In: **IV International Symposium on Non-Crystalline Solids; VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, 2007, Aracajú (SE).
20. Alves, M.A.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.. High porosity and controlled pore size distribution of zirconia foams prepared by sol-emulsion-gel method. In: **XIV International Sol-Gel Conference**, 2007, Montpellier.
21. Alves, M.A.; Santos, E.P.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H. Influência da concentração de tensoativo na estrutura de espumas de zircônia preparadas pelo método sol-emulsão-gel. In: **I Encontro Regional de Materiais**, 2006, Franca (SP).

22. Alves, M.A.; Santos, E.P.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H. Effect of the emulsion composition on the porosity of zirconia foams prepared by the sol-emulsion-gel method. In: **V Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting**, 2006, Florianópolis (SC).
23. Alves, M.A.; Ruiz, M.; Souza, T.P.; Gusmão, T.N.; Arruda, K. S.; Petrucci, J.F.S.; Silva, P.M.; Pesquero, N.C.; Ribeiro, W.C.; Burgos, R.C.R. Um Dia na Universidade 2005. In: **XIII Encontro Nacional de Ensino de Química**, 2006, Campinas (SP).
24. Santos, E.P.; Alves, M.A.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H. Zirconia foams prepared by sol-emulsion-gel method. In: **13th International Workshop on Sol-Gel Science and Technology**, 2005, California (EUA).
25. Santos, E.P.; Alves, M.A.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H. Effect of oil volume on the porosity of zirconia foams. In: **IV SBPMat - IV Brazilian MRS Meeting**, 2005, Recife (PE).
26. Souza, T.P.; Ruiz, M.; Alves, Marinalva Aparecida; Scontri, A.; Lizier, T.M.; Arruda, K.S.; Gusmão, T.N.; Silva, P.M.; Caffer, S.; Burgos, R.C. PET-Química no Bairro - 2005. In: **3º Congresso de Extensão Universitária**, 2005, Águas de Lindóia (SP).
27. Alves, M.A.; Ruiz, M.; Garcia, F.; Gonçalves, F.A.C.; Petrucci, J.F.S.; Silva, P.M.; Lourenço, R.V.; Caffer, S.; Gusmão, T.N. Grupo PET-Química no Bairro - 2004. In: **XII Encontro Nacional de Ensino de Química, III ECOQ, XIII ECODEQ, V Semana do Químico (UFG, UEG, UnB, CEFET-GO); Encontro Nacional de Ensino de Química**, 2004, Goiânia (GO).
28. Francisco Jr., W.E.; Ruiz, M.; Alves, M.A. Um Projeto de Extensão Universitária na Pesquisa do Ensino de Química. In: **XII Encontro Nacional de Ensino de Química**, 2004, Goiânia (GO). Enciclopédia Biosfera. Goiânia : Instituto Biosfera, 2004.
29. Francisco Jr, W.E.; Alves, M.A.; Romanato, M.C.; Ruiz, M.; Oliveira, L.A.A.; Scontri, A.; Fernandes, A.S.; Santos, F.R.O.; Ferreira, F.O.; Garcia, F.; Gonçalves, F.A.C.; Oliveira, F.C.M.; Silva, F.S.; Ambrósio Jr, J.R.; Delmonde, M.V.F.; Lourenço, R.V.; Melo, S.A.S. A Experimentação e o Dia-a-Dia no Ensino de Química. In: **XXIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química**, 2004, São Carlos (SP).
30. Ambrósio Jr, J.R.; Alves, M.A.; Ferreira, F.O.; Francisco Jr, W.E.; Ruiz, M.; Oliveira, L.A.A.; Scontri, A.; Fernandes, A.S.; Santos, F.R.O.; Garcia, F.; Gonçalves, F.A.C.; Oliveira, F.C.M.; Silva, F.S.; Delmonde, M.V.F.; Lourenço, R.V.; Melo, S.A.S. Introdução ao Software ACDLabs/Chemsketch como Extensão Universitária. In: **XXIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química**, 2004, São Carlos (SP).
31. Alves, M.A.; Ruiz, M.; Oliveira, L.A.A.; Garcia, F.; Scontri, A.; Ambrósio Jr, J.R. Um Dia na Universidade - PET. In: **XXXIII Semana da Química**, 2003, Araraquara (SP).

Participação em Congressos e Workshops

- 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba.
- 22° Reunião anual de usuários do LNLS/CNPEM, 2012, Campinas.
- 3° Encontro sobre estruturas auto-organizadas em soluções e interfaces, 2012, São Pedro.
- X Encontro da SBPMat, 2011, Gramado.
- 16° Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat), Campos do Jordão.
- 19° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão.
- 54° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu.
- 2nd Course on Novel Advances on Zeolites and Mesoporous Materials: Challenges and Perspectives, 2010, São Carlos.
- 2° Encontro sobre Estruturas Auto-Organizadas em Soluções e Interfaces, 2009, São Pedro.
- XV International Sol-Gel Conference, 2009, Porto de Galinhas.
- 11th International Conference on Advanced Materials and VIII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro.
- Workshop 2009 dos Programas de Pós-graduação em Química e em Biotecnologia
- IV International Symposium on Non-Crystalline Solids; VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007, Aracajú.
- V Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting, 2006, Florianópolis.
- I Encontro Regional de Materiais, 2006, Franca.
- I Workshop Pós-Graduação em Química da SBQ – *Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti “Estratégias para maior entrosamento e fortalecimento dos cursos de Pós-Graduação em Química do Interior Paulista”*, 2006, Araraquara; e I Workshop - Pós-Graduação em Química: *“Formação de Recursos Humanos e Transferência de Tecnologia”*, 2006, Araraquara.
- XIII Encontro Nacional de Ensino de Química, 2006, Campinas.
- XXXVI Semana da Química, 2006, Araraquara.
- V Sudeste PET, Encontro dos Grupos PET da Região Sudeste, 2005, Vitória (ES).

- III Evento de Educação em Química, 2005, Araraquara.
- XII Encontro Nacional de Ensino de Química, III ECOQ, XIII ECODEQ, V Semana do Químico (UFG, UEG, UnB, CEFET-GO), 2005, Goiânia.
- XXXI a XXXIV Semana da Química, 2001 a 2004, Araraquara.
- Participação na organização do II EVEQ, Evento de Educação em Química, 2004, Instituto de Química da UNESP/Araraquara.

Publicações

1. Lins, R.F.; Alves-Rosa, M.A.; Pulcinelli, S.H.; Santilli, C.V. Formation of TiO₂ ceramic foams from the integration of the sol-gel method with surfactants assembly and emulsion. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2012, DOI 10.1007/s10971-012-2700-3, *in press*.
2. Martins, L.; Alves-Rosa, M.A.; Pulcinelli, S.H.; Santilli, C.V. Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.132, p. 268-275, 2010.
3. Alves Rosa, M.A.; Sanhueza, C.S.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; Briois, V. Stimuli-responsive controlled growth of mono- and bidimensional particles from basic zirconium sulfate hydrosols. **Journal of Physical Chemistry. B**, v. 112, p. 9006-9012, 2008.
4. Alves-Rosa, M.A.; Santos, E.P.; Santilli, C.V., Pulcinelli, S.H. Zirconia foams prepared by integration of the sol-gel method and dual soft template techniques. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, p. 4786-4789, 2008.

Cursos

- **Identificação de Fases Cristalinas por DRX**. Carga horária: 4 horas, durante o 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012. Curitiba.
- **Redação Científica – uma abordagem lógica**. Carga horária: 8 horas, em 2011 no Instituto de Química, Unesp, Araraquara.
- **Operação e Manutenção Cromatógrafo Gasoso e Reator**. Carga horária: 16 horas, realizado no Laboratório de Catálise no IQ/Unesp pela SINC do Brasil - Instrumentação Científica, 2011. Araraquara.
- **Reologia de Sistemas Particulados**. Carga horária: 4 horas, durante o 54° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010. Foz do Iguaçu.
- **Fundamentos e Tratamento de Dados de SAXS**. Carga horária: 20 horas, em 2010 na Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Sao Carlos.

- **Microscopia de Força Atômica (AFM)**. Carga horária: XX, em 2008 no Instituto de Química, Unesp, Araraquara.
- **EXAFES e XANES**. Carga horária: 20 horas, em 2008 no Instituto de Química, Unesp, Araraquara.
- **Nanotecnologia**. Carga horária: 12 horas, durante a XXXVI Semana da Química, 2006. IQ/Unesp, Araraquara.
- **Currículo integrado e interdisciplinaridade**. Carga horária: 12 horas, durante o XIII ENEQ, Encontro Nacional de Ensino de Química, 2006. UNICAMP, Campinas.
- **Jogos e Atividades Lúdicas Aplicadas ao Ensino de Química**. Carga horária: 8 horas, durante o III Evento de Educação em Química, 2005. IQ/Unesp, Araraquara.
- **Integrando o Conhecimento e Ensinando Química: Cerâmicas e Vidros**. Carga horária: 6 horas, durante o XII ENEQ, Encontro Nacional de Ensino de Química, 2004. Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia.
- **Biotecnologia Anaeróbica no Tratamento de Resíduos**. Carga horária: 12 horas, durante a XXXIV Semana da Química, 2004. IQ/Unesp, Araraquara.
- **Gestão Ambiental de Resíduos**. Carga horária: 12 horas, durante a XXXIV Semana da Química, 2004. IQ/Unesp, Araraquara.
- **Avaliação da Aprendizagem Prática Dilemas e Perspectivas**. Carga horária: 4 horas, durante o II Evento de Educação em Química, 2004. IQ/Unesp, Araraquara.
- **O Cotidiano do Ensino Médio**. Carga horária: 4 horas, durante a XXXIII Semana da Química, 2003. IQ/Unesp, Araraquara.
- **Células Combustíveis**. Carga horária: 14 horas, durante a XXXIII Semana da Química, 2003. – IQ/Unesp, Araraquara.
- **Química Forense**. Carga horária: 8 horas, durante o I CEI Curso de Especialização de Inverno, 2002. IQ/Unesp, Araraquara.
- **Novas Metodologias de Ensino Para Professores**. Carga horária: 8 horas, durante a XXXII Semana da Química, 2002. IQ/Unesp, Araraquara.
- **Análise de Resíduos de Pesticidas**. Carga horária: 16 horas, durante a XXXII Semana da Química, 2002. IQ/Unesp, Araraquara.
- **Técnicas de Espectrometria Atômica**. Carga horária: 6 horas, durante a XXXI Semana da Química, 2001. IQ/Unesp, Araraquara.
- **“Aplicação em Cromatografia Líquida Preparativa e Espectrofotometria Ultra Violeta/Visível”**. Carga horária: 6 horas, durante a XXXI Semana da Química, 2001. IQ/Unesp, Araraquara.

*À minha família que sempre esteve ao meu lado
apoiando cada passo durante toda minha formação,
e ao meu marido Carlos que me incentivou
a nunca desistir de meus propósitos.*

Agradecimentos

Ao professor Celso Santilli pela oportunidade e orientação; à professora Sandra Pulcinelli pela orientação, carinho e amizade.

Ao professor Leandro Martins por todo suporte, atenção e orientação na área de catálise.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da UFSCar pelas medidas de análise química elementar e microscopia eletrônica de varredura.

Ao Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, (INCAPE) UNL-CONICET RA-3000 Santa Fe, Argentina e ao professor Leandro Martins pela realização das medidas de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD).

Aos funcionários Ricardo e Danúbia pelo apoio técnico e amizade. Ao colega Leandro Lopes pela ajuda nas medidas de análise dinâmico mecânica (DMA), a aos colegas Luis Gustavo e Wellington pelo suporte nas medidas de atividade catalítica.

Ao pessoal do grupo de físico-química de materiais (GFQM) por todo apoio, compreensão e amizade demonstrados: Leila, Renata Kaminski, Renata Lins, Vanessa, Aline, Bianca, Mayte, Leandro, Wellington, Marlon, Bruno, Eduardo, Celso, Lauriane, Fábio, Douglas, Eloísa, Juliana, Cristiane, Luiza, Ariane, Camila, Bruna e Samarah. E ao pessoal do grupo de pesquisa em catálise (GPCat) pelo apoio e alegria: Luis Gustavo, Mariana, Bruna e Rosiane.

À todos os funcionários do Instituto de Química, da biblioteca e da seção de pós-graduação pela receptividade, paciência e dedicação dispensados.

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Sumário

MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	23
1. INTRODUÇÃO	25
1.1 MATERIAIS CERÂMICOS POROSOS	25
1.1.1 <i>Estrutura hierárquica de tamanho de poros</i>	27
1.1.1.1 Processos de separação de fases.....	30
1.1.1.2 Moldes duros (<i>“hard” templates</i>).....	32
1.1.1.2.1 Associação de moldes duros com moldes moles na obtenção de porosidade hierárquica	33
1.1.1.3 Moldes moles (<i>“soft” templates</i>).....	34
1.1.1.3.1 Espumas líquidas e emulsões	34
1.1.1.3.2 O uso de tensoativos na produção de materiais porosos.....	38
1.1.1.3.3 Emulsões e espumas líquidas estabilizadas por partículas.....	45
1.2 EMPREGO DE MATERIAIS POROSOS EM CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	47
1.2.1 <i>Sólidos ácidos em catálise heterogênea</i>	51
1.2.2 <i>Zircônia sulfatada como catalisador ácido</i>	52
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS, PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E MÉTODOS	56
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
2.1 PREPARO DAS SUSPENSÕES COLOIDAIIS.....	57
2.2 PREPARO DAS ESPUMAS LÍQUIDAS E EMULSÕES	57
2.2.1 <i>Moldes de espumas líquidas</i>	58
2.2.1 <i>Moldes de emulsões</i>	58
2.3 GELATINIZAÇÃO, ENVELHECIMENTO E TRATAMENTO TÉRMICO	59
2.4 CARACTERIZAÇÃO	60
2.4.1 <i>Caracterização da porosidade</i>	60
2.4.1.1 Porosimetria de mercúrio.....	60
2.4.1.2 Picnometria	61
2.4.1.3 Isotermas de adsorção de nitrogênio.....	61
2.4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	63
2.4.1.5 Análise mecânica dinâmica (DMA)	63
2.4.2 <i>Caracterização estrutural</i>	64
2.4.2.1 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).....	64
2.4.2.2 Difração de raios X.....	65
2.4.2.3 Análise química elementar	65
2.4.2.4 Infravermelho	65
2.4.3 <i>Análise da atividade catalítica</i>	65
2.4.3.1 Análise termogravimétrica	68
2.4.3.2 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD)	68
CAPÍTULO 3 - ESPUMAS LÍQUIDAS COMO MOLDES DOS POROS DAS ESPUMAS CERÂMICAS	69
3.1 EFEITO DE DIFERENTES TENSOATIVOS NA MICROESTRUTURA DAS ESPUMAS CERÂMICAS.....	70
3.1.1 <i>Efeito do tensoativo na estrutura cristalina das espumas cerâmicas</i>	75
3.1.2 <i>Atividade catalítica de espumas cerâmicas preparadas com moldes de espuma líquida e diferentes tensoativos</i>	79
3.2 EFEITO DA MISTURA DE TENSOATIVOS NAS ESPUMAS	83

3.2.1 <i>Análise por SAXS da nanoestrutura dos géis de espuma líquida</i>	84
3.2.2 <i>Efeito da mistura de tensoativos na estrutura porosa e cristalina das espumas cerâmicas</i>	86
3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	96
CAPÍTULO 4 - EMPREGO DE EMULSÕES COMO MOLDES DOS POROS.....	98
4.1 EFEITO DE DIFERENTES TENSOATIVOS NA MICROESTRUTURA DAS ESPUMAS	99
4.2 ESPUMAS PREPARADAS POR MOLDES DE EMULSÕES COM PLURONIC	104
4.2.1 <i>Efeito da quantidade de fase apolar</i>	104
4.2.2 <i>Efeito da quantidade de fase apolar na estrutura cristalina das espumas cerâmicas</i>	111
4.2.3 <i>Efeito da quantidade de PLURONIC nas espumas preparadas com 30% de DHN</i>	113
4.3 ATIVIDADE CATALÍTICA DAS ESPUMAS PREPARADAS POR MOLDES DE EMULSÃO	116
4.3.1 <i>Atividade catalítica em função da temperatura</i>	116
4.3.2 <i>Conversão em função do tempo de reação</i>	118
4.3.2.1 <i>Atividade catalítica em função do tempo de reação a 300°C</i>	120
4.3.2.2 <i>Atividade catalítica em função do tempo de reação a 350°C</i>	123
4.3.2.3 <i>Deposição de coque e dados de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD)</i>	125
3.5 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	127
5. CONCLUSÕES GERAIS	129
REFERÊNCIAS.....	131
APÊNDICE 1	140
<i>Cálculos efetuados para determinação das informações sobre atividade catalítica das espumas de zircônia</i>	140
ANEXO 1.....	144
<i>Ficha ASTM-PDF nº 79-1771</i>	144
ANEXO 2.....	145
<i>Ficha ASTM-PDF nº 83-0943</i>	145
ANEXO 3.....	147
<i>Ficha ASTM-PDF nº 32-1162</i>	147

Lista de Figuras

- Figura 1 - Esquema da preparação de espumas pelos métodos da réplica de moldes: (a) réplica direta, em que forma-se a mesma estrutura do material de partida e (b) réplica inversa, os moldes formam os poros no material. 26
- Figura 2 - Estruturas hierárquicas: (a) tendão mostrando a organização em diferentes escalas de tamanho no material (adaptado de Kew ²⁵); (b) ossos esponjosos das vértebras e do fêmur ²⁷; (c) a organização em níveis de uma árvore e (d) Torre Eiffel como exemplo de construção hierárquica ²⁴. 28
- Figura 3 - Exemplos de um material poroso com estrutura hierárquica formado por cerâmicas de SiC preparadas por replicação de diferentes tipos de madeira ³¹. 29
- Figura 4 - Esquema dos processos de preparação de cerâmicas com porosidade hierárquica (adaptado de Colombo et al. ⁶). 29
- Figura 5 - Representação esquemática do diagrama de separação de fases (adaptado ⁸). 31
- Figura 6 - (a-c) Morfologias formadas por variações na composição inicial do sistema ³⁴. (d) Cerâmica de TiO₂ formada pelo processo de separação espinodal de fases ³³. 31
- Figura 7 - (a) Esquema empregado na síntese de materiais com moldes rígidos de polietileno mesoporoso; (b) e (c) imagens de microscopia eletrônica de transmissão da sílica hierarquicamente estruturada produzida por este método (adaptado ³⁸). 33
- Figura 8 - Microscopias eletrônicas de varredura de: (a) molde duro de espuma de poliestireno e (b) zircônia macro-mesoporosa produzida a partir deste molde; (c) imagem do molde duro monolítico e (d) da cerâmica obtida após calcinação ⁴². 34
- Figura 9 - Preparação de espumas cerâmica com moldes de emulsões e espumas líquidas para a geração de macro-mesoporosidade. 35
- Figura 10 - Materiais preparados a partir de moldes de (a-d) espumas líquidas e (e-f) emulsões: (a) e (b) TiO₂ com diferentes fluxos de sol no sistema; (c) e (d) TiO₂ com diferentes tempos de envelhecimento do sol; (e) e (f) sílica preparada com diferentes pHs no sistema emulsivo. (adaptado ^{3; 52; 53}) 37
- Figura 11 - (a) Microscopia óptica das emulsões com 60 e 70% de fase apolar e (b) espuma cerâmica de alumina obtida após tratamento térmico das emulsões ⁹. 38

Figura 12 - Típico diagrama de fases de tensoativos em água contendo as fases micelar, hexagonal, lamelar, e cúbica (adaptado ⁵⁷).	40
Figura 13 - Representação esquemática de várias estratégias usadas para produzir poros em uma matriz (adaptado ⁶²).	41
Figura 14 - Cerâmicas de TiO ₂ preparadas com diferentes tensoativos: efeito na texturização da parede dos poros (adaptado ⁵²).	42
Figura 15 - (a) Esquema da formação de poros com distribuição hierárquica de tamanho utilizando tensoativos poliméricos; (b) Formação de micro/mesoporos em espumas de sílica empregando copolímeros em bloco (adaptado ⁶³).	43
Figura 16 - Estruturas formadas por misturas de tensoativos não iônico e iônico em meio aquoso ⁶⁴ .	44
Figura 17 - (a) Partícula esférica em uma interface plana de óleo em água para um ângulo de contato menor que 90° (esquerda), igual a 90° (centro) e maior que 90° (direita). (b) Posição das partículas na interface curva formando as correspondentes emulsões de óleo em água para $\theta < 90^\circ$ e de água em óleo para $\theta > 90^\circ$ (adaptado ⁶⁶).	46
Figura 18 - Cerâmicas porosas preparadas por moldes de espuma líquida (a-b) e emulsão (c-d) estabilizadas por partículas: (a) molde seco de espuma líquida estabilizada por poliestireno e (b) espuma de alumina após sinterização do molde; (c) emulsão de água em óleo estabilizada por partículas de óxido de ferro modificadas com moléculas anfifílicas curtas e (d) cerâmica de óxido de ferro obtida após sinterização (adaptados ^{68; 69}).	47
Figura 19 - Esquema da ação de um catalisador sólido poroso.	50
Figura 20 - (a) Modelo proposto por Arata ⁸⁸ e (b) por Clearfield ⁸⁶ para a formação de sítios ácidos de Lewis e Brønsted na superfície da zircônia sulfatada.	51
Figura 21 - Esquema de crescimento linear e planar no sulfato básico de zircônio: (a) duas projeções dos blocos do sulfato básico de zircônio; (b) cadeia linear formada pelos sulfatos em ponte, e (c) crescimento de estruturas bidimensionais pela formação de ligações de hidrogênio entre os íons sulfato na superfície e as moléculas de água do meio ⁹⁶ .	52
Figura 22 - Esquema de preparação das espumas cerâmicas a partir de espumas líquidas e emulsões.	57
Figura 23 - Diagrama ternário de estabilidade coloidal, obtido a 25°C, para a solução aquosa de ZrOCl ₂ modificada pela adição de H ₂ SO ₄ e HCl ⁹⁴ .	59

Figura 24 - (a) Tipos de isotermas de adsorção e (b) tipos de laços de histereses ¹⁰³ .	62
Figura 25 - (a) Esquema da linha de testes catalíticos utilizada na reação de desidratação do etanol; (b) Cromatograma típico.	66
Figura 26 - Reator modular com sistema de aquecimento disponível no IQ/Unesp.	67
Figura 27 - Moléculas dos tensoativos iônicos e não-iônicos empregados no preparo das espumas cerâmicas de zircônia por moldes de espuma líquida.	70
Figura 28 - (a) Distribuição volumétrica cumulativa e (b) diferencial de tamanho de poros das espumas preparadas por moldes de espuma líquida e diferentes tensoativos.	71
Figura 29 - (a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de mesoporos das espumas preparadas com moldes de espuma líquida e diferentes tensoativos.	73
Figura 30 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das espumas preparadas com moldes de espuma líquida e com os tensoativos: OTAB (a-b), SDS (c-d), IGEPAL (e-f) e PLURONIC (g-h).	74
Figura 31 - (a) Difractogramas de raios X das espumas de zircônia preparadas com diferentes tensoativos e calcinadas a 600°C, T - fase tetragonal e M - fase monoclinica; (b) Destaque da região do difratograma empregada para os cálculos da porcentagem de fase tetragonal e respectivos valores.	76
Figura 32 - Espécies de sulfato: íon livre, complexos uni e bidentado e bidentado em ponte e respectivas frequências vibracionais no infravermelho de cada espécie ¹⁰⁸ .	77
Figura 33 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho das espumas preparadas por moldes de espuma líquida e diferentes tensoativos.	78
Figura 34 - Reação de conversão do etanol a eteno, éter dietílico e acetaldeído ¹² .	79
Figura 35 - Mecanismos da ação do catalisador ácido na reação de desidratação do etanol e formação de eteno (a) e de éter dietílico (b) (adaptado ¹¹⁰).	80
Figura 36 - Conversão do etanol em função da temperatura e quantidade de enxofre nas amostras preparadas por moldes de espuma líquida e diferentes tensoativos.	81

Figura 37 - Seletividade da reação de desidratação do etanol na produção de éter etílico, eteno e acetaldeído em função da temperatura para as espumas preparadas a partir do (a) OTAB, (b) SDS, (c) IGEPAL e (d) PLURONIC.	83
Figura 38 - Curvas de SAXS das amostras de espumas líquidas (gel úmido, a, c-e) com 10, 12,5 e 15% de tensoativos e diferentes razões SDS/PLURONIC e (b) das amostras com 10% de tensoativo tratadas a 600°C.	85
Figura 39 - Curvas de SAXS da amostra com 12,5% de tensoativo e SDS em função da temperatura de aquecimento.	86
Figura 40 - Evolução da densidade aparente e da porosidade das espumas em função da quantidade de tensoativo (10, 12,5 e 15%) e da razão SDS/PLURONIC. Dados de picnometria de fluido seco.	87
Figura 41 - Distribuição do tamanho de poros das espumas cerâmicas em função da quantidade de tensoativo (10, 12,5 e 15%) e da razão SDS/PLURONIC.	89
Figura 42 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras com diferentes quantidades de tensoativo e razão SDS/PLURONIC 0,3.	90
Figura 43 - Área de superfície das espumas preparadas com diferentes quantidades de tensoativos e razões SDS/PLURONIC.	91
Figura 44 - (a) Configuração enovelada da molécula de PLURONIC para a formação da micela e (b) configuração esticada do agregado SDS/PLURONIC F-127 ¹¹¹ .	91
Figura 45 - Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras preparadas com (a) 10%, (b) 12,5% e (c) 15% de tensoativo para diferentes razões SDS/PLURONIC.	92
Figura 46 - Distribuição de mesoporos das amostras preparadas com (a) 10%, (b) 12,5% e (c) 15% de tensoativo para diferentes razões SDS/PLURONIC.	93
Figura 47 - Difractogramas de raios X das espumas de zircônia preparadas com (a) 10%, (b) 12,5% e (c) 15% de tensoativo para diferentes razões SDS/PLURONIC, T - fase tetragonal e M - fase monoclinica.	95
Figura 48 - Distribuição volumétrica cumulativa (a) e distribuição diferencial de tamanho de poros (b) das espumas preparadas por moldes de emulsão, com diferentes tensoativos e com co-tensoativo.	100
Figura 49 - (a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de mesoporos das espumas preparadas por moldes de emulsão e diferentes tensoativos.	101

Figura 50 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das espumas preparadas por moldes de emulsão e com os tensoativos: OTAB (a-b), SDS (c-d), IGEPAL (e-f) e PLURONIC (g-h).	102
Figura 51 - Difractogramas de raios X das espumas de zircônia preparadas com moldes de emulsão e diferentes tensoativos e calcinadas a 600°C.	103
Figura 52 - Evolução da densidade aparente e da porosidade das espumas em função da presença e quantidade de fase apolar.	105
Figura 53 - Distribuição volumétrica cumulativa e diferencial de tamanho de poros das amostras: a) sol de zircônio seco e tratado termicamente – branco; b) sol + tensoativo, sem adição de fase apolar – formação de espuma líquida.	106
Figura 54 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) sol de zircônia gelatinizado e tratado termicamente; (b) e (c) com a adição de 10% em massa de PLURONIC F-127 e (d) e (e) emulsificado com 30% de fase apolar.	106
Figura 55 - Distribuição volumétrica cumulativa (a) e distribuição diferencial de tamanho de poros (b) das espumas preparadas por moldes de emulsão em função da quantidade de fase apolar.	108
Figura 56 - Distribuição de tamanho de mesoporos das espumas preparadas com diferentes quantidades de fase apolar.	109
Figura 57 - (a) isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de poros do branco (sol seco e tratado termicamente).	109
Figura 58 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras com diferentes quantidades de fase apolar de 0 a 60%.	110
Figura 59 - Curvas de deformação das amostras (a) sem DHN – espuma líquida e (b) 40% de DHN – emulsão.	111
Figura 60 - Difractogramas de raios X das amostras preparadas com diferentes quantidades de fase apolar (decahidronaftaleno - DHN).	112
Figura 61 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para as espumas preparadas com PLURONIC e diferentes quantidades de fase apolar.	113
Figura 62 - Distribuição volumétrica cumulativa (a) e distribuição diferencial de tamanho de poros (b) das espumas em função da quantidade de tensoativo em emulsões com 30% de fase apolar.	114

Figura 63 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras preparadas com 30% de DHN e diferentes quantidades de PLURONIC.	115
Figura 64 - Distribuição de tamanho de mesoporos das espumas com diferentes quantidades de PLURONIC e 30% de DHN.	116
Figura 65 - Cromatograma obtido dos produtos da reação de desidratação do etanol da amostra com 60% de DHN a 300°C.	117
Figura 66 - Conversão do etanol em função da temperatura de reação, usando como catalisador a espuma de zircônia sulfatada obtida com emulsão com 60% de DHN.	118
Figura 67 - Curvas de calibração para etanol e éter dietílico tendo butanol como padrão interno.	119
Figura 68 - Conversão do etanol em função do tempo de reação a 300°C empregando como catalisador espumas de zircônia preparadas com diferentes porcentagens de DHN.	121
Figura 69 - Conversão do etanol em função do tempo de reação a 350°C empregando como catalisador espumas de zircônia preparadas com diferentes porcentagens de DHN.	124
Figura 70 - Análise termogravimétrica da amostra com 60% de DHN antes e após reações de desidratação do etanol a 300 e 350°C.	126
Figura 71 - Curvas de TPD de amônia da amostra de ZrO ₂ sulfatada (branco), da espuma preparada com PLURONIC (sem DHN), e uma alumina comercial.	127
Figura 72 - Curvas de calibração para etanol e éter dietílico tendo butanol como padrão interno.	140

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades das espumas cerâmicas preparadas por moldes de espumas líquidas. Tamanhos e volumes de poros são referentes à família principal.	72
Tabela 2 - Razões mássica e molar dos tensoativos SDS e PLURONIC F-127 nas espumas líquidas empregadas como molde dos poros.	84
Tabela 3 - Características porosas das espumas preparadas por moldes de espuma líquida e mistura de tensoativos SDS/PLURONIC. Volume de poros obtidos por picnometria de fluido seco, diâmetro médio de macroporos por porosimetria de Hg e área de superfície por adsorção de N ₂ .	88
Tabela 4 - Propriedades das espumas cerâmicas preparadas por moldes de emulsão e com co-tensoativo. Dados de porosimetria de mercúrio e área de superfície por adsorção de N ₂ . Tamanhos e volumes de poros são referentes à família principal.	101
Tabela 5 - Composição em porcentagem em massa das emulsões que serão os moldes dos poros nas espumas cerâmicas.	104
Tabela 6 - Propriedades das espumas cerâmicas preparadas com moldes de emulsão e aumento da quantidade de fase apolar.	107
Tabela 7 - Propriedades das espumas cerâmicas preparadas com moldes de emulsão e aumento da quantidade de tensoativo.	114
Tabela 8 - Tempo de retenção dos produtos da reação.	117
Tabela 9 - Quantidade total de enxofre nas espumas (%massa) e na amostra de 50mg empregada na análise da atividade catalítica (mol).	120
Tabela 10 - Resultados catalíticos das espumas em 30 minutos de reação a 300°C.	122
Tabela 11 - Resultados catalíticos das espumas em 30 minutos de reação a 350°C.	124

Resumo

Espumas cerâmicas de zircônia sulfatada foram produzidas com sucesso empregando moldes de espumas líquidas e emulsões associadas ao processo sol-gel. Os parâmetros de preparação dos moldes a partir da suspensão coloidal aquosa de sulfato básico de zircônio empregando diferentes tensoativos, misturas de tensoativos e diferentes quantidades de fase apolar nas emulsões foram analisados visando estabelecer correlações entre esses parâmetros de processo e as características estruturais da espuma cerâmica final. Os tensoativos iônicos dodecilsulfato de sódio (SDS) e brometo de octadeciltrimetilamônio (OTAB) apresentaram melhores propriedades estabilizantes da interface ar-líquido nas espumas líquidas, produzindo materiais com elevada porosidade e poros esferoidais com paredes texturizadas. Os tensoativos não-iônicos (IGEPAL e PLURONIC) favoreceram a estabilização das emulsões como moldes dos poros, gerando macro e mesoporos dipostos em uma estrutura hierárquica com elevada área de superfície. A mistura dos tensoativos SDS e PLURONIC em moldes de espumas líquidas permitiu associar as propriedades macroporosas obtidas com o SDS às mesoporosas do PLURONIC. A memória das mesofases lamelares observadas por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) nos géis contendo maiores concentrações dos tensoativos manifesta-se na estrutura das espumas cerâmicas. Esta memória é revelada pela análise das histereses das isotermas de adsorção-desorção de N_2 que indicam a presença de mesoporos com formato de fendas e pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, que evidenciaram a estrutura de lâminas encaixadas características do precursor de zircônia. As espumas de zircônia sulfatada apresentaram elevada atividade catalítica na reação modelo de desidratação do etanol, com conversão total a eteno a 300°C para as espumas preparadas a partir de moldes de espumas líquidas. A presença de maiores volumes de poros com estrutura hierárquica e elevadas áreas de superfície associados a propriedades ácidas da superfície da zircônia permitiram consideráveis conversões do etanol para as amostras preparadas por moldes de emulsão. O conjunto de resultados obtidos demonstra a versatilidade do processo sol-gel associado a moldes moles na produção de materiais porosos com propriedades aplicáveis na catálise heterogênea.

Palavras-chave: espuma cerâmica, zircônia sulfatada, estrutura hierárquica, catálise heterogênea.

Abstract

Sulfated zirconia ceramic foams were successfully produced using liquid foams and emulsion templates associated to the sol-gel process. The preparation parameters of the templates, from an aqueous colloidal suspension of basic sulfate zirconium containing different surfactants, surfactants mixtures and different amounts of non-polar phase in the emulsion were analyzed in order to establish correlations between these process parameters and the structural characteristics of final ceramic foam. The sodium dodecylsulfate (SDS) and octadecyltrimethylammonium bromide (OTAB) ionic surfactants have shown the best stabilizing properties of the air-liquid interface for the liquid foams, producing materials that present high porosity and spheroidal pores with textured walls. The non-ionic surfactants (IGEPAL and PLURONIC) favored the stabilization of the emulsions as pores templates, generating macro and mesopores organized in a hierarchical structure that shows high surface area. The mixtures of SDS and PLURONIC surfactant in the liquid foams templates allowed to associate the macroporous properties obtained from the SDS to the mesoporous ones from PLURONIC. The memory of lamellar mesophases observed by small angle X ray scattering (SAXS) for gels containing the larger surfactants concentrations manifests in the ceramic foams structures. This memory is revealed from the analysis of the nitrogen adsorption-desorption isotherms hysteresis that indicate the presence of slit-like mesopores, and from the scanning electron microscopy images, which have shown the stacked plates structure characteristic of the zirconia precursor. The sulfated zirconia foams presented high catalytic activity for the ethanol dehydration model reaction, showing total conversion to ethene at 300°C for the foams prepared from the liquid foams templates. The presence of high pores volumes with hierarchical structure and high surface area associated to the acid properties of the zirconia surface allowed to considerable ethanol conversion for the samples prepared from emulsion templates. The set of obtained results demonstrates the versatility of sol-gel process associated to soft templates for the production of porous materials applicable in heterogeneous catalysis

Keywords: ceramic foam, sulfated zirconia, hierarchical structure, heterogeneous catalysis.

Motivação e Objetivos

Espumas sólidas são sistemas em que um gás está disperso em um meio sólido, que é denominado fase contínua ou meio de dispersão ¹. As propriedades e estruturas de espumas encontradas na natureza tem inspirado a pesquisa destes sistemas para as mais diversas áreas de aplicação. Dentre estas propriedades estão, por exemplo:

- i) isolantes (térmico ou acústico) como a cortiça, que apresentam poros fechados e impedem a movimentação e convecção do ar por sua estrutura;
- ii) permeabilidade, como nos ossos esponjosos, devido as células abertas facilitarem a vascularização e transporte de líquidos e gases;
- iii) estruturas altamente organizadas como nas colméias que permitem a maior quantidade de espaços vazios para conter o maior volume possível com menor quantidade de material formando as paredes dos poros.

Materiais cerâmicos apresentam algumas características favoráveis em determinadas aplicações que são vantajosas em relação a compostos metálicos ou poliméricos tais como a resistência a elevadas temperaturas e ambientes corrosivos, além de possuir compatibilidade com meio biológico em alguns sistemas ². Para reproduzir estas estruturas em compostos cerâmicos têm sido utilizados diversos processos como a réplica de moldes (esponjas naturais ou poliméricos), ou que envolvam a geração ou incorporação de gases no sistema. O emprego de espumas líquidas e emulsões como moldes dos poros são processos muito utilizados ³. Nesses líquidos complexos empregam-se substâncias tensoativas para conferir estabilidade cinética à interface líquido-gás ou líquido-líquido e diminuir a energia livre interfacial do sistema ⁴. A formação da fase contínua também é fundamental para a manutenção da estrutura porosa, e processos como sol-gel ^{3; 5}, polimerização de monômeros orgânicos ^{6; 7} e controle de processos de separação de fases ⁸ podem favorecer a formação das espumas e manutenção das paredes dos poros após a eliminação do molde. A composição da fase contínua irá determinar quais processos de preparação podem ser empregados, bem como as aplicações a que serão destinadas as espumas. Como exemplos, as espumas são empregadas como filtros, isolantes térmico e acústico, em sensores, biomateriais, catalisadores, etc. As

espumas cerâmicas, portanto, estão presentes de forma generalizada em nossas vidas e devem tornar-se cada vez mais conhecidas e exploradas.

O foco da presente tese de doutorado é a produção de espumas cerâmicas de zircônia sulfatada empregando a associação de moldes de emulsão e espuma líquida com o processo sol-gel. Na literatura encontra-se uma infinidade de morfologias porosas estruturadas em diversos tipos de componentes cerâmicos a partir do uso do processo sol-gel ^{2; 3; 9}. A originalidade desta tese reside na suspensão coloidal precursora da cerâmica que é a chave para a obtenção das propriedades estruturais da zircônia sulfatada. Empregou-se a suspensão de zircônia sulfatada previamente desenvolvida por Chiavacci et al. ¹⁰ em que pode haver formação de três tipos de sistemas: i) sóis coloidais; ii) géis irreversíveis e iii) sóis estáveis, que gelatinizam com mudanças na temperatura ou na composição do sistema. Desta maneira, pode-se controlar o tempo de gelatinização do sistema para manter a estrutura dos moldes dos poros durante os processos de preparação e envelhecimento do material.

Buscou-se explorar esse processo na produção de estruturas hierárquicas de poros, em que há a presença de macro ($d > 50\text{nm}$) e mesoporos ($2 < d < 50\text{nm}$) interconectados ^{6; 11}. Esta estruturação dos poros permite sua aplicação em catálise heterogênea, devido a facilidade do transporte de fluidos pelo meio reacional e o aumento da área de superfície expondo os sítios ativos para a reação de interesse ¹².

Assim, os objetivos deste trabalho foram produzir espumas cerâmicas de zircônia com porosidade elevada e estrutura hierárquica, a partir do desenvolvimento de conceitos relacionados ao controle da texturização das paredes dos poros. Neste contexto, buscamos desenvolver novas metodologias ou procedimentos de integração do processo sol-gel com moldes de espumas líquidas e emulsões. A meta final é desenvolver uma metodologia de preparação das espumas que permita controlar a estrutura hierárquica dos poros em diferentes escalas de tamanho (macro, meso e micrométrica), visando à aplicação dessas espumas em catálise heterogênea.

Como estratégias para obter os materiais com propriedades porosas controladas avaliou-se em uma primeira etapa os efeitos dos parâmetros de obtenção das espumas cerâmicas empregando-se moldes de espumas líquidas tais como o tipo de tensoativo para estabilizar a interface ar-líquido – aniônico, catiônico ou não-iônico, e o uso de misturas de tensoativos (iônico + copolímero em bloco). O

uso de moldes de emulsões para os poros também foi avaliado, e os efeitos dos parâmetros de preparação tais como os diferentes tensoativos e a quantidade de fase apolar foram analisados na formação da espuma cerâmica de zircônia.

A verificação da viabilidade de aplicação do material obtido na reação de desidratação do etanol foi realizada em uma segunda etapa. Esta é uma reação modelo muito empregada na caracterização de sólidos ácidos ¹². A zircônia sulfatada é um material superácido ¹³, utilizada em diversas reações de desidratação, isomerização, acilação, alquilação, entre outras. Assim, procurou-se correlacionar as propriedades estruturais das espumas cerâmicas e as propriedades ácidas da zircônia sulfatada com a atividade catalítica na reação de desidratação do etanol e produção de eteno.

1. Introdução

1.1 Materiais cerâmicos porosos

Diversos campos da tecnologia moderna utilizam materiais cerâmicos porosos, comumente chamados de espumas cerâmicas, com estruturas e propriedades planejadas de acordo com as aplicações funcionais de interesse. As espumas cerâmicas apresentam propriedades tais como alta permeabilidade, elevadas área de superfície e estabilidade térmica, além de baixas densidades, condutividade térmica e acústica. Algumas propriedades tais como a presença de poros abertos ou fechados, o grau de conectividade e o tamanho dos poros influencia na acessibilidade e permeabilidade a gases e líquidos, que são de extrema importância em aplicações relacionadas a filtração, separação e em catálise ^{14; 15}. Um dos principais ramos de aplicação destes materiais está nos processos catalíticos, em que podem ser usados como suportes para catalisadores ¹⁶, além de apresentar sítios ativos em sua estrutura ^{12; 17}. A obtenção de microestruturas direcionadas a determinadas aplicações está relacionada ao ajuste dos parâmetros de síntese e às rotas de preparação das espumas cerâmicas. A todo o momento surgem novos métodos de preparação que exigem um rigoroso controle dos parâmetros de processo e das etapas que levam a formação do sólido poroso.

O processo de preparação de espuma cerâmica mais comum utilizado na indústria envolve a réplica de moldes poliméricos. A réplica direta consiste na impregnação do molde (como esponja polimérica ou madeira) com uma pasta

cerâmica, e após a remoção do excesso da pasta e queima do molde em alta temperatura a cerâmica porosa é obtida ^{7; 18}. O uso de esferas de polímero ou sílica também é empregado, e neste caso forma-se um molde inverso, ou seja, os poros são formados onde anteriormente haviam as esferas e a pasta cerâmica que fica em torno das esferas forma a parede dos poros ^{14; 19}. As esferas são removidas por tratamento térmico ou lavagem com HF, no caso da sílica. A figura 1 ilustra os esquemas de preparação envolvidos durante estes processos que empregam os moldes. Nos processos de réplica deve-se atentar para o total recobrimento do molde com a cerâmica para evitar defeitos no interior do material que provocam trincas e fraturas do corpo cerâmico.

Os métodos diretos de formação de espumas subdividem-se em diversos tipos, sendo os principais o *gelcasting* (modelagem por gel) ²⁰, a pré-cerâmica polimérica ²¹ e o processo sol-gel ^{5; 9; 11; 22}. Nestes processos faz-se necessário conciliar o uso de um agente formador de espumas líquidas ou de micelas, tais como agentes tensoativos para estabilizar a interface líquido-gás ou líquido-líquido. Dentre estes processos destaca-se o processo sol-gel por sua grande versatilidade que permite empregar tanto espumas líquidas como emulsões na geração dos poros da espuma cerâmica ³. Esse processo permite controlar o tamanho e a conectividade entre os poros ⁶ e produzir materiais com estrutura hierárquica de tamanho de poros ^{12; 23}.

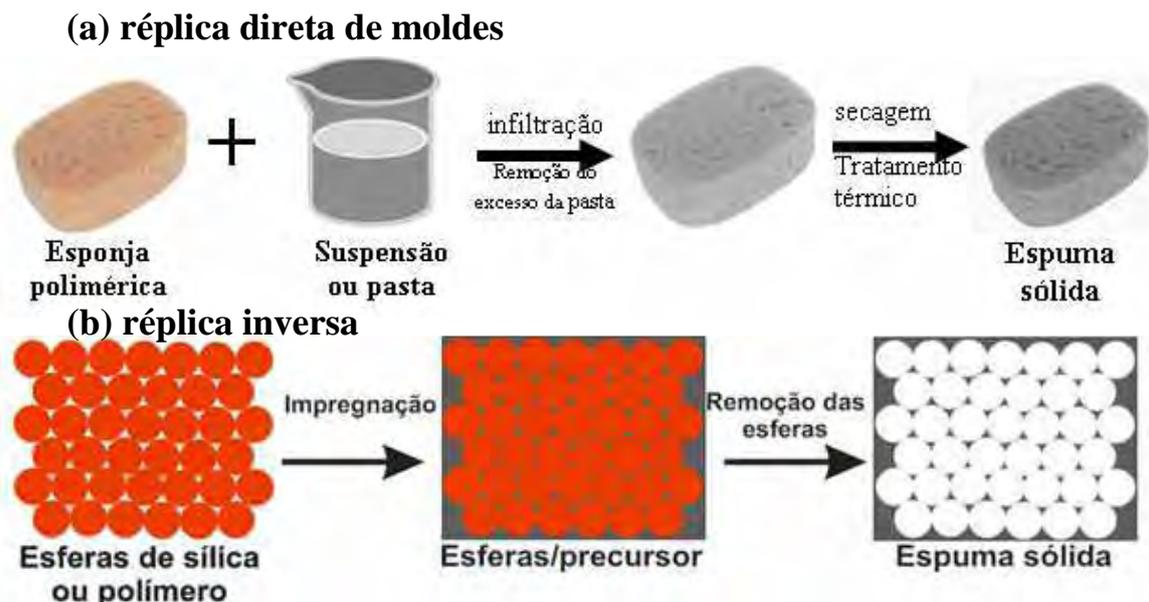


Figura 1. Esquema da preparação de espumas pelos métodos da réplica de moldes: (a) réplica direta, em que forma-se a mesma estrutura do material de partida e (b) réplica inversa, os moldes formam os poros no material.

1.1.1 Estrutura hierárquica de tamanho de poros

Estruturas hierárquicas são encontradas em diversos sistemas naturais e também em materiais criados pelo homem. A ordem hierárquica de uma estrutura está relacionada ao número de níveis de escala com estrutura reconhecida, ou seja, as características estruturais ocorrem em diferentes escalas de tamanho ²⁴. No corpo humano, por exemplo, temos os tendões que conectam os ossos aos músculos e são compostos predominantemente de fibrilas de colágeno em um arranjo axial interligado para suportar a carga nessa região (fig. 2.a) ²⁵. Cada nível de tamanho existente na estrutura exerce suas funções para o melhor desempenho do tendão. Os ossos possuem estruturas com tamanhos diferentes e interações altamente específicas entre os níveis (fig. 2.b), com arquitetura para acomodar um espectro complexo de propriedades necessárias ao seu correto funcionamento ^{26; 27}. A bioengenharia de materiais desenvolve implantes para tecidos hierárquicos, como os implantes para formação óssea, que apresentam vários níveis de tamanho em sua estrutura ²⁶. Outro exemplo natural são as árvores (fig. 2.c), em que a estrutura formada do tronco aos galhos pode ser reconhecida como uma estrutura hierárquica, em que cada nível (do tronco principal aos finos ramos que suportam folhas e flores) possui sua função. Em uma escala de tamanho menor nas árvores, a madeira é composta por tubos vazios paralelos que são formados a partir de anéis produzidos anualmente pela árvore, que vão se densificando com o passar do tempo e formando a estrutura hierárquica ²⁷.

Muitas construções grandiosas feitas pelo homem também podem conter estruturas hierárquicas. A Torre Eiffel (fig. 2.d), por exemplo, possui três níveis em sua arquitetura ²⁴. Sua construção com pequenas vigas proporcionou menor densidade relativa (massa por unidade de volume dividida pela densidade ρ/ρ_0) à obra, que é uma das vantagens da estrutura hierárquica em construções ²⁴. A idéia de se produzir estruturas hierárquicas tem sido a base da síntese de alguns novos materiais com microestruturas aprimoradas ²⁴.

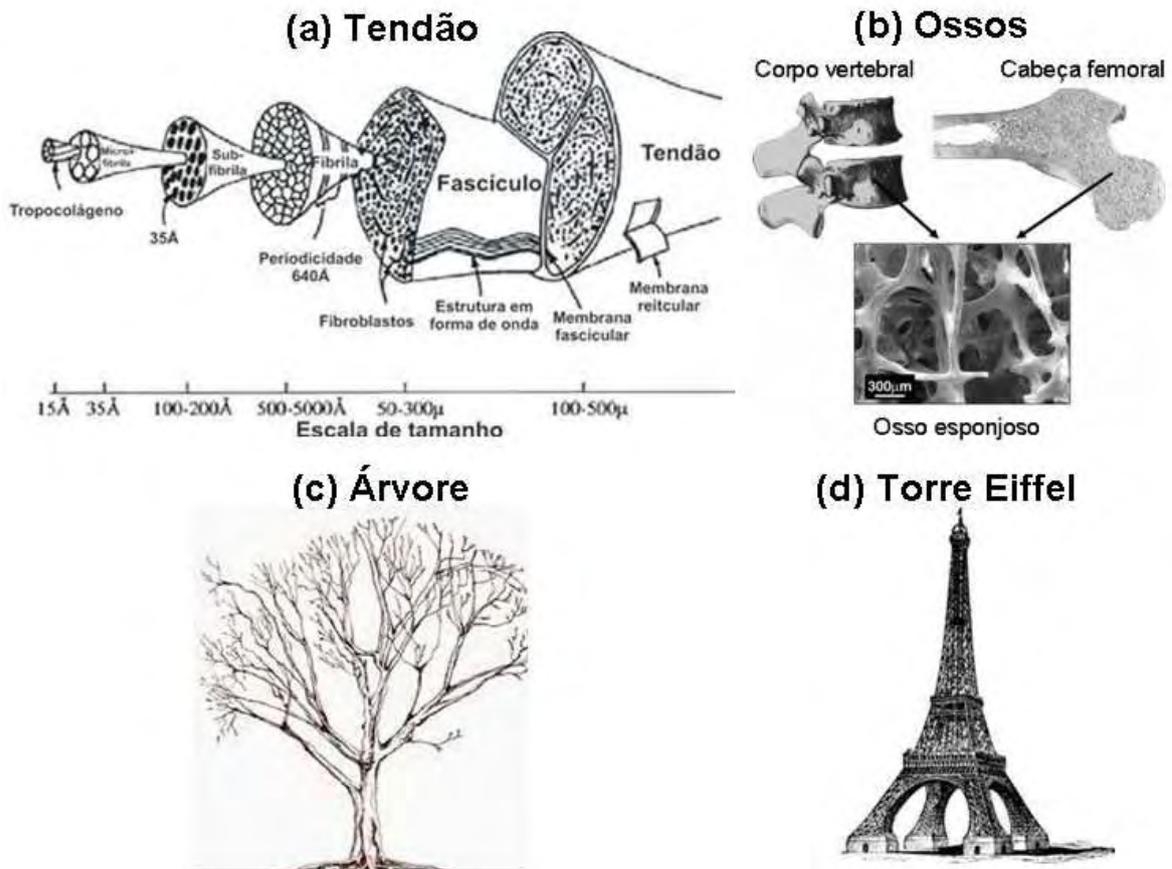


Figura 2. Estruturas hierárquicas (a) tendão mostrando a organização em diferentes escalas de tamanho no material (adaptado de Kew ²⁵); (b) ossos esponjosos das vértebras e do fêmur ²⁷; (c) a organização em níveis de uma árvore e (d) Torre Eiffel como exemplo de construção hierárquica ²⁴.

Materiais com porosidade hierárquica consistem na presença de famílias de poros de diversos tamanhos que se interligam em um arranjo organizado em múltiplas escalas. Por exemplo, os poros menores estão inseridos nas paredes de poros maiores, formando conexões que permeiam todo o material. De acordo com a IUPAC os poros são classificados de acordo com seu tamanho em macro ($d > 50\text{nm}$), meso ($2 < d < 50\text{nm}$) e microporos ($d < 2\text{nm}$) ²⁸. A presença de interconexões entre os poros permite a aplicação destes materiais em processos de separação e como suporte para catalisadores, ou mesmo em catálise heterogênea quando o óxido metálico possui sítios ativos em sua estrutura ¹². A rede macroporosa assegura estabilidade química e mecânica e possibilita o transporte de substâncias pelo interior do material, enquanto os mesoporos promovem o aumento da área de superfície específica e conferem funcionalidade específica a uma dada aplicação ²⁹.

Cerâmicas macro-meso-microporosas têm sido preparadas por diversos processos, que envolvem a utilização de tensoativos ou copolímeros em bloco, emulsões, espumas líquidas, esferas de polímeros, separação de fases, moldes naturais e uma série de outras estratégias para a obtenção da macro-meso-microporosidade ^{6; 9; 22; 30; 31}. A figura 3 apresenta exemplos de cerâmicas porosas de SiC com estrutura porosa hierárquica preparadas por replicação de diferentes tipos de madeira. Um esquema dos principais processos de geração de porosidade hierárquica pode ser observado na figura 4 ⁶. Alguns destes processos são descritos com maiores detalhes a seguir.

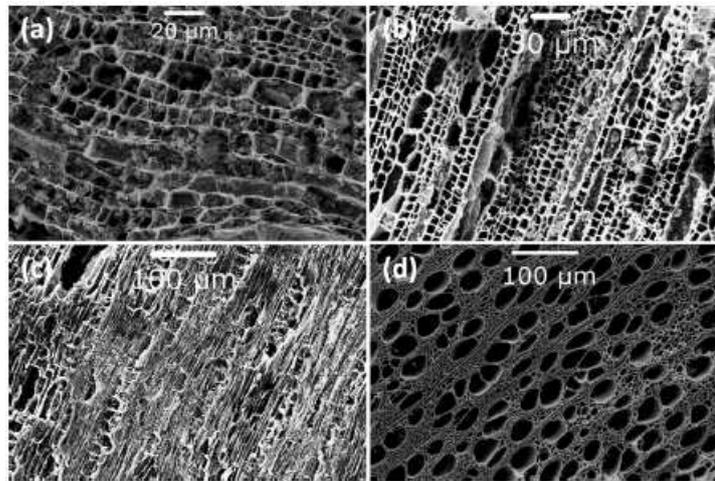


Figura 3. Exemplos de um material poroso com estrutura hierárquica formado por cerâmicas de SiC preparadas por replicação de diferentes tipos de madeira ³¹.



Figura 4. Esquema dos processos de preparação de cerâmicas com porosidade hierárquica (adaptado de Colombo et al. ⁶).

1.1.1.1 Processos de separação de fases

O emprego de separação de fases na obtenção de materiais com estrutura hierárquica vem ganhando destaque entre os processos de preparação de cerâmicas porosas. A rota aperfeiçoada por Nakanishi *et al.*³² explora a evolução da estrutura transitória de separação de fases induzida pela hidrólise e policondensação de alcóxidos metálicos ou alcóxidos metálicos e subsequente “congelamento” da estrutura induzido pela transição sol-gel³². A adição de polímeros anfífilos como o poli(óxido) de etileno (POE) à mistura reacional induz a separação de fases no sistema. Os polímeros são chamados neste caso de agentes porogênicos, pois irão induzir a formação dos poros. O processo ocorre durante a gelatinização do sistema, em que o polímero é parcialmente adsorvido (parte hidrofílica) na rede inorgânica. Desta maneira, os sítios com ligação de hidrogênio na molécula do polímero são reduzidos e o ambiente em torno dos sítios de ligação torna-se mais hidrofóbico. Assim, a separação de fases é favorecida pela diminuição da solubilidade do polímero adsorvido³². Fatores como a composição da mistura e temperatura da reação na solução de partida podem controlar a morfologia dos macroporos. Uma estrutura macroporosa bicontínua é obtida pelo ajuste dos parâmetros do processo de preparação^{30; 33}.

A equação de Flory-Huggins descreve a variação de energia de Gibbs de mistura que ocorre nos sistemas acima:

$$\Delta G \propto RT \left(\frac{\phi_1}{P_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{P_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right) \quad [1]$$

onde ΔG é a variação da energia livre de mistura, ϕ_i e P_i ($i=1,2$) é a razão volumétrica e o grau de polimerização de cada componente, e χ_{12} é o parâmetro relacionado às interações entre os componentes.

Um sistema é miscível ou imiscível dependendo dos valores de entalpia de mistura, que está relacionado ao último termo da equação acima. A energia de Gibbs de mistura aumenta durante a policondensação de componentes inorgânicos³⁴. Assim, a separação de fases pode decorrer deste aumento na energia livre, passando a ser um sistema termodinamicamente instável. Esta separação de fases pode decorrer de processos de nucleação da fase polimérica ou da decomposição espinodal do sistema dependendo da região do diagrama de fases em que se está considerando. O diagrama de separação de fases (temperatura x composição) é mostrado na figura 5 e as estruturas que podem ser obtidas por diferentes

composições dos reagentes são apresentadas na figura 6. A separação é induzida na região instável do diagrama (uma região de temperatura-composição dentro da curva espinodal), onde ocorre o processo chamado decomposição espinodal⁸. Neste caso, uma estrutura do tipo esponja é produzida com um domínio bicontínuo das fases (fig. 6.b e 6.d), que é governado por energia interfacial⁸. Se a separação de fases tem início na região entre as linhas das curvas espinodal e binodal, o mecanismo de nucleação é dominante, formando uma estrutura não-homogênea³⁴. Condições restritas devem ser satisfeitas (como tempo de gelatinização, composição do sistema e temperatura) para serem obtidas as estruturas bicontínuas que geram as porosidades hierárquicas com tamanhos de poros definidos. Se os critérios de obtenção (temperatura-composição) destas estruturas não forem obedecidos, o sistema resulta em famílias de poros segregadas (fig. 6.a) ou pós (fig. 6.c)³⁴.

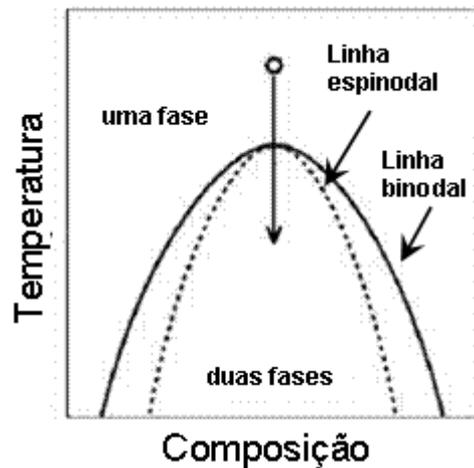


Figura 5. Representação esquemática do diagrama de separação de fases (adaptado⁸).

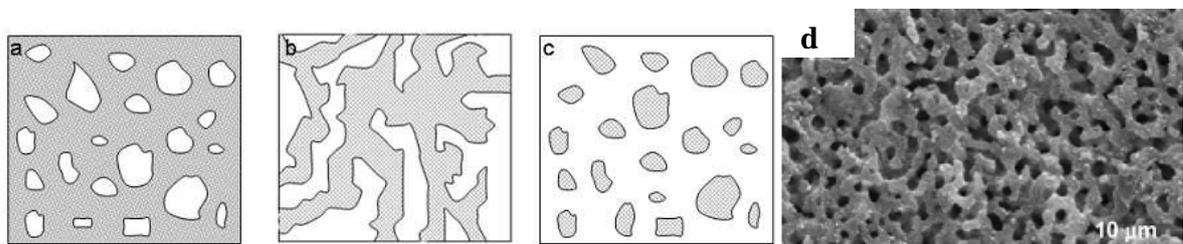


Figura 6. (a-c) Morfologias formadas por variações na composição inicial do sistema³⁴. (d) Cerâmica de TiO_2 formada pelo processo de separação espinodal de fases³³.

1.1.1.2 Moldes duros (“*hard*” templates)

Moldes biológicos e poliméricos, considerados moldes duros, são usados no preparo de materiais porosos hierárquicos. O princípio do uso destes moldes na obtenção de porosidade hierárquica é o mesmo que foi descrito anteriormente para a réplica direta de moldes. Alguns sistemas biológicos possuem sua estrutura naturalmente hierárquica, como no caso de plantas³⁵ e madeiras (fig. 3.a)^{31; 36}. Os polímeros podem ser moldados para atender os requisitos de serem direcionadores da estrutura hierárquica. Comumente são empregados materiais que já possuam poros menores em sua estrutura, como as zeólitas e materiais mesoporosos, e com eles faz-se a impregnação do molde polimérico ou biológico⁶.

Os moldes com esferas (poliméricas ou sílica) também podem ser usados para gerar porosidade hierárquica. Sistemas coloidais com estreita distribuição de tamanho de partículas são o ponto de partida de muitos moldes duros⁶. Para gerar poros menores é necessária a adição de um segundo molde, como agentes direcionadores de estruturas ou usar um molde com vários níveis de porosidade. Associando-se moldes rígidos a um material, por exemplo, constituído de cristais zeolíticos (com microporos) tem-se um sistema macro ou meso-microporoso³⁷.

Moldes de polietileno mesoporoso são empregados para produzir sílica com arquitetura hierárquica³⁸ de poros. O processo é descrito no esquema apresentado na figura 7.a. Polietileno mesoporoso é usado como molde rígido, no interior do qual é introduzido o precursor de sílica disperso em um líquido iônico. A condensação do precursor resulta em uma mesoestrutura bicontínua de sílica dentro dos poros do polietileno. A extração seletiva do molde de polietileno e do líquido iônico leva a formação de uma rede bicontínua de macroporos (~100nm) tendo a sílica como parede dos poros que contém uma rede bicontínua de mesoporos (~10nm). As estruturas formadas por este processo podem ser observadas pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostradas nas figuras 7.b e 7.c^{38; 39}.

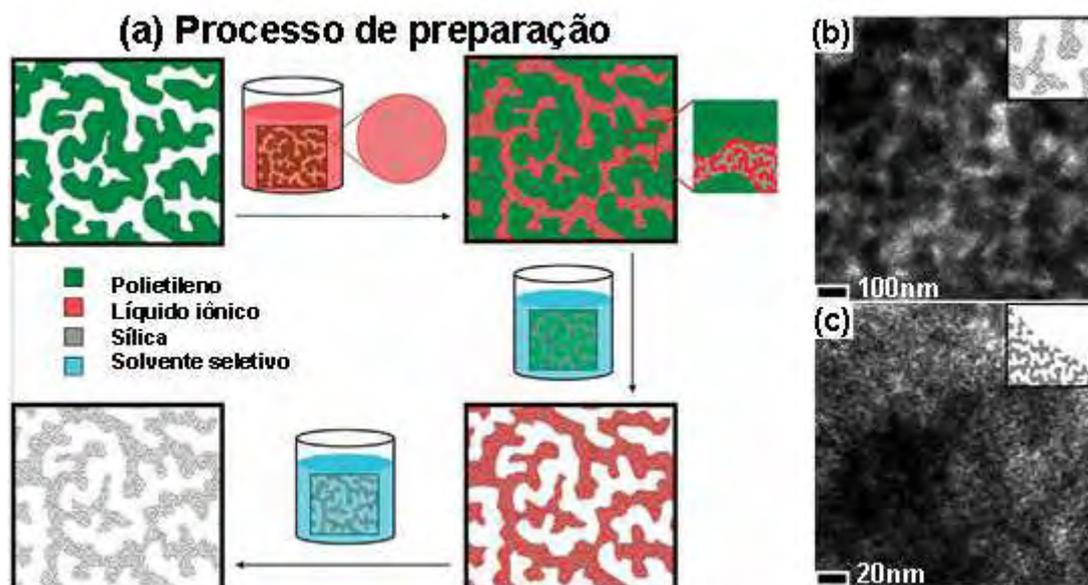


Figura 7. (a) Esquema empregado na síntese de materiais com moldes rígidos de polietileno mesoporoso; (b) e (c) imagens de microscopia eletrônica de transmissão da sílica hierarquicamente estruturada produzida por este método (adaptado ³⁸).

1.1.1.2.1 Associação de moldes duros com moldes moles na obtenção de porosidade hierárquica

A combinação dos moldes rígidos com direcionadores de estruturas (moldes moles) para gerar mesoporos é outra opção para a obtenção da porosidade hierárquica. O copolímero em bloco Pluronic P-123, por exemplo, foi empregado na estruturação dos mesoporos em alumina, com esferas de látex monodispersas para controlar o tamanho dos macroporos ⁴⁰. Misturas de tensoativos entre um copolímero em bloco e um tensoativo iônico permitem a obtenção de distribuição bimodal de mesoporos em sílica com porosidade ordenada ⁴¹. Os moldes rígidos são esferas de látex que produzem os macroporos, com as paredes dos poros texturizadas com os poros formados por micelas dos tensoativos isoladas entre si, onde o copolímero forma poros de 12nm e o tensoativo iônico de 2-3nm ⁴¹.

Monolitos macro-mesoporosos de óxidos inorgânicos foram produzidos pelo uso de espumas de poliestireno como molde duro para os macroporos e copolímeros em bloco como tensoativos para a estruturação dos mesoporos ⁴². Sílica e zircônia macro-mesoporosas foram obtidas com baixas densidades aparentes e distribuição bimodal de tamanho de poros. A sílica apresentou arranjo periódico de mesoporos entre 5 e 10nm originados pelos moldes de tensoativos. As

figuras 8.a e 8.b apresentam as imagens da espuma de poliestireno e a zircônia macro-mesoporosa obtida a partir deste molde. Foi observada uma retração de 20% em relação ao molde duro de poliestireno inicial para a sílica, enquanto que a zircônia apresentou 40% de retração (fig. 8.c-d) ⁴². Há algumas limitações no uso deste processo que podem inviabilizar a obtenção da estrutura porosa necessária à determinada aplicação tais como o tamanho das partículas (esferas) que são os moldes dos macroporos restritos a dimensões coloidais ($\sim 1\mu\text{m}$), a retração durante a secagem, condensação e densificação da estrutura do molde, que pode levar a fratura e pulverização do material ⁶.

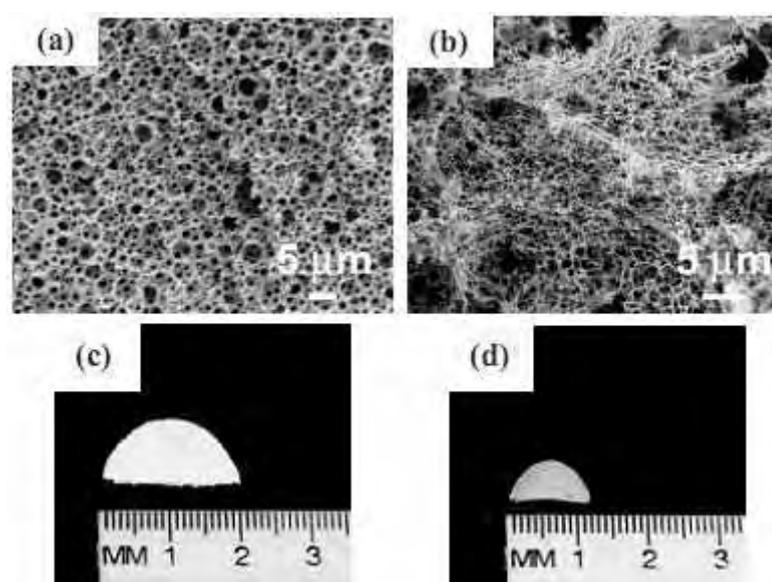


Figura 8. Microscopias eletrônicas de varredura de: (a) molde duro de espuma de poliestireno e (b) zircônia macro-mesoporosa produzida a partir deste molde; (c) imagem do molde duro monolítico e (d) da cerâmica obtida após calcinação ⁴².

1.1.1.3 Moldes moles (“soft” templates)

1.1.1.3.1 Espumas líquidas e emulsões

O emprego de moldes moles baseados em estruturas micelares para limitar o tamanho e morfologia dos poros tem atraído muito interesse. Neste âmbito, emulsões e espumas líquidas são os moldes para os poros empregados na produção de diversos tipos de materiais como metais, polímeros ou cerâmicas ^{43; 44; 45; 46}. A idéia básica é empregar dispersões uniformes de gotas na emulsão ou de gás no líquido como molde em torno do qual o material sólido (precursor inorgânico)

é inserido ⁴⁷. O material sólido pode ser inserido por diversas técnicas, como o processo sol-gel e vários processos envolvendo técnicas de polimerização ⁴⁷. Geralmente, estes materiais porosos são produzidos pela secagem e tratamento térmico da espuma líquida ou emulsão contendo o precursor inorgânico na fase contínua ⁴⁵. Na produção de materiais cerâmicos porosos a gelatinização da fase contínua em torno das gotas de líquido ou das cavidades de gás evita o colapso da estrutura durante o processo de secagem. O processo sol-gel encontra-se presente em uma infinidade de processos de produção de materiais porosos e hierarquicamente estruturados ^{3; 48; 49; 50}. A figura 9 esquematiza um exemplo de preparação que envolve o processo sol-gel associado a moldes de micelas, emulsão e espuma líquida, na produção de materiais com meso e macroporos. O sol aquoso é o precursor que contém o material sólido finamente disperso que irá gerar a fase cerâmica. O emprego de tensoativos em quantidades superiores a concentração micelar crítica (CMC) permite a formação de micelas que podem gerar os micro ou mesoporos quando formadas apenas pelas moléculas de tensoativos, e também estruturas micelares com óleo ou gás em seu interior, que irão gerar os macroporos⁹.

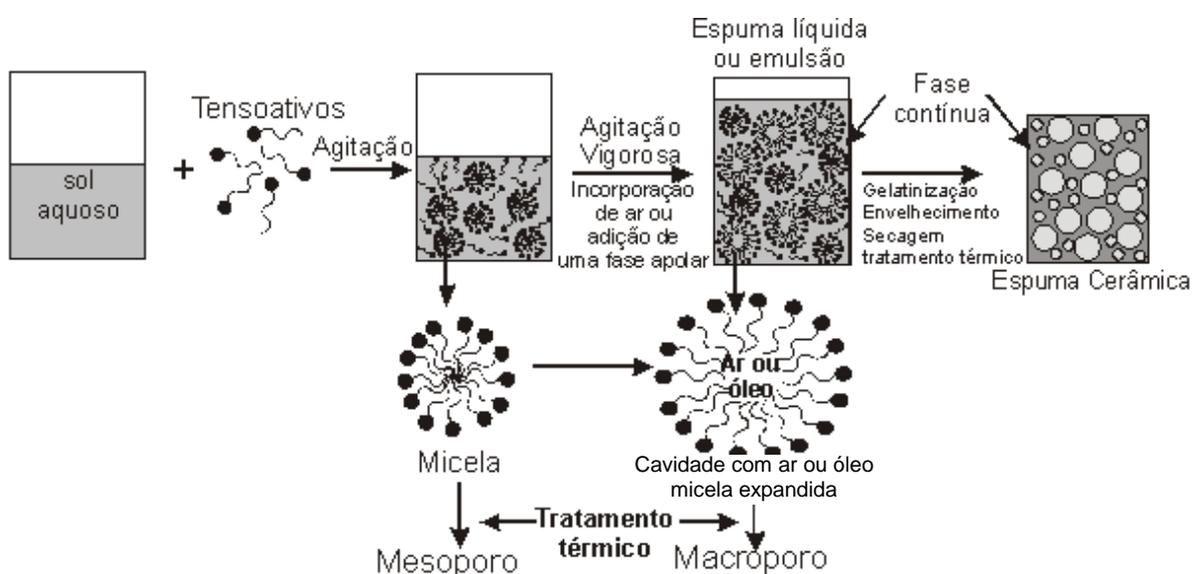


Figura 9. Preparação de espumas cerâmicas com moldes de emulsões e espumas líquidas para a geração de macro-mesoporosidade.

A associação do processo sol-gel com espumas líquidas e emulsões para gerar porosidade em materiais permitiu a obtenção de uma infinidade de estruturas para os poros em diversos tipos de óxidos inorgânicos como podem ser observados

na figura 10³. No caso das espumas líquidas, um gás é borbulhado no sistema enquanto ocorrem os processos de hidrólise e condensação do alcóxido no meio que está sendo aerado. Para evitar processos de drenagem do líquido que contem o material que irá formar a parede dos poros, um método não estático é empregado durante a inserção do gás no meio⁵¹. Para isso, o sol é inserido constantemente no sistema e drenado, ao mesmo tempo em que os processos de hidrólise e condensação estão ocorrendo. Variações nos parâmetros de preparação tais como o fluxo de sol que é inserido no sistema ou do tempo de envelhecimento do sol antes de borbulhar o gás em seu interior provocam alterações na estrutura final do material. A velocidade do fluxo de sol no sistema causa variações da espessura das paredes dos poros (fig. 10.a-b) e maiores tempos de envelhecimento do sol causam a texturização destas paredes (fig. 10.c-d) em cerâmicas de TiO₂ devido a efeitos cooperativos entre o tensoativo e a rede inorgânica⁵².

Com o uso de um molde de emulsão para produção de sílica com porosidade hierárquica, variações no pH do sistema podem causar a formação de diferentes estruturas porosas como observado na figura 10.e-f. Em pHs menores (0,035) a condensação da sílica parece ocorrer na interface óleo-água levando a uma estrutura com esferas ocas empacotadas (fig.10.e), e com o aumento do pH para 0,5 ocorre a completa conversão do material orgânico do precursor em sílica, formando as paredes dos poros bem definidas (fig.10.f)⁵³. Nesses casos observa-se uma grande retração do material induzido por efeitos de sinterização durante o tratamento térmico do material, e fica em torno de 30% para a sílica e 50% para a titânia, que é maior devido ao processo de cristalização⁵².



Figura 10. Micrografias de materiais preparados a partir de moldes de (a-d) espumas líquidas e (e-f) emulsões: (a) e (b) TiO_2 com diferentes fluxos de sol no sistema; (c) e (d) TiO_2 com diferentes tempos de envelhecimento do sol; (e) e (f) sílica preparada com diferentes pHs no sistema emulsivo. (adaptado ^{3; 52; 53})

Espumas cerâmicas de zircônia ^{5; 54}, titânia ²² e alumina ^{9; 11} foram produzidas no grupo de Físico-química de Materiais do Instituto de Química da Unesp empregando o processo descrito na figura 9. Estruturas com porosidades hierárquicas são observadas nas espumas de alumina como mostrado na figura 11. As gotas da fase apolar na emulsão observadas por microscopia óptica geram os poros retratados na microscopia eletrônica de varredura ⁹. Variações na composição da emulsão precursora, tal como a quantidade de fase apolar, permitem o controle sobre a porosidade do material e a obtenção de macroporos que variam de 0,7 a 1,7 μm e mesoporos entre 8 e 9nm referentes ao molde de tensoativo ⁹. O aumento progressivo do volume de poros com a quantidade de fase apolar também é obtido em espumas de zircônia com uma distribuição bimodal de tamanho de poros ⁵. Em espumas de titânia, o aumento na concentração de tensoativo, empregado para estabilizar a interface líquido-líquido na emulsão, faz aumentar o volume de poros em um material com macro e mesoporos ²².

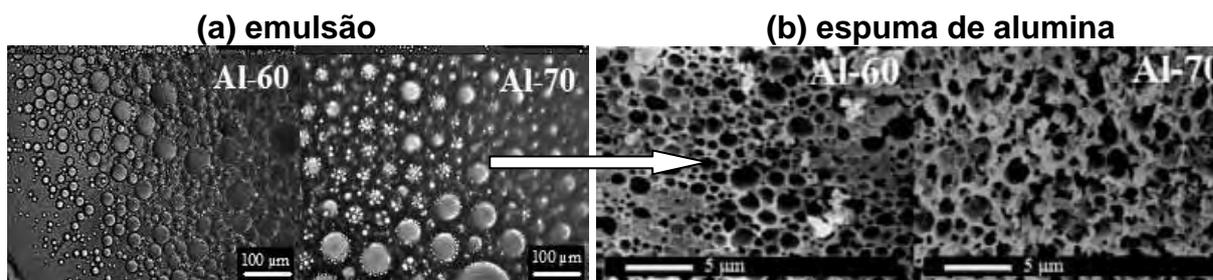


Figura 11. (a) Microscopia óptica das emulsões com 60 e 70% de fase apolar e (b) micrografia de espuma cerâmica de alumina obtida após tratamento térmico das emulsões⁹.

A facilidade de processamento do método, que é feito em temperatura e pressão ambientes, com os poros sendo gerados no meio reacional, e a rápida gelatinização por variação na composição química da suspensão⁵, fazem deste método uma excelente ferramenta para a produção de materiais cerâmicos com porosidade hierárquica^{9; 11; 22}. Este processo foi empregado no presente trabalho na produção das espumas de zircônia sulfatada.

1.1.1.3.2 O uso de tensoativos na produção de materiais porosos

Os tensoativos empregados no preparo de materiais porosos podem ser não-iônicos⁵ ou copolímeros em bloco⁹, catiônicos⁴¹ ou aniônicos^{3; 22}. Diversos estudos têm sido conduzidos em função do tipo de tensoativo que confere maior estabilidade ao sistema úmido que irá gerar a espuma cerâmica com as propriedades estruturais almejadas^{53; 55}. Torna-se importante, então, conhecer as estruturas destas espécies moleculares ou iônicas, seu papel frente à estabilização de interfaces (líquido-líquido, líquido-gás) e à formação de micelas que podem dar lugar aos meso e microporos.

Os tensoativos são moléculas que tendem a exibir solubilidade limitada em água tanto quanto certa afinidade por líquidos não polares. Sua estrutura química típica é em geral definida em função da afinidade por substâncias polares ou apolares, sendo composta de uma “cabeça” polar, que se refere ao grupo hidrofílico, e a parte hidrofóbica que é chamada de “cauda”. O grupo hidrofóbico do tensoativo deve exercer dois papéis essenciais na determinação de suas propriedades: promover propriedades de solubilidade, tal que as moléculas sejam adsorvidas na interface; e alterar favoravelmente a energia das interfaces líquido-gás e líquido-líquido⁵⁶ diminuindo a instabilidade termodinâmica e cinética do sistema.

Adicionando-se água ou outro solvente a um tensoativo cristalino a estrutura torna-se menos ordenada, ocorrendo a formação de cristais líquidos ou “mesofases”⁵⁶. Estes sistemas terão pelo menos uma dimensão altamente ordenada e poderão exibir padrões de difração quando feitos experimentos com difração de raios X^{4; 56}. Três fases cristalinas básicas de cristais líquidos podem ser formadas: lamelar, hexagonal e cúbica. A fase hexagonal é constituída por micelas cilíndricas arranjadas em um empilhamento hexagonal compacto bidimensional. A estrutura cúbica é formada por um empacotamento regular de pequenas micelas esferoidais. A fase lamelar é constituída de camadas de moléculas de tensoativos alternadas com camadas de água, onde a espessura das bicamadas é menor que o dobro da extensão de uma molécula de tensoativo⁴. As condições de formação dessas diferentes estruturas micelares dependem da concentração de tensoativo, da força iônica e da temperatura do sistema. A figura 12 apresenta um diagrama de fases em função da concentração de tensoativos em solução aquosa. Acima da concentração micelar crítica (CMC), há uma auto-organização das moléculas de tensoativo em diferentes agregados, como micelas esféricas ou cilíndricas, bicamadas que mantêm a parte hidrofílica do tensoativo em contato com a água enquanto que a parte hidrofóbica fica em contato dentro do agregado micelar (fig. 12)⁵⁷. Os agregados de tensoativos não se auto-organizam em soluções diluídas, mas com o aumento progressivo da concentração as moléculas organizam-se para formar os cristais líquidos como descrito anteriormente⁵⁷.

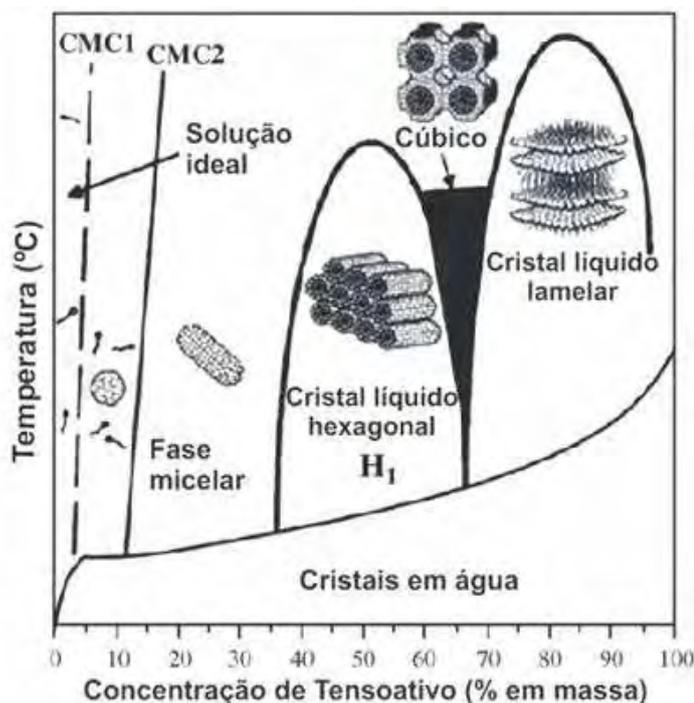


Figura 12. Típico diagrama de fases de tensoativos em água contendo as fases micelar, hexagonal, lamelar, e cúbica (adaptado ⁵⁷).

Os cristais líquidos têm sido explorados como moldes na produção de materiais cerâmicos porosos por terem a habilidade de controlar o ordenamento periódico de poros em escala nanométrica ⁵⁸. O material mais amplamente estudado que é preparado por esta rota é o MCM-41, uma classe de sílica mesoporosa formada pelo arranjo hexagonal compacto de canais cilíndricos ⁵⁸. Zircônias sulfatadas mesoporosas são também produzidas com moldes de cristal líquido ⁵⁹. Neste caso avaliou-se o efeito do co-tensoativo no sistema, que pode ser um álcool de cadeia carbônica de tamanho médio que atua no sentido de diminuir a tensão interfacial para valores abaixo dos limites proporcionados por um tensoativo comum ⁵⁶. O aumento do tamanho da cadeia apolar do co-tensoativo faz aumentar o tamanho de poros, por modificar o formato da micela em função dos diferentes álcoois empregados, e alargar a distribuição de tamanho pelo colapso dos microporos formando poros maiores ⁵⁹.

A habilidade de um tensoativo atuar como agente formador de espuma é dependente de sua eficiência em reduzir a tensão superficial da solução, suas características de difusão, e das propriedades elásticas que ele confere às interfaces. No caso de emulsões, sua preparação envolve a formação de uma grande área interfacial entre as duas fases imiscíveis. O tensoativo deve atuar diminuindo a

energia de Gibbs do sistema bifásico, reduzindo o trabalho requerido para aumentar a área interfacial ⁵⁶. Desta maneira, o tensoativo pode diminuir a taxa de coalescência das gotas por períodos de tempo extremamente longos, porém, estes sistemas não são termodinamicamente estáveis. A estabilidade é governada pelo balanço de forças na superfície ou interface, e na ausência de distúrbios externos, os sistemas podem permanecer cineticamente estáveis indefinidamente ⁴. As microemulsões, por outro lado, apresentam composições termodinamicamente estáveis, com tempo de vida infinito. Estes sistemas normalmente possuem tamanho de gotas inferiores a 100nm, que são maiores que sistemas micelares e menores que as emulsões tradicionais. Por apresentarem tamanhos das gotas da fase dispersa menores que o comprimento de onda da luz visível, as microemulsões são geralmente transparentes enquanto as emulsões são opacas ⁵⁶. Alguns tipos de microemulsões são empregados para produzir materiais porosos como a sílica ⁶⁰ ou com uma estrutura bicontínua de canais interligados como descrito anteriormente ³⁹; ⁶¹.

Na formulação de moldes para geração de poros a partir de tensoativos, Egger *et al.* ⁶² unificou os processos de formação de poros em uma matriz em diferentes estratégias como esquematizado na figura 13. Pode-se separar estas estratégias em 3 categorias: i) moldes tais como moléculas, micelas, microemulsões e colóides para criar os poros; ii) poros formados pela separação de fase controlada durante o crescimento de polímero em seu solvente e posterior remoção do solvente; iii) introdução física de bolhas de gás em uma matriz ou utilização de emulsões, produzindo espumas macroscópicas. O diâmetro médio destes materiais varia como observado na figura 13, de Angstroms a dezenas de microns ⁶².

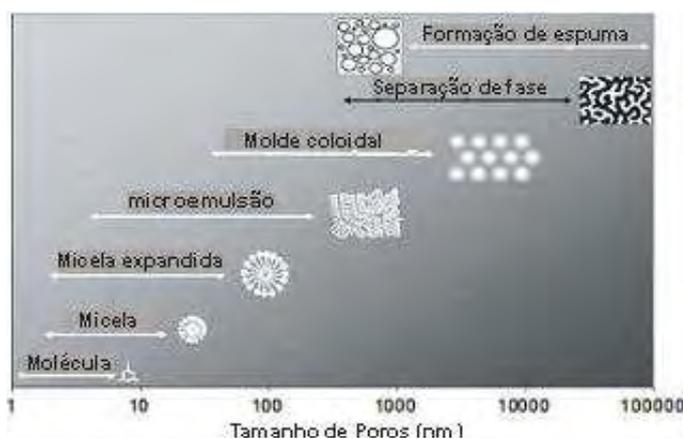


Figura 13. Representação esquemática de várias estratégias usadas para produzir poros em uma matriz (adaptado ⁶²).

O tipo de tensoativo empregado pode definir os caminhos para a obtenção das estruturas porosas. Isto pode desencadear, por exemplo, o efeito hierárquico na estrutura dos poros. Analisando o tipo de tensoativo em materiais porosos de TiO_2 , Carn et al.⁵² observou que, em escala macroscópica, a textura das paredes dos poros em amostras preparadas com o tensoativo aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS) são muito diferentes das presentes na amostras preparadas com o catiônico brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB). Em um mesmo tempo de envelhecimento do gel as amostras com SDS apresentaram uma textura fibrosa das paredes dos poros devido ao crescimento da rede inorgânica por todo o material, enquanto naqueles preparados com TTAB houve apenas um aumento no tamanho de partículas inorgânica, sem qualquer melhoria na texturização das paredes dos poros (figura 14)⁵². Esta diferença pode ter origem nos efeitos cooperativos com o molde de SDS que direciona o crescimento da rede inorgânica na forma de fibras⁵².

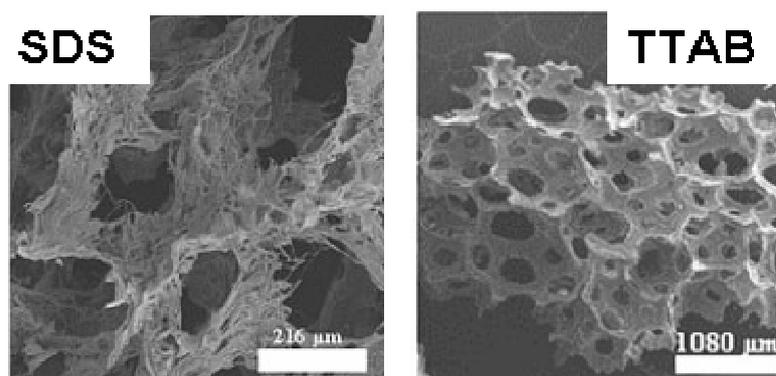


Figura 14. Micrografias de cerâmicas de TiO_2 preparadas com diferentes tensoativos: efeito na texturização da parede dos poros (adaptado⁵²).

Outra maneira de se obter microporos em um material cerâmico é empregar o uso de copolímeros em blocos como tensoativos, do tipo poli(óxido de etileno) poli(óxido de propileno) poli(óxido de etileno) ou $(\text{POE})_m(\text{POP})_n(\text{POE})_m$. Como ilustrado na figura 15.a a parte hidrofílica da cadeia constituída pelo POE pode contribuir na formação dos microporos por estar em contato com o meio que irá gerar a parede dos poros. Também foi relatado que a maior parte da microporosidade observada em sílica mesoporosa está relacionada ao molde da fase liotrófica do copolímero em bloco, que é a parte hidrofílica da cadeia (POE), embebida na matriz de sílica. Esta incrustação na parede dos mesoporos resulta em

cavidades (microporos) após a remoção do molde por tratamento térmico (fig. 15.b)

63

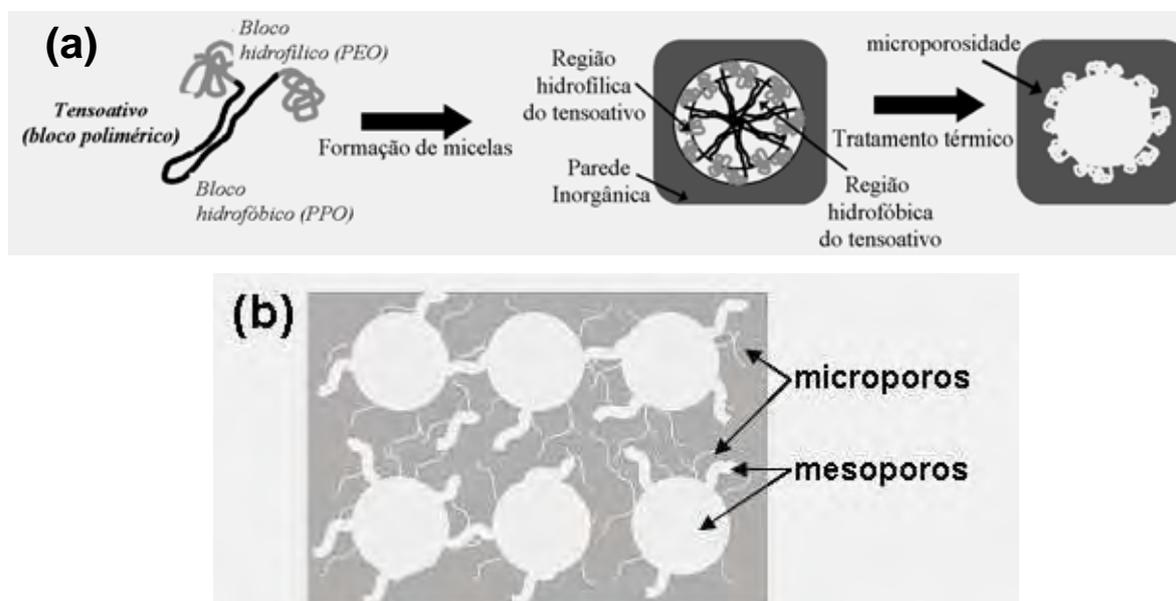


Figura 15. (a) Esquema da formação de poros com distribuição hierárquica de tamanho utilizando tensoativos poliméricos; (b) Formação de micro/mesoporos em espumas de sílica empregando copolímeros em bloco (adaptado ⁶³).

Outra alternativa na produção de materiais porosos é o emprego de misturas de tensoativos não-iônicos com iônicos. A mistura possibilita a obtenção de propriedades de superfície significativamente melhores em relação ao uso de um único tensoativo ⁵⁶. O uso de copolímeros em bloco em uma mistura com tensoativos iônicos de cadeia apolar curta viabiliza a formação de estruturas porosas diversas de acordo com os tipos e concentrações de tensoativos empregados. A mistura pode promover maior redução da tensão superficial, e também maior elasticidade e viscosidade da interface ⁴.

Na figura 16 podem ser observadas algumas estruturas formadas por estas misturas em meio aquoso ⁶⁴. Em concentrações acima da CMC, três situações podem ser previstas para a mistura em função da concentração: Fase 1A – micelas individuais dos respectivos tensoativos; 1B – compostos micelares; 1C – micelas dissociadas em consequência de interações com os tensoativos. Em altas concentrações, a auto-organização dos compostos micelares pode formar uma fase liotrófica de compostos micelares (fase 2F), levando a um sistema mesoporoso

monomodal, ou ocorrer a separação (2E ou 2G). A mistura de micelas individuais pode separar fases da mistura (2E), resultando em grandes domínios espacialmente separados. Para a formação de mesoporosidade hierárquica, os dois tipos de micelas devem se auto-organizar em uma fase do tipo “liga” (2D), com o tensoativo pequeno ocupando os sítios intersticiais da mesoestrutura do copolímero em bloco ⁶⁴.

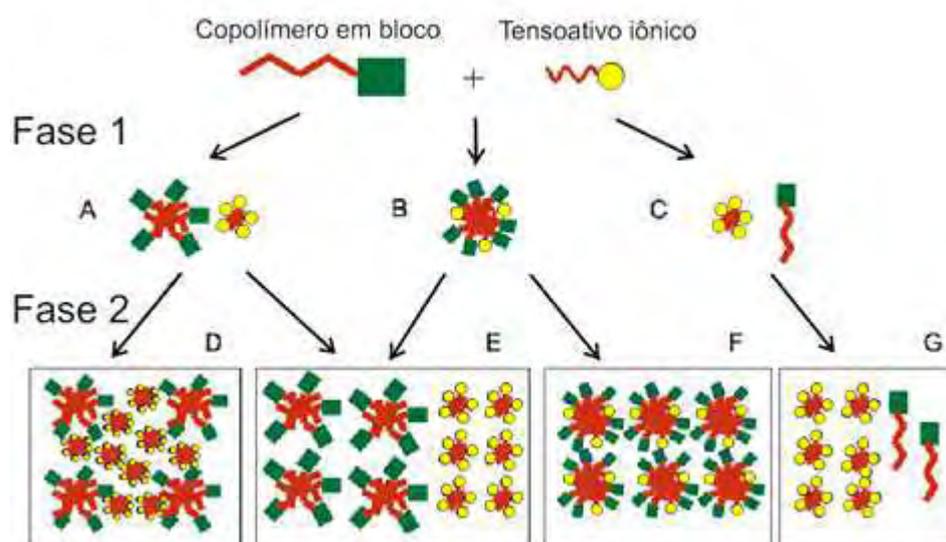


Figura 16. Estruturas formadas por misturas de tensoativos não iônico e iônico em meio aquoso ⁶⁴.

A variedade de formas em que moldes de tensoativos podem ser aplicados na preparação de materiais cerâmicos porosos é muito abrangente. A grande maioria dos processos emprega tensoativos em pelo menos uma fase do preparo destes materiais, seja na obtenção de micro e mesoporos ou macroporos com a adição de um componente adicional como no caso de emulsões e espumas líquidas. Assim, nesta tese procurou-se associar o processo sol-gel a estes moldes de tensoativos com espumas líquidas e emulsões e também com a mistura de tensoativos no preparo de espumas cerâmicas com estrutura hierárquica de tamanho de poros. Pretende-se aplicar o material produzido neste estudo em catálise heterogênea, que será o próximo tópico a ser abordado.

1.1.1.3.3 Emulsões e espumas líquidas estabilizadas por partículas

Partículas coloidais são usadas para estabilizar a interface ar-líquido e líquido-líquido em espumas líquidas e emulsões que podem ser usadas como moldes de materiais porosos^{45; 65}. A presença destas partículas nas interfaces favorece a estabilização de emulsões e espumas pela inibição tanto da coalescência como da maturação de Ostwald das bolhas e gotas⁵⁶. Estas partículas possuem elevada energia de adsorção na interface, o que favorece em certos casos a estabilidade cinética de emulsões, diferindo das moléculas de tensoativos que estão geralmente em equilíbrio dinâmico entre a interface água-óleo e o interior da fase contínua^{66; 67}.

Análogo ao balanço hidrofílico-hidrofóbico nos tensoativos que rege a obtenção de sistemas de óleo em água (O/A) ou de água em óleo (A/O), o ângulo de contato formado entre a partícula e a fase aquosa na interface entre as fases determina o tipo de sistema que será formado⁶⁷. Quando partículas esféricas estão na interface, o ângulo de contato θ_{OA} que elas formam com a água é um parâmetro determinante na formação de emulsões de O/A ou de A/O como pode ser observado na figura 17^{66; 67}. Partículas hidrofílicas, como por exemplo, óxidos metálicos, possuem ângulo de contato com fase aquosa $\theta_{OA} < 90^\circ$, sendo que a maior parte da partícula encontra-se parcialmente submersa na água. Partículas hidrofóbicas, por exemplo, polímeros e sílica com a superfície tratada, possuem $\theta_{OA} > 90^\circ$, e a maior parte da partícula fica submersa na fase óleo. A monocamada de partículas irá curvar-se, da mesma maneira que as moléculas de tensoativo, fazendo com que a maior área de superfície das partículas permaneça no lado externo, formando emulsões de O/A quando $\theta_{OA} < 90^\circ$ e de A/O quando $\theta_{OA} > 90^\circ$ (fig.17.b)⁶⁶. A estabilização de espumas líquidas ocorre em ângulos de contato intermediários, geralmente entre 43 e 90°, que ocorre quando as partículas possuem certa afinidade por ambas as fases fluidas⁶⁸. A secagem e tratamento térmico destes moldes contendo uma fase cerâmica levam a formação de sólidos porosos com as características estruturais dos moldes⁶⁶.

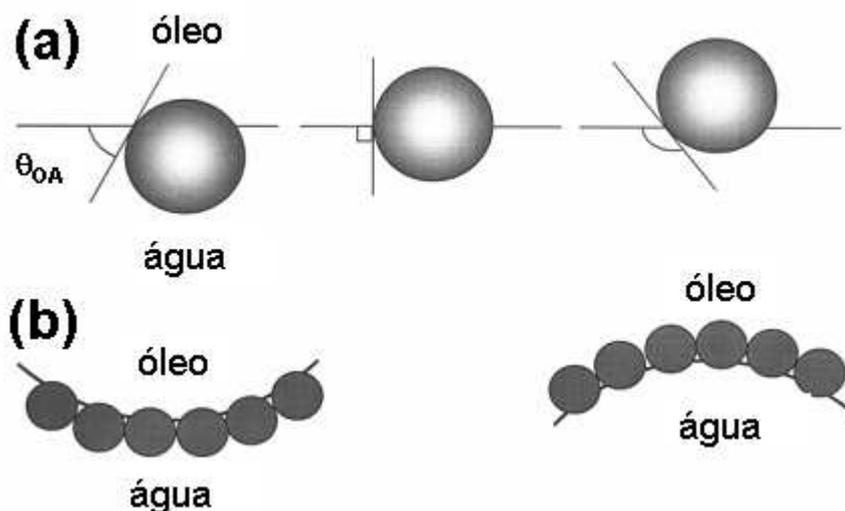


Figura 17. (a) Partícula esférica em uma interface plana de óleo em água para um ângulo de contato menor que 90° (esquerda), igual a 90° (centro) e maior que 90° (direita). (b) Posição das partículas na interface curva formando as correspondentes emulsões de óleo em água para $\theta < 90^\circ$ e de água em óleo para $\theta > 90^\circ$ (adaptado ⁶⁶).

A figura 18 apresenta dois exemplos de materiais preparados por moldes de espuma líquida (fig. 18.a-b) e de emulsão (fig. 18.c-d) estabilizadas por partículas. Espumas líquidas foram estabilizadas por partículas de polietileno (PE), contendo partículas dispersas de alumina na fase contínua, muito menores que as de PE ⁶⁸. As partículas de alumina infiltraram-se entre as partículas maiores de polietileno, preenchendo os espaços entre e em torno destas partículas maiores (fig. 18.a). Após a sinterização do molde de espuma líquida a 1600°C , foram obtidas cerâmicas com grandes poros ($\sim 100\mu\text{m}$) interconectados por poros menores ($\sim 10\mu\text{m}$) como mostrado na figura 18.b. Cerâmicas macroporosas de alumina, sílica e de óxido de ferro foram produzidas empregando moldes de emulsões estabilizadas por partículas modificadas por moléculas anfifílicas de cadeia curta ⁶⁹. A figura 18. c-d apresenta o molde de emulsão e a cerâmica porosa de óxido de ferro obtida neste estudo. Os poros formados pelo molde apresentaram tamanhos em torno de 19 e $34\mu\text{m}$, com poros menores nas paredes dos poros maiores (fig. 18.d) ⁶⁹. Este método, porém, fica limitado à produção de macroporos interconectados devido ao tamanho das partículas que estabilizam a interface. A geração dos meso ou microporos fica dependente da associação com outros moldes ou materiais cuja estrutura já apresenta estes poros.

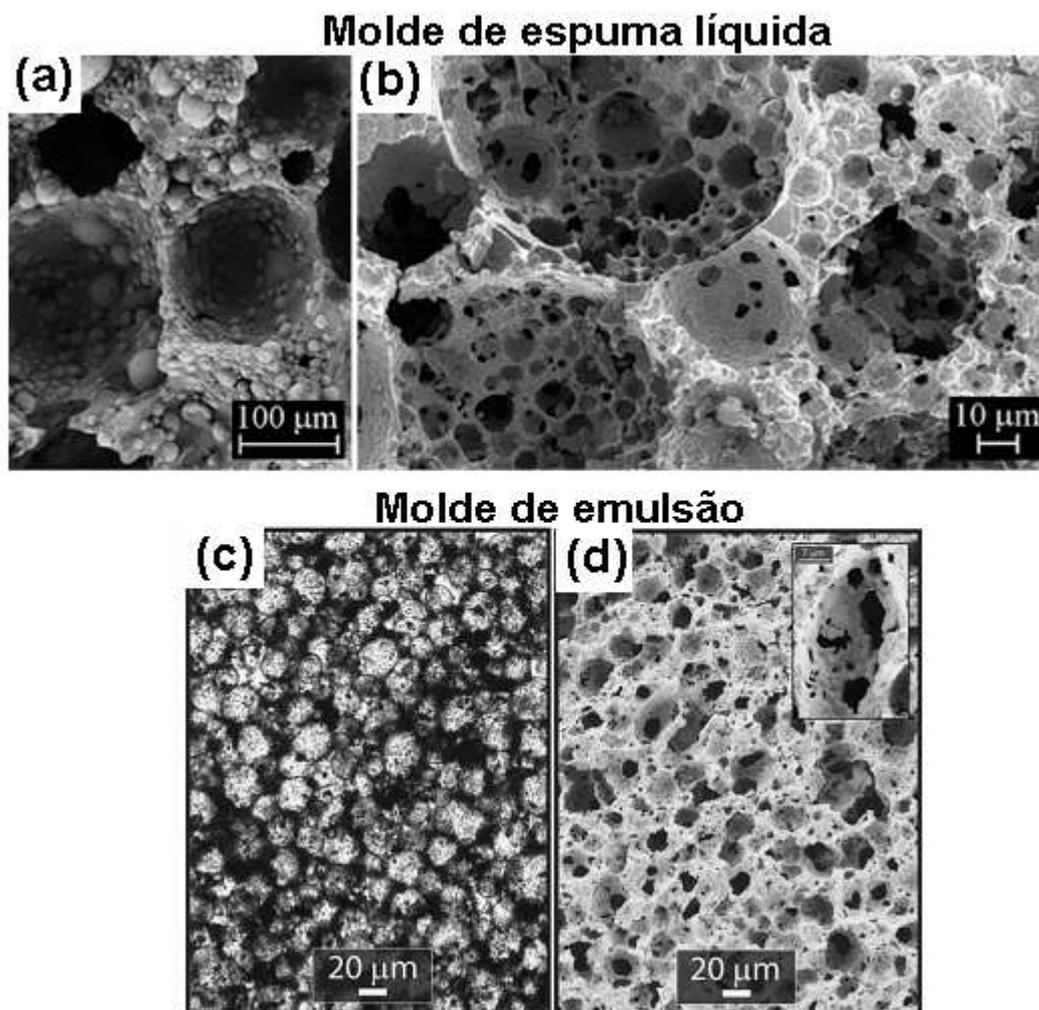


Figura 18. Micrografias de cerâmicas porosas preparadas por moldes de espuma líquida (a-b) e emulsão (c-d) estabilizadas por partículas: (a) molde seco de espuma líquida estabilizada por poliestireno e (b) espuma de alumina após sinterização do molde; (c) emulsão de água em óleo estabilizada por partículas de óxido de ferro modificadas com moléculas anfifílicas curtas e (d) cerâmica de óxido de ferro obtida após sinterização (adaptados ^{68; 69}).

1.2 Emprego de materiais porosos em catálise heterogênea.

A catálise heterogênea é especialmente relevante por ser empregada em grande parte dos processos catalíticos que ocorrem atualmente na indústria. A presença de um catalisador proporciona um caminho reacional energeticamente mais favorável, normalmente causado pela diminuição da energia de ativação e consequente aumento da velocidade de reação ⁷⁰. Na catálise heterogênea o catalisador encontra-se em uma fase diferente dos reagentes, e a reação química

ocorre na interface entre as fases. Diferentes combinações de fases são possíveis, porém normalmente o catalisador é um sólido e os reagentes e produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas^{70; 71}. Além de propriedades porosas, as características desejadas em um catalisador são: elevada atividade (número de moléculas que reagem por tempo por centro ativo), estabilidade ao longo do tempo, baixa lixiviação dos componentes ativos, e principalmente a seletividade, que direciona a conversão do reagente na reação⁷¹.

A seletividade é de fundamental importância na indústria devido à possibilidade de ocorrência de reações secundárias em um mesmo processo. A seletividade pode ser avaliada pela comparação das velocidades relativas de duas ou mais reações simultâneas, e pode ser representada por⁷⁰:

$$s = \frac{\text{velocidade de formação do produto desejado}}{\sum \text{velocidades de formação dos produtos secundários}} \quad [2]$$

A seletividade também pode ser avaliada em termos de rendimento relativo:

$$s' = \frac{\text{velocidade de formação do produto desejado}}{\text{velocidade de conversão do reagente}} \quad [3]$$

Fatores de natureza eletrônica e geométrica influenciam na seletividade do catalisador. No caso de fatores eletrônicos, se a força de ligação da adsorção química for muito fraca não há adsorção e se muito forte a dessorção é lenta (Princípio de Sabatier), e assim há uma força de ligação ótima entre reagentes/produtos e o catalisador. Para os fatores geométricos, três eventos podem ocorrer: i) a reação exige um número mínimo de centros de coordenação por átomo na superfície, quando os centros ativos são átomos isolados; ii) se o centro ativo é um conjunto de vários átomos superficiais adjacentes a reação necessita de um tamanho mínimo deste conjunto; iii) o centro ativo poderá ter que satisfazer determinadas condições estereoquímicas para que a reação seja estereoespecífica ou seletiva à forma, ou seja, possa produzir um determinado isômero dentre outros⁷⁰. Tomando como exemplo o caso da produção de acroleína a partir da desidratação do glicerol empregando zircônia sulfatada como catalisador, verificam-se problemas relacionados à formação de co-produtos e a existência de limitações

de transferência de massa devido à superfície altamente hidrofílica da zircônia reter água presente no meio reacional e formar uma camada de água condensada sobre os sítios ativos contribuindo para a baixa seletividade a acroleína ⁷².

Alguns produtos específicos provenientes de um reagente preciso podem ser preparados em reações de múltiplas etapas, produzindo uma série de intermediários. Cada etapa necessita de um catalisador definido com porosidade e funcionalidade específicas para que a seletividade ao produto seja alcançada. Reações deste tipo poderiam ser realizadas em um reator sem o uso de processos de separação com um simples catalisador contendo multiporosidades e multifuncionalidades, onde uma série de reações poderia ser sucessivamente realizada em cascata ²³. Assim, surge a possibilidade de aplicar materiais com estrutura hierárquica de poros para satisfazer as necessidades destas reações, além facilitar os processos catalíticos envolvidos em reações menos complexas. O sistema poroso integrado em múltiplas escalas em um mesmo corpo tem vantagens sobre um sistema monomodal de poros em termos de eficiência de difusão, acessibilidade aos sítios ativos e grande volume de poros ²³.

A presença de poros no catalisador sólido confere maior área de superfície, com maior quantidade de sítios disponíveis, e facilita a difusão de reagentes e produtos no meio reacional. A taxa de formação dos produtos está diretamente relacionada à área de superfície, sendo que quanto maior esta taxa, maior é a quantidade de reagente convertido em produtos por tempo por massa de catalisador ⁷¹. As etapas da reação catalítica que ocorrem em sítios ativos de um catalisador poroso são representadas na figura 19. Os reagentes da fase fluida são transportados até a superfície do catalisador e para o interior dos poros onde se adsorvem aos sítios ativos. A reação ocorre nestes sítios na superfície do catalisador, e os produtos adsorvidos são liberados. Pelo menos um dos reagentes deve ser ligado por um determinado período de tempo à superfície do catalisador sólido para que ocorra o processo catalítico ⁷¹. Se duas espécies são ligadas à superfície, uma reorganização atômica ocorre na camada adsorvida resultante. Com uma única espécie ligada no sítio ativo, ela é convertida ao produto e outras espécies colidem com ela sofrendo o processo catalítico ⁷¹. Esses produtos são, então, transportados do interior dos poros até a superfície externa do catalisador e para a fase fluida. Se os reagentes e produtos difundem-se pelos poros em uma velocidade muito elevada comparada à velocidade da reação, então não há

limitações difusionais internas, pois a superfície interna do catalisador é tão acessível quanto à externa ⁷⁰. Catalisadores muito ativos com pequenos diâmetros de poros e grãos grandes têm velocidades de difusão interna reduzidas. Há, assim, limitações difusionais internas, que são acentuadas em temperaturas elevadas devido à energia de ativação de difusão interna ser inferior à da reação química ⁷⁰.

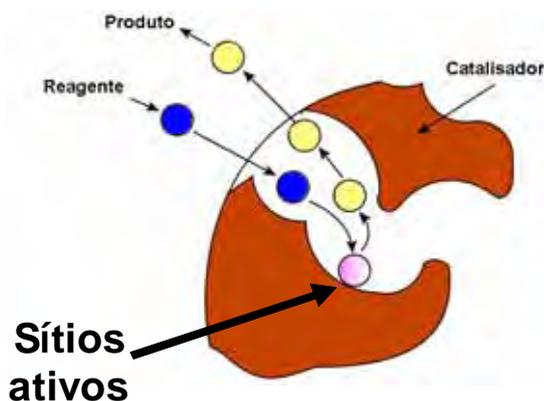


Figura 19. Esquema da ação de um catalisador sólido poroso.

Alguns mecanismos de desativação podem ocorrer e limitar a vida útil do catalisador ⁷⁰. A diminuição da atividade de um catalisador durante um processo catalítico pode ocorrer por várias razões: os sítios ativos podem ser envenenados por adsorção de impurezas; bloqueio dos poros por resíduos de material não reativo obstruindo o acesso ao interior da estrutura porosa; ou mesmo a perda de área de superfície por processos de sinterização quando ocorre o crescimento de cristais e aglomeração ^{70; 71}. Reações envolvendo o glicerol sofrem um extensivo fenômeno de desativação devido à formação de vários compostos pesados como co-produtos, acumulando coque nos sítios ativos ⁷². Em reações com glicerol empregando a zircônia sulfatada, o sulfato pode sofrer auto-redução a grupos sulfurosos e a lixiviação do enxofre do catalisador pela hidrólise de grupos sulfato contribuem também para a desativação ⁷³.

Existem diversos tipos de catalisadores heterogêneos que podem ser classificados em condutores, semicondutores ou isolantes de acordo com a mobilidade de seus elétrons. Os condutores são os metais, sendo particularmente importantes em catálise os metais de transição. Os óxidos metálicos não-estequiométricos e sulfetos são semicondutores em temperaturas elevadas, e os estequiométricos são isolantes e funcionam como ácidos ou bases ⁷⁰. Combinações

e composições específicas são encontradas: metais podem ser dispersos em um suporte de carbono ou óxido inerte; aluminossilicatos cristalinos microporosos (zeólitas) com sítios ácidos de Brønsted localizados nas paredes internas e cavidades intra-partículas; íons de metais de transição embebidos em um suporte de óxido ativo; grafite desintercalada finamente dividida suportada com metais cristalinos ativos; metais suportados em sulfetos de um outro metal, que por sua vez, podem estar em contato com um óxido de elevada área de um outro metal ⁷¹.

A atividade catalítica em óxidos metálicos envolve o oxigênio atômico da rede cristalina. Os ânions O^{2-} da superfície têm ligações mais fracas com a subcamada e durante a reação podem incorporar-se na molécula reagente ⁷⁴. Os óxidos iônicos são do tipo M^+ (cátions) e O^{2-} (ânions) e para criar uma superfície iônica, a ligação M-O deve romper-se, gerando cargas não compensadas. Quando há mais cargas positivas (aceita elétrons), têm-se sítios tipo Lewis e, se tiver excesso de carga negativa, apresenta os sítios tipo Brønsted. A atividade, então, depende do grau de extensão de formação dos íons insaturados sobre a superfície. Vacâncias de oxigênio na rede cristalina são defeitos que expõem os cátions, apresentando altas insaturações coordenativas, resultando em forte adsorção das moléculas ⁷⁴. Na sequência serão abordados os catalisadores sólidos (óxidos) com propriedades ácidas, que é o foco deste estudo.

1.2.1 Sólidos ácidos em catálise heterogênea

Catalisadores sólidos ácidos são requeridos para inúmeras reações. A atividade destes materiais depende da força ácida dos sítios e esta força é comparável ao pK de soluções clássicas ⁷⁴. Busca-se substituir os ácidos minerais empregados como catalisadores por sólidos ácidos quando a reação é em fase líquida. Esta substituição visa alguns benefícios como a não utilização de substâncias corrosivas e a fácil separação de reagentes e produtos da reação ⁷⁵. Nas reações em fase gasosa, catalisadores sólidos podem ser facilmente regenerados em alguns casos e reutilizados diversas vezes, sendo econômica e ambientalmente mais viáveis. Diversas pesquisas têm sido conduzidas para a obtenção destes sólidos com a intenção de minimizar custos de produção e problemas ambientais, como por exemplo, no caso de reações de esterificação na

produção do biodiesel, e mesmo para facilitar os processos de uso e reuso dos catalisadores ⁷⁶.

Reações de esterificação e transesterificação são catalisadas por sólidos ácidos como reagentes em fase líquida e são empregadas na síntese de biodiesel, polímeros, intermediários para a indústria farmacêutica, resinas, tintas, etc ^{77; 78}. A atividade catalítica dos sólidos depende do tamanho da cadeia polar do álcool empregado nas reações de esterificação ⁷⁸ e da quantidade e força dos sítios ácidos do catalisador ^{76; 77}. Algumas reações requerem acidez elevada, com sítios ácidos de Lewis fortes, como em reações de acilação ^{13; 59; 75} e alquilação ⁷⁹. Estas reações podem ser catalisadas por sólidos ácidos substituindo os ácidos inorgânicos comumente utilizados em reações de Friedel-Craft ⁵⁹.

Um co-produto da produção do biodiesel, o glicerol encontra aplicações em diversos setores da indústria. A desidratação do glicerol para a produção de acroleína, que é um intermediário para a síntese do ácido acrílico, também requer propriedades extremamente ácidas por necessitar de uma dupla desidratação intramolecular ⁷². Outras reações de desidratação conferem uma ampla aplicabilidade a estes sólidos ácidos. A desidratação de álcoois é importante na obtenção de compostos que substituem derivados do petróleo, como no caso do etileno e do propileno, formados pela desidratação do etanol e propanol, respectivamente ^{80; 81; 82; 83}, que são empregados na preparação de polietileno, polipropileno e outros derivados.

1.2.2 Zircônia sulfatada como catalisador ácido

Diversos sólidos possuem propriedades ácidas, como a alumina, a titânia, a zircônia e as zeólitas ^{12; 83; 84}. A zircônia sulfatada possui elevada acidez pela existência de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em sua estrutura ^{13; 85} e tem sido objeto de diversos estudos devido à sua atividade catalítica em baixas temperaturas, seletividade, estabilidade térmica e por poder ser regenerada após os processos catalíticos ^{13; 77}. A presença de grupos sulfato na superfície da zircônia enaltece a acidez do sólido, pois o grupo S=O aumenta a força dos sítios de Lewis no Zr^{4+} por efeitos indutivos ⁸⁶, ou mesmo pela presença de sítios de Lewis no átomo de enxofre ⁸⁷. Os sítios ácidos de Brønsted são atribuídos a presença de íons bissulfato ⁸⁶ ou a interação de moléculas de água com os sulfatos da superfície ⁸⁸. As figuras 20.a e

20.b ilustram a formação dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted propostos por Arata ⁸⁸ e Clearfield ⁸⁶, respectivamente. A presença dos grupos sulfato na superfície das partículas pode levar à formação metaestável da fase tetragonal da zircônia que é termodinamicamente estável somente em temperaturas superiores a 1100°C ^{89; 90}. Esta fase tetragonal metaestável é cataliticamente mais ativa que a monoclinica, devido à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura ^{89; 91}.

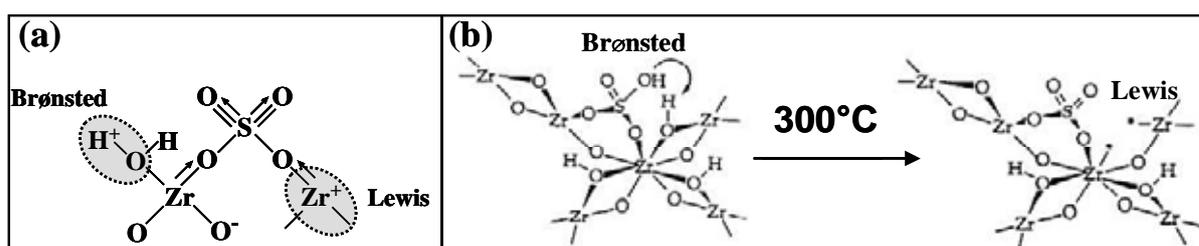


Figura 20. (a) Modelo proposto por Arata ⁸⁸ e (b) por Clearfield ⁸⁶ para a formação de sítios ácidos de Lewis e Brønsted na superfície da zircônia sulfatada.

Desta maneira, a presença dos grupos sulfato na superfície dos nanocristais do catalisador de zircônia é de extrema importância, e a maneira que estes grupos são introduzidos no material pode ser a chave para a obtenção das propriedades catalíticas almejadas. Os processos de sulfatação da zircônia baseiam-se na reação de um precipitado de hidróxido de zircônio com, por exemplo, soluções de ácido sulfúrico ^{89; 91; 92} ou de sais de sulfato de amônio ^{75; 93}. Esses processos geram sulfatos adsorvidos na superfície do óxido de zircônio, e estão diretamente vinculados a ligação efetiva entre eles. O uso de suspensões coloidais preparadas pela reação de uma solução de um sal de zircônio com solução de ácido sulfúrico permite que sejam obtidas espécies de enxofre (sulfatos) no material como um todo, ou seja, no interior e na superfície da zircônia ⁹⁴. Com isso, a criação de uma área superficial elevada favorece a exposição destes sítios com sulfato, e desta maneira, aumenta os sítios ácidos disponíveis para catalisar as reações.

O Grupo de Físico-Química de Materiais do IQ-UNESP vem desenvolvendo rotas sol-gel de preparação de zircônia sulfatada com composição e estrutura análoga aos oligômeros do sulfato básico de zircônio ($Zr_{18}O_4(OH)_{38,8}(SO_4)_{12,6} \cdot 33H_2O$) ⁹⁵. Esta espécie polinuclear formada por um núcleo oxo-hidroxo contém em sua periferia grupos sulfatos mono, bi e tridentados que desempenham papel de formador, modificador e limitador da rede do gel, respectivamente ⁹⁶. A figura 21

apresenta um modelo para o crescimento das partículas do sulfato básico de zircônio em uma (1-D) e em duas dimensões (2-D). Com a secagem desses géis forma-se um arranjo bidimensional que dá origem ao material que constitui a parede dos poros. Estas estruturas parecem estar mais relacionadas ao modelo (figura 19.b) proposto por Clearfield ⁸⁶, que ao de Arata ⁸⁸. Neste modelo as espécies com enxofre são íons bissulfato, que podem deslocar uma ponte Zr–OH–Zr durante a quimissorção na superfície da zircônia hidratada. Com o aquecimento a 300°C, os íons bissulfato podem reagir com um grupo hidroxila adjacente, ou dois grupos hidroxila adjacentes podem reagir entre si, liberando água e mantendo os íons bissulfato intactos (fig. 19.b). Assim, há a formação de sítios ácidos de Lewis no primeiro caso e de Brønsted no segundo ⁸⁶.

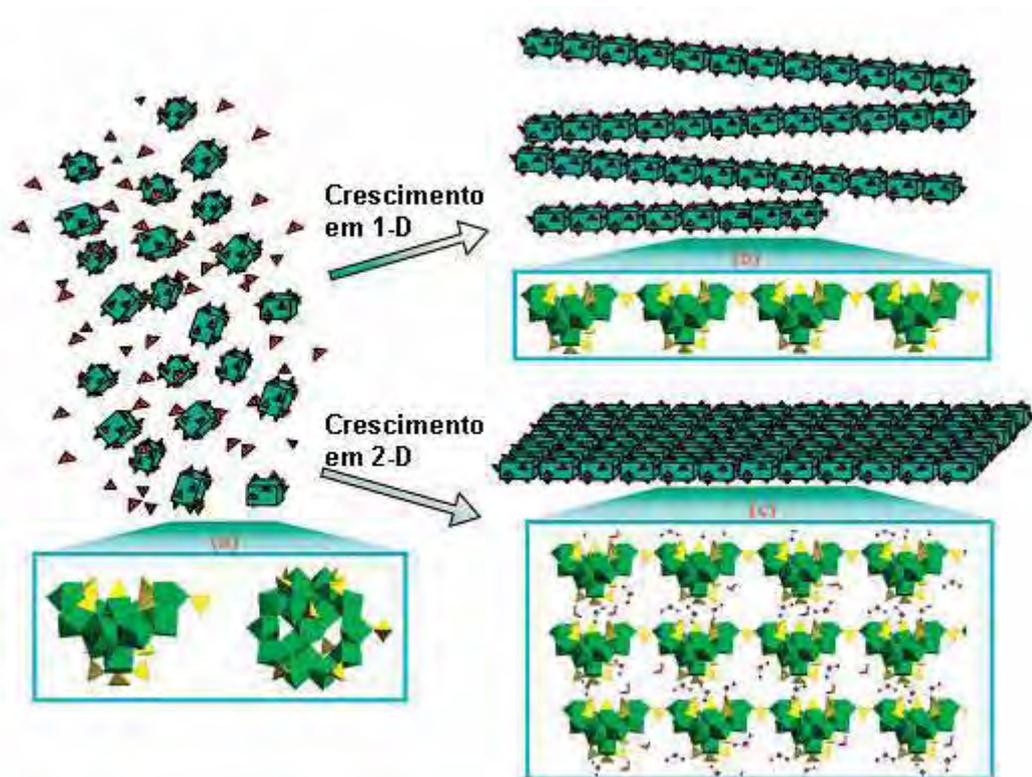


Figura 21. Esquema de crescimento linear e planar no sulfato básico de zircônio: (a) duas projeções dos blocos do sulfato básico de zircônio; (b) cadeia linear formada pelos sulfatos em ponte, e (c) crescimento de estruturas bidimensionais pela formação de ligações de hidrogênio entre os íons sulfato na superfície e as moléculas de água do meio ⁹⁶.

Estas suspensões coloidais de zircônia sulfatada são susceptíveis a gelatinização induzida por mudanças na temperatura e na quantidade de sulfato no meio ¹⁰. A gelatinização do sistema favorece a consolidação da estrutura do sólido pela formação da rede tridimensional do gel, permitindo a preparação de corpos cerâmicos monolíticos a partir da secagem convencional ⁹⁷. Assim, nesta tese parte-se da hipótese que o emprego das suspensões de zircônia sulfatada permitirá a obtenção de materiais contendo os grupos sulfato, que irão promover o realce da acidez do sólido e também favorecer a produção de xerogéis cerâmicos que devem manter em sua estrutura porosa a memória do gel precursor, permitindo assim modular a textura porosa do catalisador.

Há um considerável volume de dados na literatura que apresentam diversas reações em que a zircônia sulfatada é empregada como catalisador ácido, sendo ele poroso ou não. Porém, observa-se que há grande dificuldade em controlar as propriedades determinantes da atividade catalítica. Muitas reações apresentam baixa conversão ⁹⁰, e a seletividade ao produto desejado nem sempre é satisfatória ^{72; 75}. No presente trabalho de tese foi desenvolvido um material poroso de zircônia sulfatada empregando um método distinto dos utilizados na literatura para o preparo de zircônias sulfatadas, isto é, o uso de suspensões coloidais com propriedades físico-químicas já conhecidas ^{10; 94; 96}. Com isso, buscou-se conjugar a transformação sol-gel com moldes moles para a geração de poros, e procurou-se correlacionar as propriedades da estrutura porosa com a atividade catalítica na reação de desidratação do etanol.

Capítulo 2

Materiais, Procedimentos Experimentais e Métodos

2. Procedimento Experimental

2.1 Preparo das suspensões coloidais

As suspensões coloidais de sulfato básico de zircônio modificadas foram preparadas de acordo com a rota proposta por Chiavacci *et al.*¹⁰. A preparação consistiu na adição lenta de uma solução $1,5 \text{ molL}^{-1}$ de oxiclreto de zircônio (Sigma-Aldrich, 98,0%) em uma solução $1,5 \text{ molL}^{-1}$ de ácido sulfúrico (Mallinckrodt, 96,1%) a 80°C até atingir a proporção $\text{ZrOCl}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ de 15:1. Nesta proporção há a formação de sóis termoestáveis, ou seja, que não gelatinizam por variações na temperatura do sistema. Após resfriamento à temperatura ambiente, a suspensão foi dialisada contra água na proporção 1:10 ($V_{\text{susp}}/V_{\text{água}}$) por 24 h, e concentrada em um evaporador rotativo a 55°C , atingindo uma concentração de zircônio de $3,5 \text{ molL}^{-1}$.

2.2 Preparo das espumas líquidas e emulsões

O método geral de preparação das espumas estudadas aqui está sucintamente esquematizado na figura 22. Todas as amostras foram preparadas pela adição do tensoativo sólido e de ácido sulfúrico a suspensão coloidal de zircônia sulfatada. O sistema foi mantido sob agitação mecânica vigorosa por 1 min para promover a mistura do sistema após a adição de todos os componentes. Dividiram-se os processos de preparação em duas partes: a formação das espumas cerâmicas por (a) moldes de espumas líquidas e (b) moldes de emulsões.

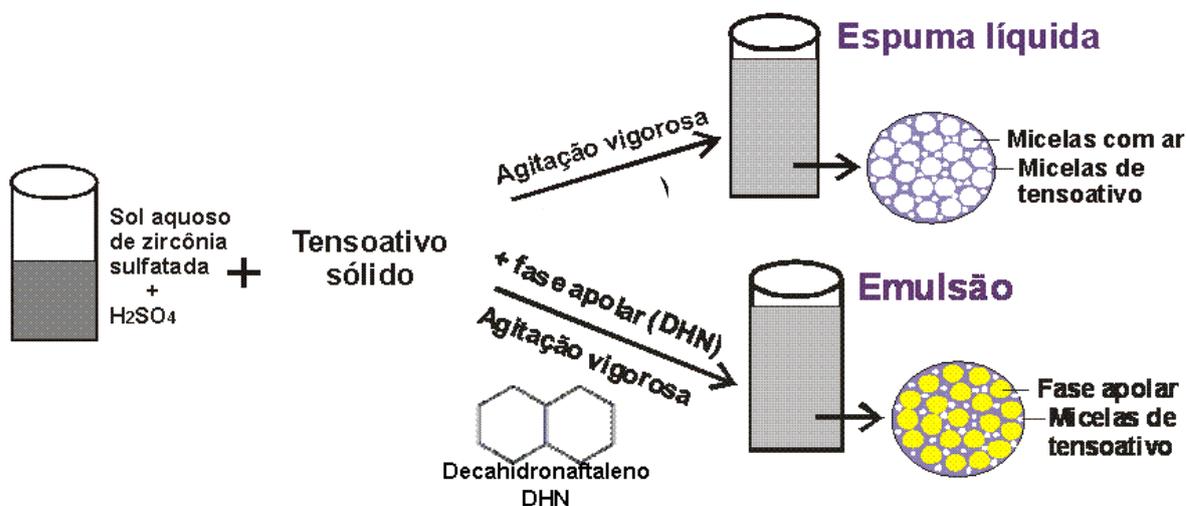


Figura 22. Esquema de preparação das espumas cerâmicas a partir de espumas líquidas e emulsões.

2.2.1 Moldes de espumas líquidas

Analisou-se o efeito do tensoativo empregado para estabilizar as espumas líquidas usadas na formação das cerâmicas macro/mesoporas. Para a agitação foi usado um agitador mecânico com velocidade de rotação de 2000rpm. Os tensoativos empregados foram: aniônico - dodecilsulfato de sódio SDS (J.T. Baker, 95%); catiônico – brometo de octadeciltrimetilamônio OTAB (Fluka, 97%); não-iônicos – nonilfenol etoxilado, de nome comercial IGEPAL[®] CO-850 (Rhône-Poulenc), e o copolímero em bloco poli(etileno óxido)-poli(propileno óxido)-poli(etileno óxido), de fórmula $(C_2H_4O)_{106}(C_3H_6O)_{70}(C_2H_4O)_{106}$ e nome comercial PLURONIC-F127 (Sigma). A proporção de tensoativo no sistema foi de 10% em massa para todas as amostras:

$$\%_{\text{tensoativo}} = \frac{(m_{\text{tensoativo}} \times 100\%)}{(m_{\text{sol}} + m_{H_2SO_4} + m_{\text{tensoativo}})} \quad [4]$$

A mistura do tensoativo aniônico SDS com o copolímero em bloco PLURONIC F-127 também foi usada na preparação de espumas líquidas que servirão de molde para os poros. Neste caso empregou-se um agitador mecânico do tipo Ultra Turrax com uma velocidade de 12000rpm para aerar o sistema. Empregaram-se misturas de tensoativos com 10, 12,5 e 15% em massa e razões de SDS/PLURONIC de 1; 0,7; 0,5; 0,3; 0.

2.2.1 Moldes de emulsões

Os mesmos tensoativos empregados no preparo das espumas líquidas foram usados na formação das emulsões empregadas como molde dos poros. Nos sistemas emulsionados foi empregado o óleo decahidronaftaleno – DHN (Aldrich, 99%) como fase apolar em uma quantidade de 10% em massa. O DHN possui uma densidade de $0,9\text{gcm}^{-3}$ e ponto de ebulição de 187°C que são importantes na formação da estrutura porosa do material por manter-se no molde dos poros até uma temperatura relativamente alta e favorecendo a consolidação da estrutura que deve formar a parede dos poros. A quantidade de tensoativo foi calculada pela equação [5]:

$$\%_{\text{tensoativo}} = \frac{(m_{\text{tensoativo}} \times 100\%)}{(m_{\text{sol}} + m_{H_2SO_4} + m_{\text{tensoativo}} + m_{\text{óleo}})} \quad [5]$$

Em etapa posterior analisou-se a influência da quantidade de fase apolar em emulsões contendo o tensoativo PLURONIC F-127. Esta escolha baseou-se nos melhores resultados observados na preparação de espumas com elevada área de superfície e porosidade empregando emulsões como molde. A influência da quantidade de fase apolar foi variada entre 10 e 60% em massa, sendo que acima dessa quantidade ocorre separação em duas camadas líquidas.

2.3 Gelatinização, envelhecimento e tratamento térmico

As amostras foram gelatinizadas, pela adição do ácido sulfúrico até atingir a razão Zr^{4+}/SO_4^{2-} de 3,5:1. Isto leva a passagem da região A para C de sol para o campo em que há formação de sol e gel no diagrama ternário determinado por Chiavacci *et al.*⁹⁴ (figura 23). As amostras foram, então, envelhecidas por 9 dias em recipientes fechado⁹⁷, secas por 48 h em condições ambientes e 48 h em estufa a 55°C, e tratadas termicamente a 100°C, 350°C e 600°C por 2 h em cada temperatura.

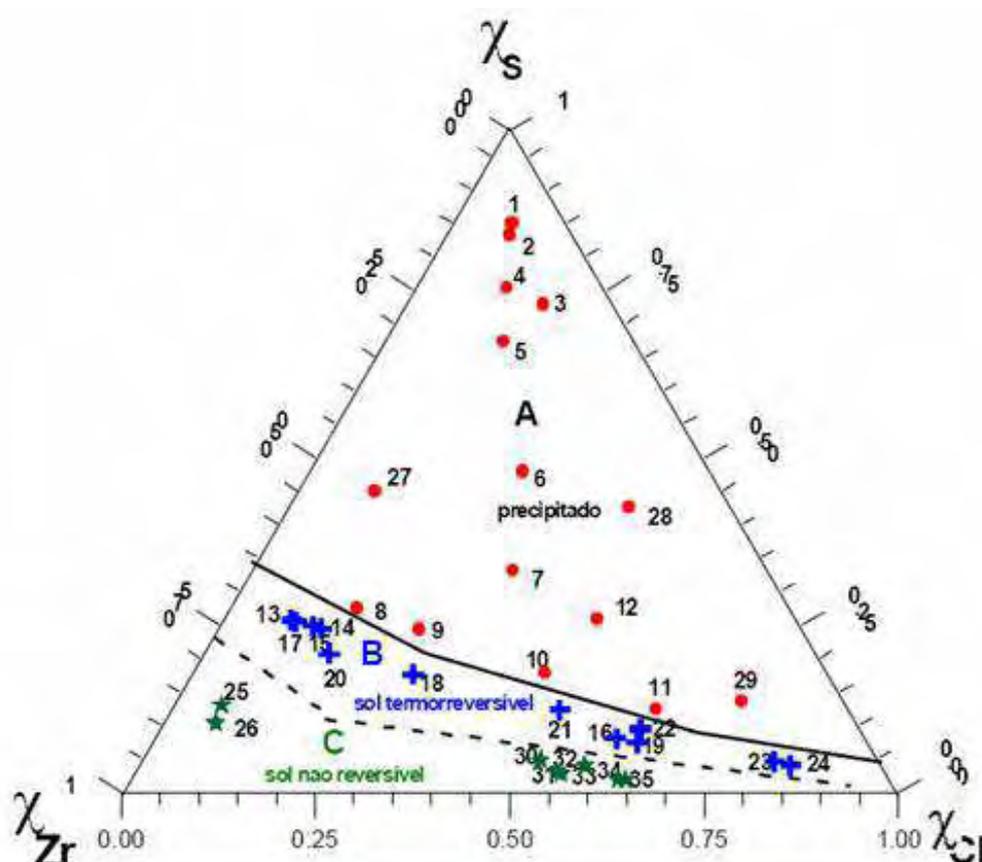


Figura 23. Diagrama ternário de estabilidade coloidal, obtido a 25°C, para a solução aquosa de $ZrOCl_2$ modificada pela adição de H_2SO_4 e HCl ⁹⁴.

2.4 Caracterização

2.4.1 Caracterização da porosidade

2.4.1.1 Porosimetria de mercúrio

A distribuição de tamanho de macroporos das espumas foi determinada utilizando o aparelho AUTOPOREIII (Micromeritics) com porta amostras (penetrômetro) para sólidos de volume 3,6316 mL e constante capacitiva de 10,79 μ L/pF. A pressão aplicada durante os ensaios foi entre 3,45kPa e 3,45x10⁵kPa.

A equação de Washburn ⁹⁸ que relaciona o raio de poros com a pressão necessária para um líquido de tensão superficial γ , fazendo um ângulo de contato com a amostra θ maior que 90°, penetre em um poro cilíndrico de raio r foi usada na determinação da distribuição volumétrica de tamanho de poros:

$$P = -(2\gamma \cos \theta)/r \quad [6]$$

Pela técnica da porosimetria de mercúrio é possível também obter informações sobre densidade (real e aparente), volume de poros, área de superfície e porosidade ⁹⁹. As equações empregadas para calcular essas propriedades a partir dos dados experimentais são ⁹⁹:

$$\text{Densidade real: } \rho_r = \frac{\text{Massa amostra}}{(V_p - V_m) - V_{\text{poros}}} \quad [7]$$

$$\text{Densidade aparente: } \rho_{ap} = \frac{\text{Massa amostra}}{V_p - V_m} \quad [8]$$

$$\text{Área de superfície: } S = \frac{1}{\gamma |\cos \theta|} \int_0^V P dV_{\text{poros}} \quad [9]$$

$$\text{Porosidade: } p = \frac{100 \times V_{\text{poros}}}{V_p - V_m} \quad [10]$$

Sendo: V_p – volume do penetrômetro; V_m – volume de mercúrio; V_{poros} – volume de poros; γ - tensão superficial; P – pressão; p – porosidade.

2.4.1.2 Picnometria

A densidade real das espumas foi determinada com um picnômetro de hélio AccuPyc1330 da Micromeritics, utilizando-se porta amostra de 1,0mL. Essa técnica permite determinar o volume de hélio deslocado por uma amostra de massa conhecida. Dessa maneira é determinado o volume ocupado pelo sólido e pelos poros fechados impermeáveis no hélio.

A densidade aparente foi determinada em um picnômetro de fluido seco GeoPyc1360 da Micromeritics, utilizando-se um porta amostras de 4,0mL, força de compressão do fluido de 28N. Nesse caso mede-se o volume de fluido deslocado pelo envelope da amostra. Isto é, o fluido não penetra nos poros e o valor medido corresponde à soma do volume do sólido e de todos os poros.

Os valores de densidade real e aparente correspondem a valores médios resultantes de ensaios repetidos por 10 vezes. De posse dos dados das densidades real (ρ_r) e aparente (ρ_{ap}) pode-se calcular a porcentagem em volume de poros da amostra (porosidade) e o volume específico de poros, empregando-se as seguintes relações ¹⁰⁰:

$$\text{Porcentagem de volume de poros: } P_{vp} = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r}\right) \times 100\% \quad [11]$$

$$\text{Volume específico de poros: } V_{esp} = \left(\frac{1}{\rho_{ap}}\right) \times 100\% \quad [12]$$

2.4.1.3 Isotermas de adsorção de nitrogênio

A distribuição de tamanho de mesoporos e os valores de área de superfície foram determinados por medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio. As medidas foram realizadas a 77K, usando o método volumétrico estático e intervalo de pressão relativa entre 0,002 e 0,998. Utilizou-se a versão microporos do equipamento ASAP 2010, Micromeritics, equipado com uma bomba turbomolecular e transdutores para baixas pressões ($P < 1,33\text{kPa}$) e altas pressões ($1,33\text{kPa} < P < 133\text{kPa}$). As amostras foram pré-tratadas a 100°C sob vácuo da ordem de 10^{-1}Pa durante 14 horas para eliminar vapores adsorvidos na superfície.

A técnica baseia-se na adsorção de um gás na superfície do sólido, e é dependente da temperatura, da pressão de vapor (p) e da natureza do gás e do sólido. A quantidade n do gás adsorvido em mols por grama de sólido a uma temperatura fixa e abaixo da temperatura crítica de liquefação do gás é dada por ¹⁰¹:

$$n = f(p/p^0) \quad [13]$$

Esta equação expressa as isotermas de adsorção, isto é, a relação entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão relativa. Os tipos das isotermas e dos laços de histerese formados entre as curvas de adsorção e dessorção são usados para determinação da presença ou não de mesoporos no material e avaliar o formato dos poros (figura 24). Os tipos de isotermas são apresentados na figura 24.a, em que o tipo I representa sólidos microporosos com superfície externa pequena; os tipos II e III correspondem à adsorção em multicamadas em sólidos sem mesoporos ou macroporosos. A isoterma do tipo III é observada em materiais com valores muito baixos de calor de adsorção ¹⁰². Os tipos IV e V correspondem às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos e o tipo VI representa adsorção em etapas, com adsorção em multicamadas de uma superfície sólida não-porosa ¹⁰³. Os laços de histerese (fig. 24.b) do tipo H1 são característicos de poros formados por partículas esferoidais aglomeradas ou compactadas com tamanho uniforme resultando em estreita distribuição de tamanho de poros; H2 – corresponde a sistemas com distribuição de tamanho e forma de poros indefinida, caracterizados por apresentar um corpo muito maior que o orifício de entrada, resultando em formato análogo a um vidro de tinteiros; H3 – agregados de partículas do tipo plaquetas que formam poros do tipo fendas; H4 – distribuição estreita de poros em formato de fendas, e a isoterma do tipo I indica a presença de microporos ^{102; 103}.

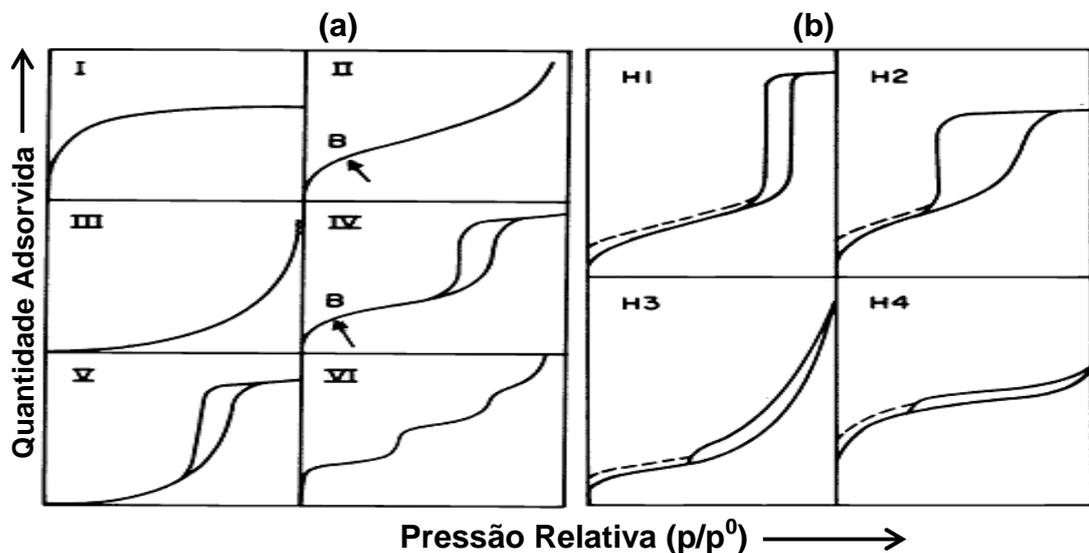


Figura 24. (a) Tipos de isotermas de adsorção e (b) tipos de laços de histereses ¹⁰³.

As áreas de superfície foram determinadas empregando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) que é baseado no modelo cinético do processo de adsorção em que a superfície do sólido é considerada como um arranjo de sítios de adsorção¹⁰¹. O método consiste em obter a capacidade da monocamada, n_m , a partir da isoterma de adsorção determinada experimentalmente. A equação de BET aplicada aos dados experimentais para se obter a área de superfície é expressa por¹⁰¹,

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} (p/p^0) \quad [14]$$

Em que n é a quantidade adsorvida na pressão relativa p/p^0 . O termo c é exponencialmente relacionado à entalpia de adsorção da primeira camada. Esta equação requer uma relação linear entre $p/n(p^0-p)$ e p/p^0 , restringindo a uma parte limitada da isoterma, geralmente com valores de p/p^0 de 0,05 a 0,30. O cálculo da área BET requer o conhecimento da área média, a_m (área molecular), ocupada pela molécula do sólido na monocamada completa¹⁰³. Assim,

$$A_s(BET) = n_m N_A a_m \quad [15] \quad \text{e} \quad a_s(BET) = A_s(BET) / m \quad [16]$$

Onde $A_s(BET)$ e $a_s(BET)$ são as áreas total e de superfície específica, respectivamente, do sólido de massa m , e N_A é a constante de Avogadro¹⁰³.

2.4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens das espumas foram obtidas em um equipamento Philips TMP (amostras preparadas por moldes de espumas líquidas) e em um equipamento Philips FEG (amostras preparadas por moldes de emulsão). As amostras foram depositadas em porta amostras de alumínio, fixadas com tinta condutora de prata e recobertas com um fino filme de ouro.

2.4.1.5 Análise mecânica dinâmica (DMA)

As medidas de resistência mecânica das amostras foram realizadas utilizando-se um equipamento DMA2980 da TA-Instruments operando a 25°C com rampa de força de 0,5N/min até 18N. As amostras foram empregadas em formato

cilíndrico e colocadas entre duas placas planas, com a placa a partir da qual a pressão foi aplicada com diâmetro de 6,25mm.

2.4.2 Caracterização estrutural

2.4.2.1 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas) para verificar a nanoestrutura das amostras úmidas (géis de emulsões e espumas líquidas) e após secas a 100°C. A linha de SAXS é equipada com um monocromador ($\lambda = 1,488 \text{ \AA}$), duas câmaras de ionização, um detector de raios X bidimensional sensível à posição localizado a cerca de 2000mm da amostra que possibilita registrar a intensidade do espalhamento $I(q)$, em função do módulo de espalhamento, q . O espalhamento parasita das fendas e do ar foi subtraído da intensidade total espalhada. As curvas resultantes foram normalizadas levando em consideração o decaimento natural da intensidade da radiação síncrotron e a sensibilidade do detector. Os estudos de evolução estrutural durante o aquecimento da amostra foram realizados com auxílio de um banho externo que controla a temperatura com circulação de água aquecida pelo porta amostra.

O espalhamento de raios X a baixo ângulo detecta diferenças de densidade eletrônica na amostra, e fornece detalhes estruturais do material (partículas e poros) em uma escala entre 1 e 100nm¹⁰⁴. A amplitude do vetor espalhamento (q) é dado por:

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \theta \quad [17]$$

Sendo λ o comprimento de uma onda espalhada elasticamente por um objeto e θ o ângulo de espalhamento. Análises do espalhamento em uma ordem de $0,1 < q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ (região de Guinier) fornece informações do tamanho e forma do objeto espalhado, enquanto que para q maiores ($q > 1 \text{ \AA}^{-1}$, região de Porod) detalhes das propriedades da superfície ou interface dos espalhadores podem ser obtidas¹⁰⁴.

2.4.2.2 Difração de raios X

A presença de fases cristalinas do óxido de zircônio nas espumas tratadas a 600°C foi analisada por difração de raios X, utilizando um difratômetro de raios X para policristais D-5000 da Siemens, radiação $\text{CuK}\alpha$, com passo de $0,03^\circ$ (2θ).

2.4.2.3 Análise química elementar

A composição química elementar (CHNS) das amostras foi analisada no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da UFSCar em um equipamento EAGER 200 da CE Instruments.

2.4.2.4 Infravermelho

A maneira com que os grupos sulfatos das amostras de espumas cerâmicas de zircônia sulfatada estão ligados ao metal foi avaliada por análise dos espectros vibracionais na região do infravermelho. Os espectros vibracionais foram coletados em um equipamento Perkin Elmer Spectrum 2000 no modo transmissão entre 4000 e 400 cm^{-1} . As amostras foram diluídas em KBr e prensadas na forma de pastilhas.

2.4.3 Análise da atividade catalítica

Foram realizados testes catalíticos da espuma de zircônia sulfatada tratada a 600°C em uma reação modelo de desidratação do etanol. A análise das amostras preparadas com moldes de espumas líquidas e diferentes tensoativos foi conduzida em uma linha para testes catalíticos do departamento de Engenharia Química da UFSCar, contendo os componentes descritos no esquema da figura 25.a. O dispositivo permite analisar os produtos obtidos na forma de um cromatograma como apresentado na figura 25.b. As condições de operação da linha de testes catalíticos utilizadas foram: vazão de N_2 de 25mL/min; vazão de etanol líquido de 1mL/min; massa da amostra (catalisador) 100mg; temperatura do cromatógrafo (forno) 70°C; temperatura do forno (reator) 150, 200, 250, 275 e 300°C.

Na reação de desidratação do etanol, a conversão do álcool foi monitorada em um reator de fluxo provido de um termopar localizado no centro do leito do catalisador. Os dados da reação foram coletados em pressão atmosférica usando 100mg de catalisador. Etanol líquido (99.8% Merck) foi bombeado para o reator aquecido (1mL/h), onde ele foi misturado ao gás nitrogênio para ajustar a

composição de alimentação do reator. O fluxo total do vapor (nitrogênio mais etanol) foi mantido constante em 25mL/min. A composição do efluente do reator foi analisada com um cromatógrafo a gás, equipado com um detector de ionização por chama (FID). Uma coluna capilar DB-1 (100% dimetilpolisiloxano) foi usada na análise dos produtos. O gás de arraste empregado foi o Hélio e a chama foi mantida por ar sintético e hidrogênio. O cromatógrafo foi conectado *online* à saída do reator. Usando uma temperatura de 70°C (isotérmica) na análise de cromatografia em fase gasosa os componentes tiveram tempo de retenção para o eteno, acetaldeído, etanol e éter etílico observados em 5, 5,9, 6,1 e 7,1 min, respectivamente. A calibração foi feita usando uma mistura de reagentes e produtos de composição conhecida. Os catalisadores foram secos a 200°C *in situ* sobre fluxo de nitrogênio antes dos experimentos. Os dados foram coletados a cada 10min e a temperatura da reação foi controlada entre 150 e 400°C.

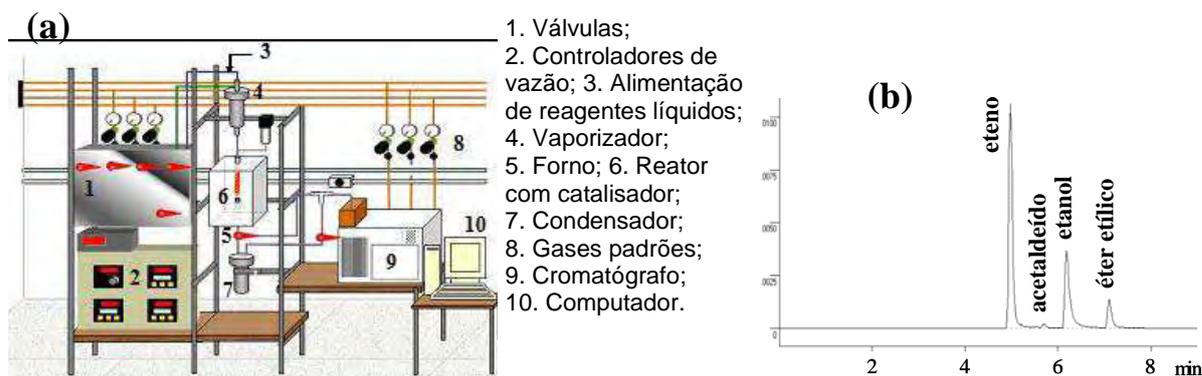


Figura 25. (a) Esquema da linha de testes catalíticos utilizada na reação de desidratação do etanol; (b) Cromatograma típico.

A conversão de etanol ($X\%$) e a seletividade ($s\%$) foram calculadas segundo as expressões:

$$X(\%) = \frac{\text{mol de etanol entrada reator} - \text{mol de etanol saída reator}}{\text{mol de etanol entrada reator}} \cdot 100 \quad [18]$$

$$s(\%) = \frac{\text{CE} \times \text{mol de produto}}{\text{mol de etanol entrada reator} - \text{mol de etanol saída reator}} \cdot 100 \quad [19]$$

onde CE é o coeficiente estequiométrico, por exemplo CE = 1 quando se tratar da seletividade ao eteno e CE = 2 quando se tratar da seletividade ao éter etílico.

A atividade das espumas preparadas por moldes de emulsão foi avaliada na reação de desidratação do etanol em uma linha especialmente montada no Laboratório de Catálise do IQ/Unesp, com análise de produtos em linha por cromatografia em fase gasosa. Esta unidade é composta por fontes alimentadoras de gases, um reator modular da PID Eng&Tech com sistema de aquecimento (figura 26) e um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo CG-2014, operado por computador através de *software*, o qual permite o cálculo da concentração dos produtos no gás efluente do reator. O detector no cromatógrafo é do tipo ionização de chama (FID), o gás de arraste empregado foi o Hélio e a chama foi mantida por ar sintético e hidrogênio. Para tal reação, foi utilizado um micro-reator de vidro. A alimentação do etanol foi feita diretamente ao reator através de uma bomba dosadora tipo HPLC, utilizando-se nitrogênio como gás de arraste. A reação de desidratação foi realizada em uma condição típica de: temperatura entre 150-350°C, vazão de nitrogênio entre 15-40 mL/min e vazão de etanol entre 2,0-6,0mL/h. A coluna empregada no cromatógrafo foi de dimetilpolisiloxano 100% (Rtx-1 – 30m; 0,32mm; 1µm). As temperaturas do injetor e do detector no cromatógrafo foram de 250°C. Foi empregado 50mg de amostra (espuma cerâmica) para cada reação, previamente passada por uma peneira em malha de 65 mesh (1,38mm).

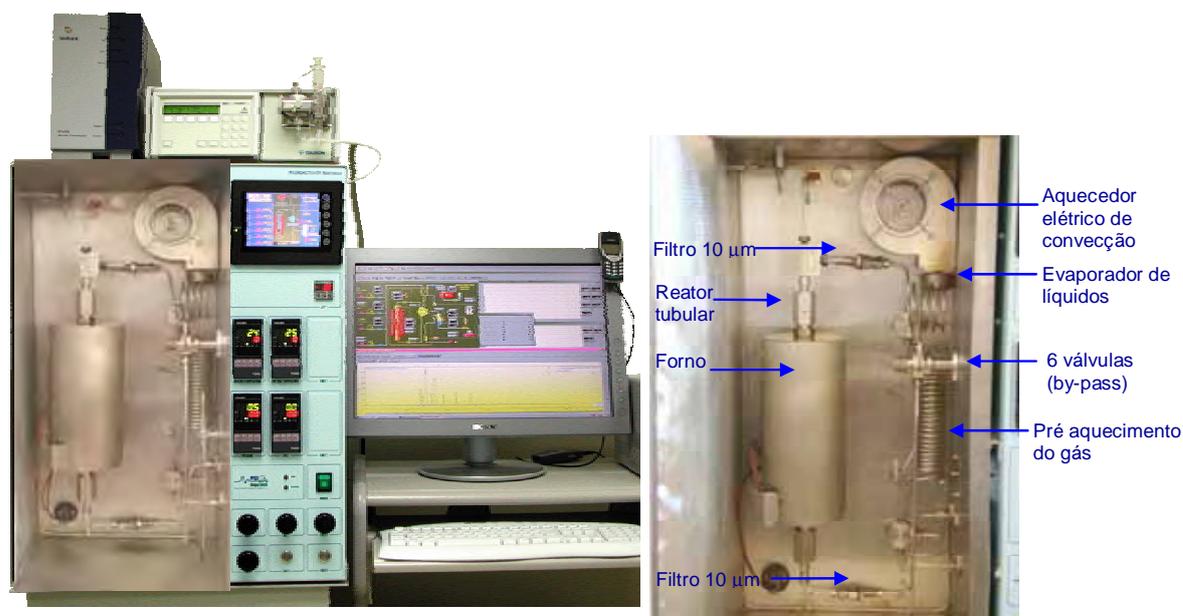


Figura 26. Reator modular com sistema de aquecimento disponível no IQ/Unesp.

2.4.3.1 Termogravimetria

Foram realizadas análises termogravimétricas para verificação da deposição de coque nas amostras durante as reações de desidratação do etanol. O equipamento utilizado foi um SDT Q600 Simultaneous DTA/TG da TA Instruments. As amostras acondicionadas em cadinho de alumina de 90 μ L foram aquecidas com uma taxa de 10°C/min sob fluxo de oxigênio de 100mL/min. Os eventos térmicos foram monitoradas entre 20 e 900°C.

2.4.3.2 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD)

Estes estudos foram apenas iniciados devido a necessidade de envio de amostras ao Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, (INCAPE) UNL-CONICET RA-3000 Santa Fe, Argentina. Os sítios ácidos foram analisados em um equipamento Micromeritics ChemiSorb 2705. As amostras foram tratadas em Hélio a 300°C por 30 minutos e então expostas a 1% de vapor de amônia (v/v em He) a 100°C até saturação da superfície. O excesso de amônia foi removido com um fluxo de hélio a 100°C até obtenção de um sinal constante da linha de base. As análises tiveram início com aquecimento da amostra a 10°C/min de 25 a 700°C em fluxo de hélio (60mL/min). A quantidade dessorvida de amônia por grama de amostra foi estimada por um detector de condutividade térmica.

Capítulo 3

**Espumas líquidas como moldes dos poros
das espumas cerâmicas**

3.1 Efeito de diferentes tensoativos na microestrutura das espumas cerâmicas

Os tensoativos empregados neste estudo foram os iônicos dodecilsulfato de sódio (SDS) e brometo de octadeciltrimetilamônio (OTAB) e os não-iônicos nonilfenol etoxilado (IGEPAL850) e o copolímero em bloco PLURONIC F-127. As moléculas destes tensoativos são apresentadas na figura 27. A composição das amostras foi de 90% em massa do sol aquoso de sulfato básico de zircônio, já considerando a adição de ácido sulfúrico para a gelatinização do sistema, e 10% do tensoativo sólido.

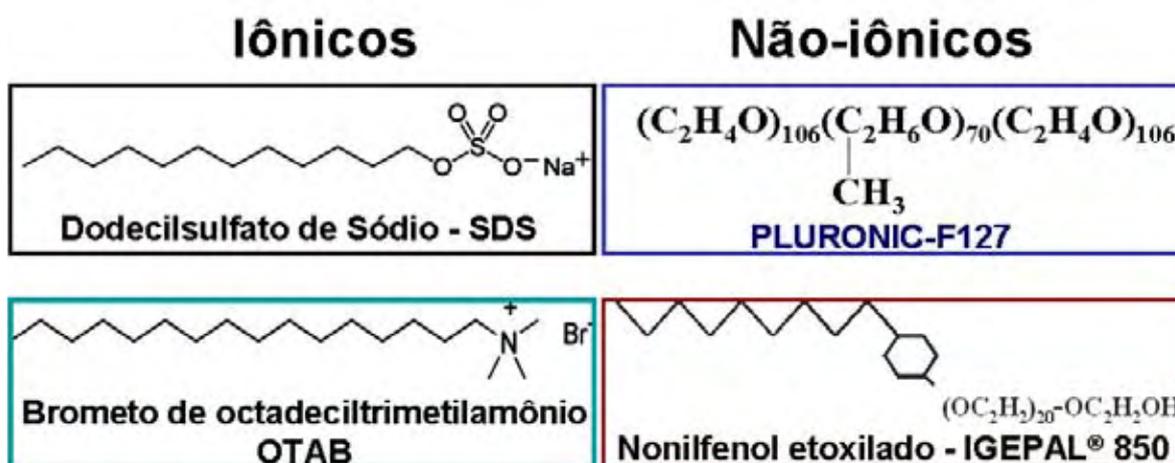


Figura 27. Moléculas dos tensoativos iônicos e não-iônicos empregados no preparo das espumas cerâmicas de zircônia por moldes de espuma líquida.

A caracterização da macro e mesoporosidade das espumas cerâmicas foi feita por análises de porosimetria de mercúrio, picnometria de fluido seco e adsorção de nitrogênio. A figura 28 e a tabela 1 apresentam os dados referentes às amostras preparadas usando moldes de espuma líquida com diferentes tensoativos. Na tabela 1, os valores de volume de poros, densidade aparente e porosidade foram obtidos por picnometria de fluido seco, o tamanho e volume de macroporos por porosimetria de Hg e a área de superfície por adsorção de nitrogênio. Como pode ser observado na figura 28.a, em todas as amostras prevalece um maior volume de poros na região dos macroporos com diâmetros médios muito próximos para os dois tensoativos iônicos (12,2 e 9,9 μ m). As amostras preparadas com PLURONIC e com IGEPAL apresentaram a família de macroporos com diâmetros em torno de 63 μ m. É evidente a presença dominante de macroporos na amostra com o tensoativo aniônico SDS, o

que proporcionou um maior volume total de poros ($2,41\text{cm}^3\text{g}^{-1}$). Este elevado volume de poros deve-se a manutenção do corpo cerâmico isento de trincas, apresentando-se sob a forma de monolitos com boa estabilidade mecânica, permitindo seu manuseio sem fraturas. As outras amostras apresentaram-se muito frágeis, levando a fragmentação do corpo cerâmico, na forma de pequenos pedaços ou de grânulos texturizados (PLURONIC e IGEPAL). Este comportamento sugere que o SDS atua mais efetivamente na formação da espuma líquida e também na manutenção da interface ar-líquido.

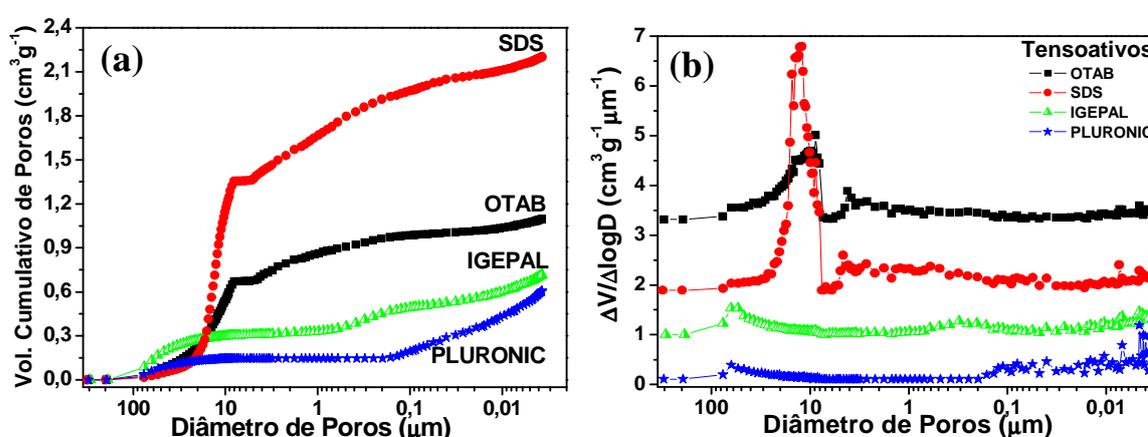


Figura 28. (a) Distribuição volumétrica cumulativa e (b) diferencial de tamanho de poros das espumas preparadas por moldes de espuma líquida e diferentes tensoativos.

A distribuição diferencial do tamanho de poros das espumas é apresentada na figura 28.b. Em todas as amostras há pelo menos duas famílias de poros, apresentando uma distribuição relativamente estreita apenas para as famílias de poros principais, ou seja, com maior volume de poros, que está especificado na tabela 1. As outras famílias de poros apresentam uma larga faixa de tamanhos que compreendem maiores valores para os tensoativos iônicos (SDS e OTAB) entre 0,2 e $4,6\mu\text{m}$, e menores tamanhos para os não-iônicos (PLURONIC e IGEPAL) entre 0,004 e $0,3\mu\text{m}$. Os tensoativos não-iônicos apresentam, portanto, tamanho de poros na região dos mesoporos (2-50nm), que deve ser confirmado nas medidas de adsorção de nitrogênio. Esta larga distribuição de tamanho de poros deve-se ao difícil controle da quantidade de ar introduzida no sistema e que é estabilizada pelos tensoativos.

Os volumes totais de poros analisados por picnometria de fluido seco (tabela 1) apresentaram valores discrepantes em relação ao volume de intrusão de mercúrio nos poros observado por porosimetria. Foram obtidos valores menores de volumes de poros por porosimetria de mercúrio, porém não tão significativamente para alterar a ordem de porosidade das amostras e sua discussão. Essas diferenças podem estar relacionadas às elevadas pressões aplicadas na amostra para penetração do mercúrio nos poros (entre 3,45kPa e $3,45 \times 10^5$ kPa), que podem comprimir algumas estruturas porosas impossibilitando sua real determinação do volume. As densidades aparentes das espumas, determinadas por picnometria de fluido seco, alcançaram um mínimo de $0,38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para o tensoativo SDS (Tabela 1). A porosidade alcança maiores valores para os tensoativos iônicos, chegando a 93% para a amostra com SDS. A manutenção do corpo cerâmico sem trincas permite que estas espumas apresentem maiores porosidades devido à maior quantidade de macroporos no material, que podem ser parcialmente destruídos quando se obtém o material como grânulos ou pequenos pedaços (IGEPAL e PLURONIC).

As áreas de superfície, determinadas pelo método BET, aumentam significativamente das amostras preparadas com tensoativos iônicos para as amostras com os não-iônicos, sendo menor para o SDS ($4,9\text{m}^2\text{g}^{-1}$) e maior para o PLURONIC, com $104,7\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Em relação ao volume total de poros observado por picnometria de fluido seco, estas amostras correspondem ao maior e menor volume, respectivamente. Este comportamento indica que a contribuição do volume de macroporos para a área de superfície é muito pequena. De fato a área de superfície é dependente principalmente da presença de micro e mesoporos, e o volume total de poros é dependente da manutenção da estrutura macroporosa da espuma durante a secagem e sinterização.

Tabela 1. Propriedades das espumas cerâmicas preparadas por moldes de espumas líquidas. Tamanhos e volumes de poros são referentes à família principal.

Tensoativo	Volume total de poros (cm^3g^{-1})	Densidade aparente (gcm^{-3})	Porosidade (%)	Tamanho de macroporos (μm)	Volume de macroporos (cm^3g^{-1})	Área de superfície (m^2g^{-1})
SDS	$2,41 \pm 0,009$	$0,38 \pm 0,017$	$93 \pm 0,35$	12,2	1,36	$4,9 \pm 0,5$
OTAB	$1,77 \pm 0,002$	$0,52 \pm 0,004$	$90 \pm 0,10$	9,9	0,67	$53 \pm 2,6$
IGEPAL	$1,43 \pm 0,004$	$0,60 \pm 0,012$	$86 \pm 0,24$	63,2	0,32	$79 \pm 3,9$
PLURONIC	$1,01 \pm 0,001$	$0,74 \pm 0,005$	$75 \pm 0,07$	63,0	0,15	$105 \pm 5,2$

Os resultados obtidos a partir de análises por adsorção-dessorção de nitrogênio são apresentados na figura 29, em que se observa o formato das isotermas e histereses invariantes para todos os tensoativos. Nesses casos as isotermas são do tipo II com histereses do tipo H3 da classificação da IUPAC, normalmente associadas a poros no formato de fendas, resultando em larga distribuição de tamanho de poros^{101; 103}. A distribuição de tamanho de poros foi analisada utilizando o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) para a dessorção¹⁰⁵. Pode-se observar na figura 29.b, uma larga família de poros com uma componente maior em torno de 3,9nm para as amostras preparadas com OTAB, IGEPAL e PLURONIC. Este valor está próximo ao observado para materiais de alumina mesoporosa (3,3-3,5nm) preparadas com tensoativos catiônicos e não-iônicos⁵⁵. Na amostra preparada com o tensoativo SDS não há a presença de mesoporos. A ausência de histerese na isoterma correspondente a esta amostra é consistente com a inexistência de mesoporos.

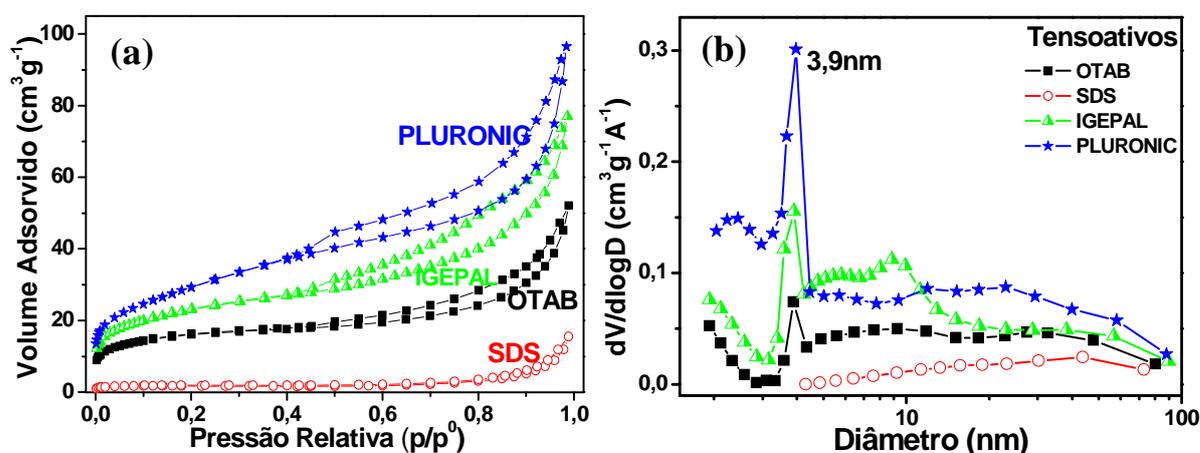


Figura 29. (a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de mesoporos das espumas preparadas com moldes de espuma líquida e diferentes tensoativos.

As micrografias das amostras preparadas usando moldes de espumas líquidas e diferentes tensoativos são apresentadas na figura 30. Pode-se observar a presença de macroporos esféricos e texturizados (poros menores nas paredes dos poros maiores) em todas as amostras. Para a espuma com SDS (fig. 30.c-d) o corpo cerâmico não apresenta trincas, e há uma ampla faixa de tamanho de macroporos. No caso da espuma com IGEPAL (fig. 30.e-f), há fragmentação do corpo cerâmico em grânulos porosos. Pode-se, porém, observar que toda a parede dos macroporos

é formada por estruturas menores que devem conter poros muito menores em seu interior (fig. 30.e). Estas estruturas que formam a parede dos poros são do tipo placas encaixadas, e formam as paredes dos poros nas amostras preparadas com IGEPAL (fig. 30.f), OTAB (fig. 30.b) e PLURONIC (fig. 30.h). Este fato é consistente com as histereses do tipo H3 (fig. 29.a), relacionadas à existência de poros em formato de fendas formados pelo empacotamento não paralelo destas placas. As partículas na forma de plaquetas são características do precursor utilizado⁹⁶.

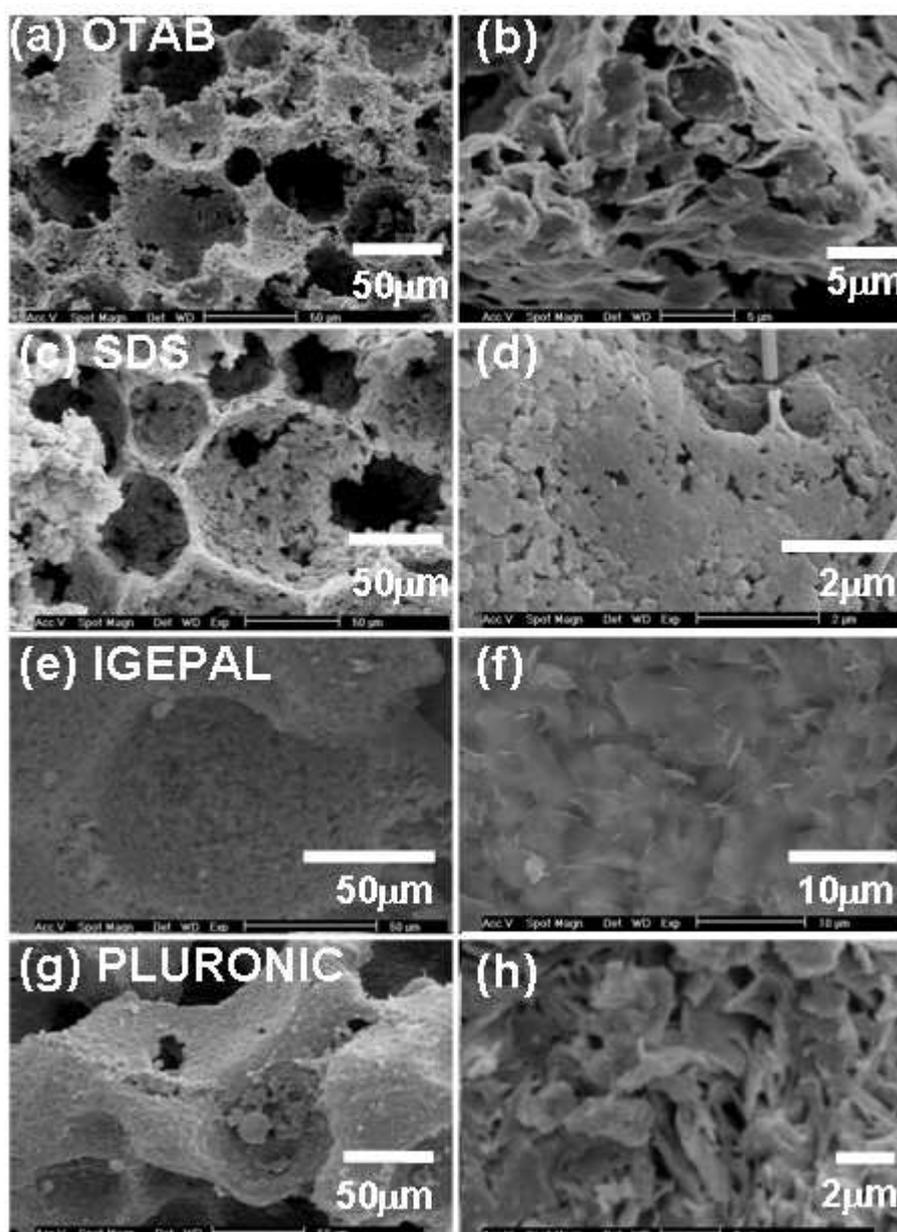
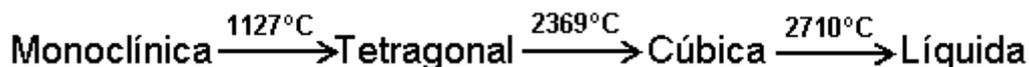


Figura 30. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das espumas preparadas com moldes de espuma líquida e com os tensoativos: OTAB (a-b), SDS (c-d), IGEPAL (e-f) e PLURONIC (g-h).

3.1.1 Efeito do tensoativo na estrutura cristalina das espumas cerâmicas

O óxido de zircônio (ZrO_2) pode apresentar três fases cristalinas em pressão atmosférica – monoclinica, tetragonal e cúbica – que sofrem as seguintes transições com o aumento da temperatura ¹⁰⁶:



O uso de alguns óxidos como dopantes pode estabilizar em condições ambientes as fases tetragonal e cúbica que são termodinamicamente previstas para altas temperaturas. O sistema mais comum que emprega esta estratégia é a zircônia estabilizada com Ítria, que tem revelado boas propriedades mecânicas para a fase tetragonal ¹⁰⁷. Ânions sulfatos adsorvidos na superfície dos cristalitos também podem levar a formação metaestável da fase tetragonal que possui melhores propriedades catalíticas que a monoclinica ⁸⁹. A fase tetragonal é mais ativa em reações de desidratação do etanol do que a monoclinica ^{89; 91}.

As espumas foram analisadas por difração de raios X para avaliar a presença de fases cristalinas do óxido de zircônio no material. A porcentagem de fase tetragonal foi estimada pela seguinte fórmula ⁸⁹:

$$\%Tetragonal = \left[\frac{I_{T(011)}}{I_{T(011)} + (I_{M(-111)} + I_{M(111)}) / 2} \right] \times 100 \quad [20]$$

Onde I_T é a intensidade integrada (área do pico) da reflexão (0 1 1) da fase tetragonal e I_M é a intensidade integrada das reflexões (-1 1 1) e (1 1 1) da fase monoclinica. As fichas cristalográficas (PDF) empregadas para indexar a fase tetragonal – 79-1771 e a fase monoclinica – 83-0943 estão nos anexos 1 e 2.

Os difratogramas de raios X das amostras preparadas com moldes de espuma líquida e diferentes tensoativos é apresentado na figura 31. São indicados também na figura 31.a os índices de Muller dos planos cristalográficos aos quais estão relacionados os picos característicos das fases tetragonal e monoclinica. A figura 31.b mostra uma ampliação da região do difratograma em que foram retirados os dados para os cálculos da fase tetragonal nas amostras.

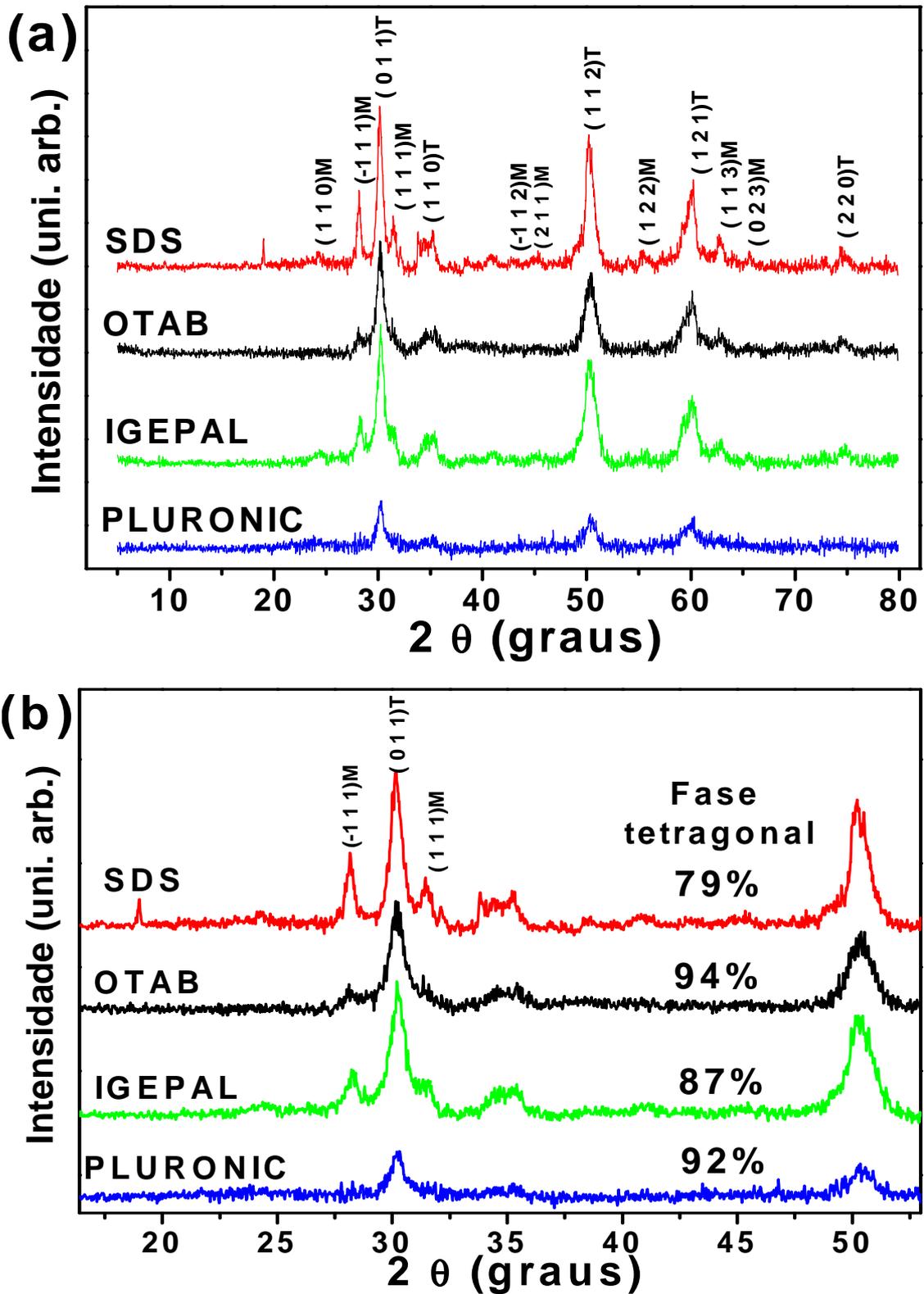


Figura 31. (a) Difratoogramas de raios X das espumas de zircônia preparadas com diferentes tensoativos e calcinadas a 600°C, T - fase tetragonal e M - fase monoclinica; (b) Destaque da região do difratograma empregada para os cálculos da porcentagem de fase tetragonal e respectivos valores.

Elevadas porcentagens de fase tetragonal foram observadas em todas as amostras como pode ser visto na figura 31.b, com as amostras preparadas com OTAB, IGEPAL e PLURONIC apresentando quase somente a fase tetragonal em sua estrutura, com 94, 87 e 92% respectivamente. Este efeito pode estar associado à presença de grupos sulfato na superfície dos cristalitos. As variações na quantidade de fase tetragonal podem ser causadas por processos ocorridos durante a remoção dos moldes por tratamento térmico.

Análises por espectroscopia vibracional no infravermelho podem revelar como os grupos sulfatos estão ligados em cada amostra. A coordenação com metais causa perda da simetria dos grupos sulfato, resultando em mudanças nos espectros vibracionais na região do infravermelho ¹⁰⁸. Como representado na figura 32 ¹⁰⁸ os grupos sulfato podem estar ligados como grupos terminais formando complexos unidentados, como complexos bidentados ou como ligantes bidentados formadores de pontes SO₄. As frequências vibracionais das bandas ativas no infravermelho relativas a essas espécies também estão indicadas na figura 32. Estes valores correspondem às frequências vibracionais observadas em complexos sulfatados de cobre (III) para os modos vibracionais ν_3 e ν_4 , que são os mais ativos no infravermelho ¹⁰⁸.

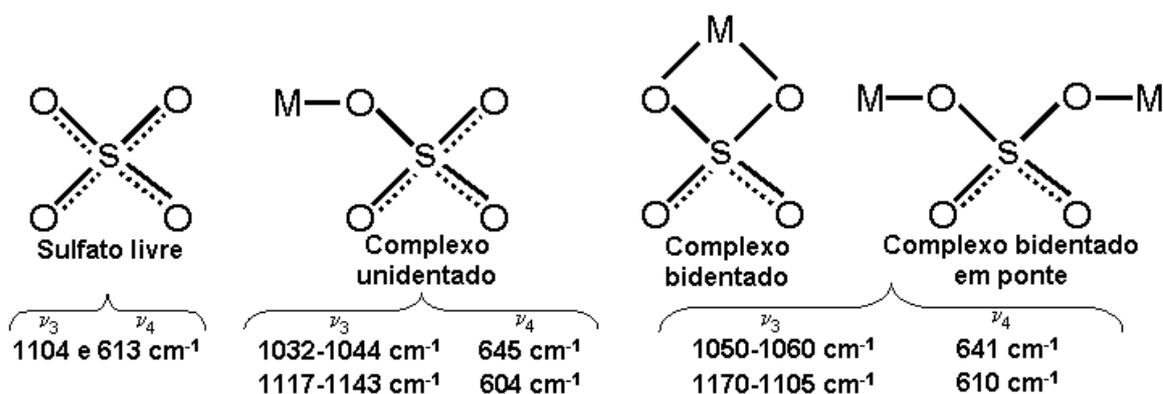


Figura 32. Espécies de sulfato: íon livre, complexos uni e bidentado e bidentado em ponte e respectivas frequências vibracionais no infravermelho de cada espécie ¹⁰⁸.

A figura 33 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras preparadas com diferentes tensoativos. O íon sulfato livre pode ser identificado no espectro com atribuição das bandas em 1104 e 613cm⁻¹ ¹⁰⁸. Em 1370cm⁻¹ o sulfato apresenta uma forte banda devido ao estiramento assimétrico da vibração de S=O ⁸⁶. Bandas em 440 e 500cm⁻¹ são atribuídas a vibrações de

ligações Zr-O ou Zr-S. As bandas em 610cm^{-1} são relacionadas a rede Zr-O-Zr, que está presente em todas as amostras ⁸⁶, e em 740cm^{-1} corresponde ao ZrO_2 ¹⁰⁹. Pode ser observado o desdobramento dos modos de vibração em três bandas na região entre 1000 e 1220cm^{-1} para quase todas as amostras (mais intensas em 1220 e 1133cm^{-1} e menos intensas em torno de 1000cm^{-1}) ¹⁰⁸. Esta região do espectro corresponde a presença de sulfatos uni e bidentados, e pode-se observar que há influência dos tensoativos no caráter uni e bidentado dos íons sulfato. Quando ligados ao zircônio, estes grupos sulfato atraem elétrons formando sítios ácidos de Lewis ⁸⁶. O PLURONIC e o SDS promovem maior desdobramento nas bandas, o que mostra a maior contribuição destes complexos com sulfato nas amostras.

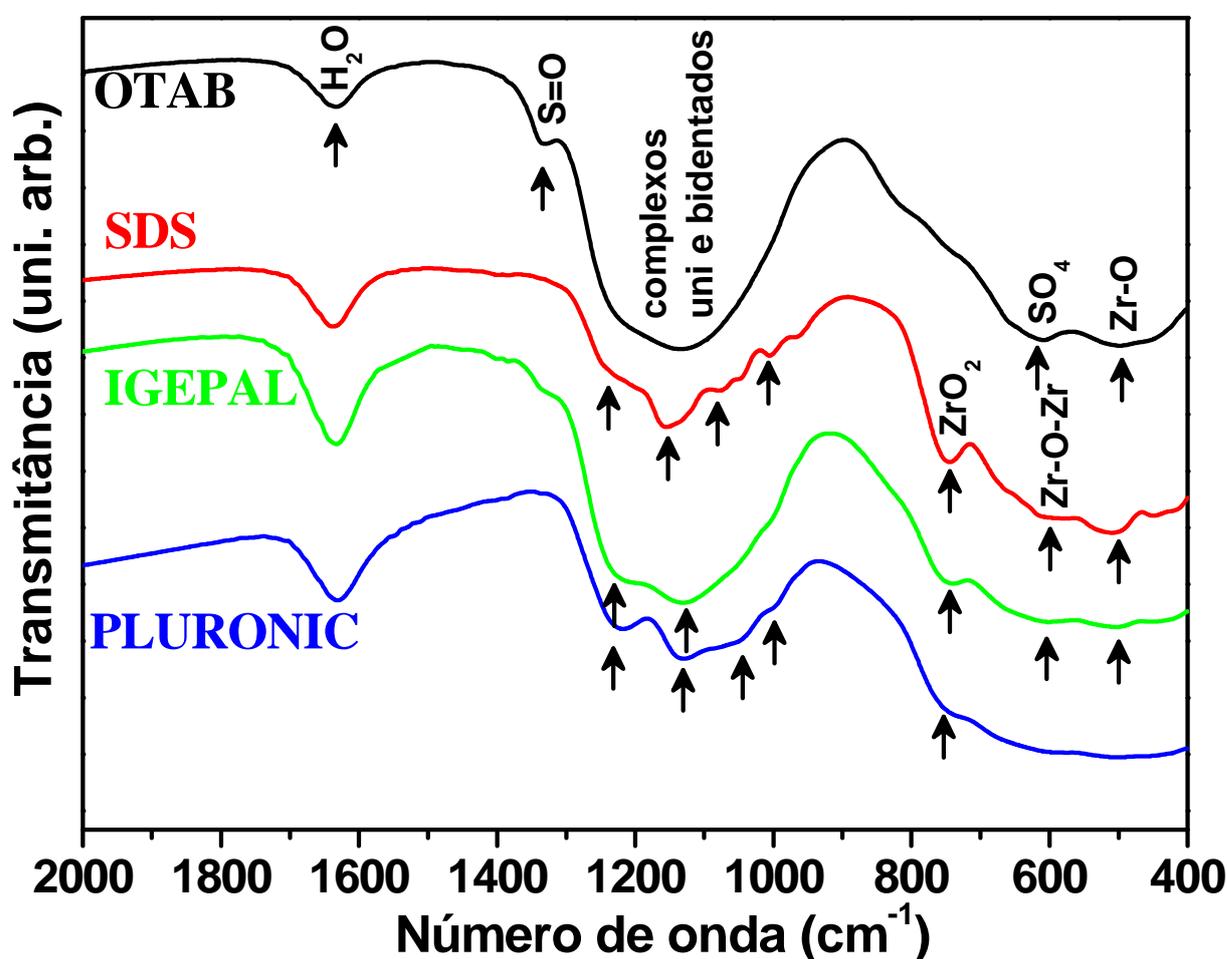


Figura 33. Espectros vibracionais na região do Infravermelho das espumas preparadas por moldes de espuma líquida e diferentes tensoativos.

3.1.2 Atividade catalítica de espumas cerâmicas preparadas com moldes de espuma líquida e diferentes tensoativos

As espumas de zircônia produzidas por este processo apresentam grande quantidade de grupos sulfato adsorvidos que são oriundos do precursor que é um sol de sulfato básico de zircônio. Como o tratamento térmico foi feito até 600°C, parte destes sítios com sulfato é mantido no material cerâmico final, o que é muito importante para a conversão de hidrocarbonetos ¹³. Para avaliar a atividade das espumas de zircônia utilizou-se a reação modelo de desidratação do etanol ¹². Como citado anteriormente, a desidratação do etanol é importante na obtenção de compostos que substituem derivados do petróleo, como no caso do etileno ^{80; 83}, que é empregado na preparação de polietileno. O etanol é convertido pela zircônia sulfatada por três principais grupos de reação: desidratação, acoplamento e desidrogenação, como representado na figura 34. Eteno e éter dietílico são formados por sítios ácidos (k_a), enquanto que o acetaldeído predomina quando há sítios básicos no catalisador (k_b) ^{12; 110}.

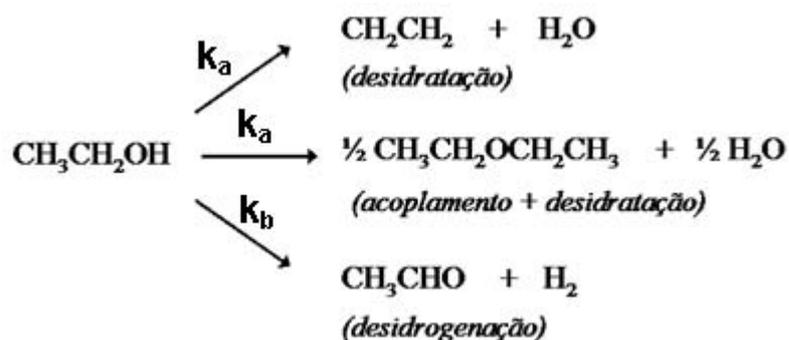


Figura 34. Reação de conversão do etanol a eteno, éter dietílico e acetaldeído ¹².

O mecanismo da ação do catalisador na reação de desidratação do etanol proposto por Di Cosimo ¹¹⁰ na formação de eteno e éter dietílico é apresentado na figura 35. A desidratação do etanol ocorre inicialmente via adsorção da molécula de etanol e a ruptura da ligação O-H nos sítios ácidos, dando origem a um grupo etóxi na superfície. Etanol mais fortemente adsorvido favorece a ruptura da ligação O-H, facilitando o ataque nucleofílico e conseqüentemente possibilitando maior conversão do etanol a eteno (figura 35.a). A formação do éter dietílico envolve duas moléculas de etanol adsorvidas em dois sítios adjacentes. Uma molécula de etanol (figura 35.b molécula I) adsorve em um sítio ácido pelo oxigênio do grupo OH, e o átomo de

carbono α torna-se levemente positivo. A outra molécula de etanol (II) adsorve em um sítio básico, aumentando o caráter nucleofílico do oxigênio do grupo OH, permitindo o ataque ao carbono α da molécula I para formação do éter dietílico.

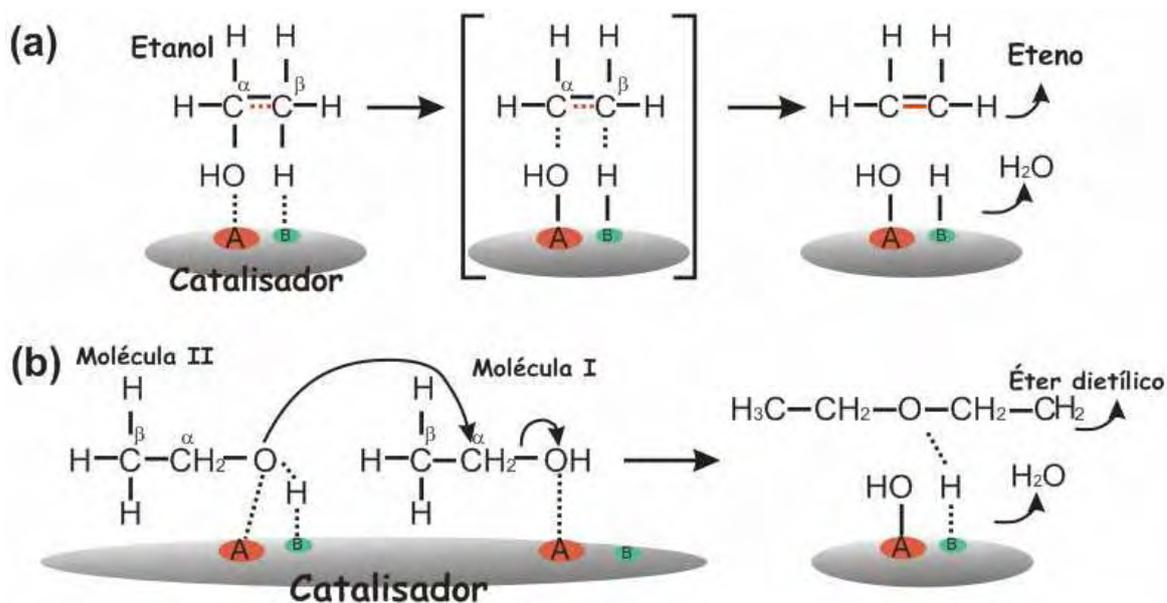


Figura 35. Mecanismos da ação do catalisador ácido na reação de desidratação do etanol e formação de eteno (a) e de éter dietílico (b) (adaptado ¹¹⁰).

A conversão de etanol em função da temperatura de reação sobre o catalisador de espuma zircônia sulfatada é apresentada na figura 36. Nos experimentos analisados não foi detectado nenhum outro produto além dos apresentados. A análise química elementar das quantidades de enxofre presentes nestas amostras estão discriminadas ao lado da figura 36. A conversão do etanol a eteno está diretamente relacionada a área de superfície do material e as propriedades da superfície, que estão ligadas a quantidade de enxofre e fase tetragonal e a forma como os grupos sulfatos ligam-se a zircônia para a formação dos sítios ácidos de Lewis. O volume de macroporos da amostra preparada com SDS não tem contribuição relevante na conversão.

A amostra preparada com o PLURONIC (fig. 36, curva azul), possui maior área de superfície ($104\text{m}^2\text{g}^{-1}$), elevada porcentagem de fase tetragonal (92%) e os grupos sulfato ligados na forma bidentada, resultando em boa atividade catalítica que alcançou 100% de conversão a 300°C . Porém, o maior volume de poros e quantidade de enxofre que as amostras com IGEPAL e OTAB contribuíram para

diminuir a conversão em temperaturas entre 200 e 275°C. Nota-se, neste caso, que a atividade catalítica está relacionada ao conjunto de fatores, e que a difusão pelo meio (volume de poros) é um fator relevante para a conversão, adicionalmente à quantidade de sítios ativos disponíveis.

Assim, a presença de uma estrutura hierárquica de tamanho de poros promove a conjugação de algumas das propriedades necessárias ao aprimoramento da atividade catalítica. As maiores quantidades de enxofre e de fase tetragonal para as amostras preparadas com OTAB e IGEPAL possibilitaram elevadas conversões do etanol em menores temperaturas de operação (250°C) e compensou o fato da área de superfície (52 e $78\text{m}^2\text{g}^{-1}$) ser menor que a espuma preparada com PLURONIC. Em 300°C, porém, as amostras com OTAB, IGEPAL e PLURONIC apresentam uma conversão total do etanol, provando a potencialidade desse material como catalisador para este tipo de reação. Apesar dos grupos sulfato estarem presentes na forma bidentada favorecendo o aumento da força ácida nos sítios de Lewis, a amostra com SDS possui a menor área de superfície e quantidade de enxofre e fase tetragonal ($4,9\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 2,3% e 79% respectivamente) o que acarretou na menor conversão do etanol a eteno na reação de desidratação.

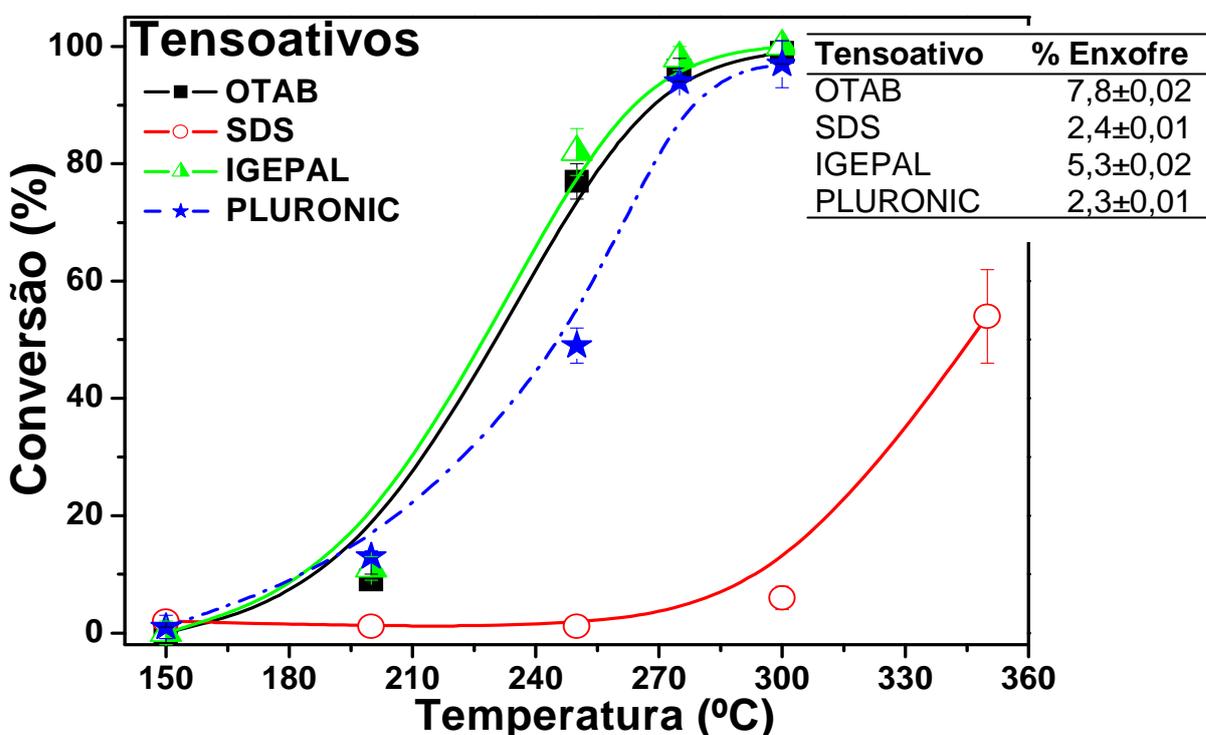


Figura 36. Conversão do etanol em função da temperatura e quantidade de enxofre nas amostras preparadas por moldes de espuma líquida e diferentes tensoativos.

A distribuição dos produtos em reações de conversão do etanol é influenciada pelas propriedades ácido-básicas da superfície do catalisador, como observado na figura 34. A desidratação e a desidrogenação de alcoóis ocorrem em óxidos que exibem propriedades ácidas e básicas, respectivamente. As amostras de zircônia sulfatada analisadas apresentam sítios ácidos possibilitando então a desidratação do etanol e produção de eteno (figura 35.a). A figura 37 apresenta a seletividade da reação na produção de eteno, éter dietílico e acetaldeído em função da temperatura para as espumas derivadas dos diferentes tensoativos. O comportamento dos produtos da reação para os tensoativos OTAB, IGEPAL e PLURONIC são muito parecidos, havendo pouca quantidade de acetaldeído produzida e apenas no início da reação em temperaturas menores, até $\approx 200^{\circ}\text{C}$. Diferentemente para a amostra com SDS (fig. 37.b), há 100% de conversão do etanol a acetaldeído em temperaturas inferiores a 250°C . Porém, a quantidade de etanol convertida nesta temperatura é muito pequena, não chegando a 5%, o que torna este efeito pouco considerável. A produção do acetaldeído é relacionada a características anfóteras do catalisador, e a menor quantidade de sítios ácidos disponíveis neste caso, já que a área de superfície e as quantidades de enxofre e fase tetragonal para esta amostra são significativamente menores que a das outras. Pequena quantidade de acetaldeído é produzida na amostra com PLURONIC a 200°C , diferentemente das amostras com IGEPAL e OTAB, o que sugere que nesta temperatura os sítios ácidos desta amostra não estão ativos da mesma maneira que os das outras amostras. Elevadas temperaturas favorecem a produção de eteno, enquanto em temperaturas inferiores a 250°C prevalecem a formação de éter dietílico (OTAB, IGEPAL e PLURONIC) ou acetaldeído (SDS). Este comportamento indica que os sítios ácidos mais fortes são ativados em temperaturas superiores a 250°C .

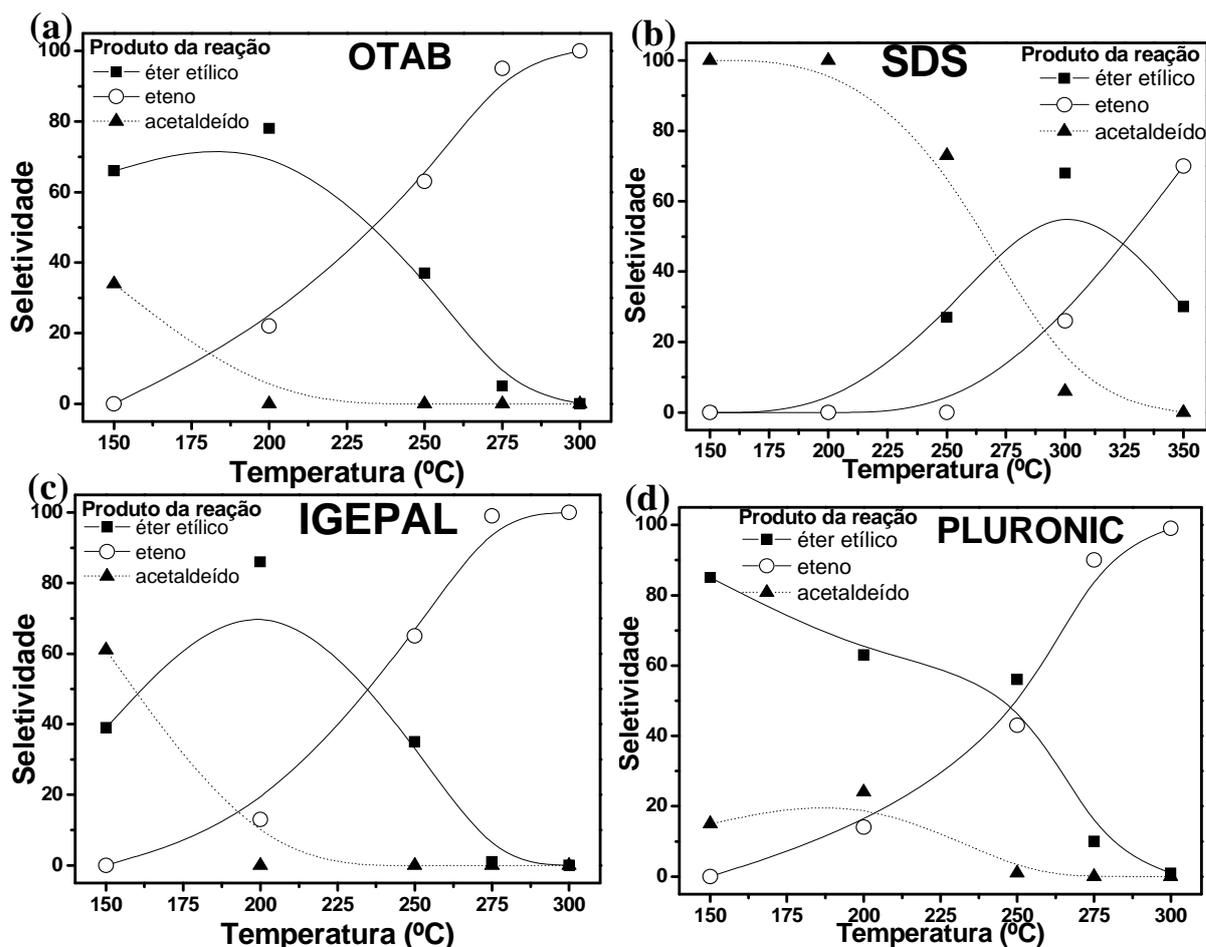


Figura 37. Seletividade da reação de desidratação do etanol na produção de éter etílico, eteno e acetaldeído em função da temperatura para as espumas preparadas a partir do (a) OTAB, (b) SDS, (c) IGEPAL e (d) PLURONIC.

3.2 Efeito da mistura de tensoativos nas espumas

A escolha do tensoativo empregado na formação das espumas líquidas é de fundamental importância para a obtenção da espuma cerâmica com as características estruturais desejadas. Como observado na seção anterior o tensoativo aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS) proporcionou a obtenção de espumas cerâmicas com elevada porosidade e produção de monolitos com estabilidade mecânica suficiente para ser manuseado sem a ocorrência de fratura. Além disso, o copolímero em bloco PLURONIC F-127, permitiu a obtenção de espumas com elevada área de superfície e a presença de macro e mesoporos. Considerando a possibilidade de ter estas propriedades em um mesmo material, ou seja, elevada porosidade, estabilidade mecânica, área de superfície elevada e a presença de macro-mesoporos, foram empregadas diferentes proporções destes

dois tensoativos na produção das espumas cerâmicas. A composição das amostras seguiu as porcentagens em massa de 10, 12,5 e 15% da mistura dos tensoativos e 90, 87,5 e 85% da suspensão aquosa de zircônia sulfatada, já considerando a adição do ácido sulfúrico para a gelatinização do sistema. A tabela 2 contém as quantidades de tensoativos empregadas em cada amostra, em razão mássica e molar. Há diversos estudos sobre o emprego desses tensoativos em um mesmo sistema visando a formação ou supressão de micelas de acordo com as proporções dos mesmos e da temperatura ^{111; 112; 113}.

Tabela 2. Razões mássica e molar dos tensoativos SDS e PLURONIC F-127 nas espumas líquidas empregadas como molde dos poros.

Razão mássica SDS/PLU	10% tensoativo	12,5% tensoativo	15% tensoativo
	<i>n</i> SDS/ <i>n</i> PLURONIC	<i>n</i> SDS/ <i>n</i> PLURONIC	<i>n</i> SDS/ <i>n</i> PLURONIC
1*	-	-	-
0,8	175	102	102
0,5	44	44	44
0,3	19	19	19
0*	-	-	-

* Somente SDS (razão 1) ou PLURONIC (razão 0) na espuma.

3.2.1 Análise por SAXS da nanoestrutura dos géis de espuma líquida

As curvas de SAXS das amostras no estado de gel contendo diferentes quantidades de tensoativos e proporções SDS/PLURONIC são apresentadas na figura 38. Nota-se a presença de picos finos e intensos, característicos de fenômenos de difração por arranjos periódicos. As figuras 38.d e 38.f são ampliações das regiões em que estes picos são observados nas figuras 38.c e 38.e, respectivamente. Algumas amostras (figuras 38.d e 38.f.) apresentaram dois picos de difração cuja razão entre as posições é um número inteiro. Esta condição é geralmente resultante de harmônicos de difração em estruturas lamelares. A formação da estrutura lamelar está diretamente relacionada ao aumento da concentração de tensoativos no sistema ^{56; 57}. Este tipo de estrutura é observada para as amostras com razão SDS/PLU = 0,5 e 12,5% de tensoativo, e nas amostras com razões SDS/PLU = 0,7; 0,5 e 0,3 com 15% de tensoativo. Pode-se observar a correlação entre a quantidade de tensoativo no sistema e a formação da estrutura lamelar, já que com 10% de tensoativo este comportamento não é observado, e ocorre em apenas uma das amostras preparada com 12,5% de tensoativo.

A figura 38.b apresenta as curvas de SAXS das amostras com 10% de tensoativo tratadas termicamente a 600°C, onde se observa o desaparecimento dos picos difração que estavam presentes nas amostras no estado gel. O comportamento linear com inclinação -4 é consistente com o previsto pela Lei de Porot ($I=kq^{-4}$) para o caso de sistemas bifásicos com interface lisa e bem definida. Comportamento semelhante foi observado para as amostras secas a 100°C, que não é mostrado no presente documento.

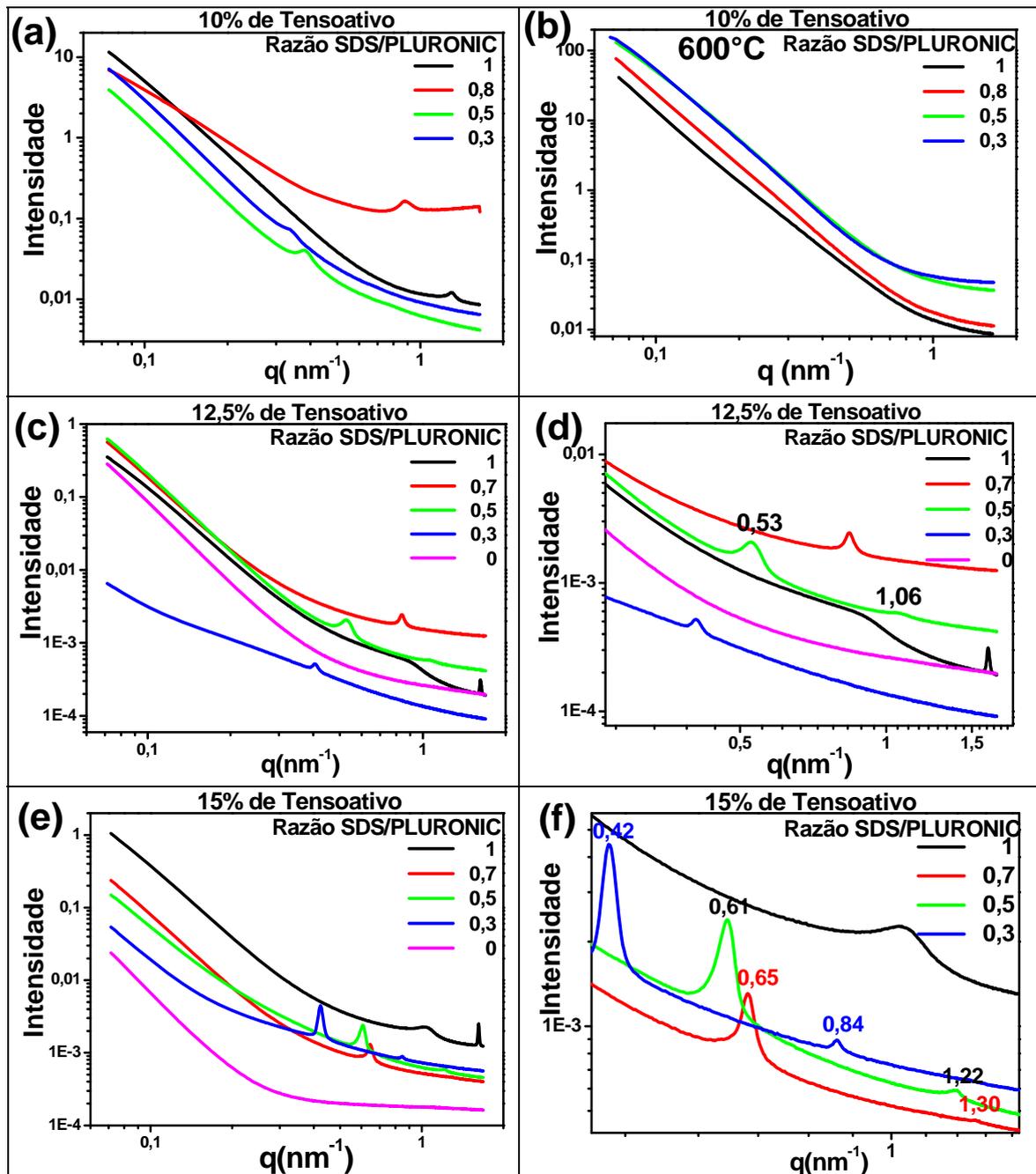


Figura 38. Curvas de SAXS das amostras de espumas líquidas (gel úmido, a, c-e) com 10, 12,5 e 15% de tensoativos e diferentes razões SDS/PLURONIC e (b) das amostras com 10% de tensoativo tratadas a 600°C.

Na figura 39 são apresentadas as curvas de SAXS medidas durante o acompanhamento *in-situ* do aquecimento da amostra com SDS e 12,5% de tensoativo. O desaparecimento do pico situado próximo à 1nm^{-1} é observado em temperaturas entre 58 e 60°C . O aumento da temperatura e eliminação do solvente faz com que a estrutura formada pelo tensoativo desapareça. Este comportamento foi relatado em sistemas SDS/PLURONIC F-127 em temperaturas próximas a 50°C tendo sido atribuído ao fenômeno de sinerese, que é a expulsão do solvente da fase gel ¹¹⁴. Isto faz com que as essas estruturas que poderiam direcionar os mesoporos sejam suprimidas durante a secagem. Além disto, é importante notar que a região linear observada no gráfico log-log da figura 39 que as curvas têm inclinações em torno de -3,6 (Lei de Porod), indicativos do espalhamento da superfície de grandes objetos no interior dos quais se situam as estruturas com arranjo periódico lamelar.

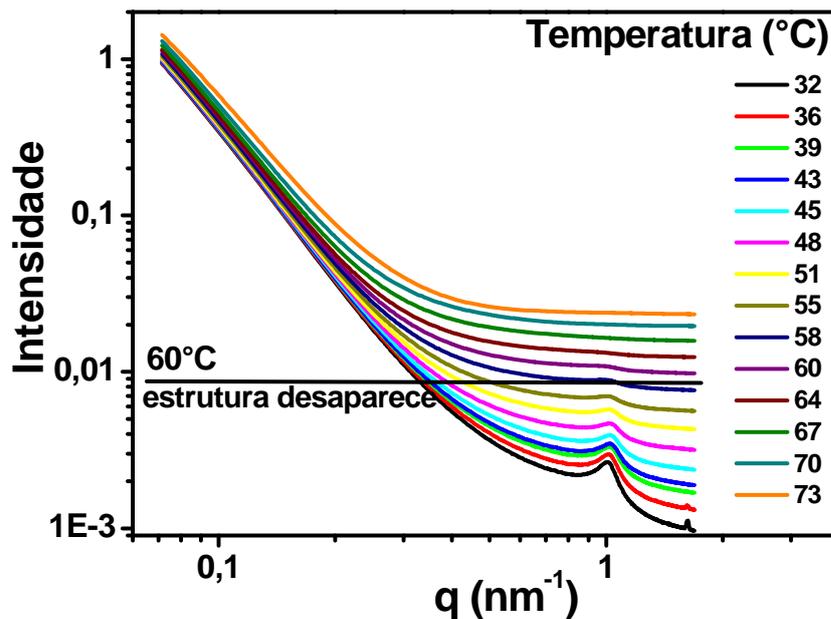


Figura 39. Curvas de SAXS da amostra com 12,5% de tensoativo e SDS em função da temperatura de aquecimento.

3.2.2 Efeito da mistura de tensoativos na estrutura porosa e cristalina das espumas cerâmicas

A evolução da densidade aparente e porosidade das espumas, obtidas por piconometria de fluido seco, em função da quantidade de tensoativo e razão SDS/PLURONIC é apresentada na figura 40. Comportamento semelhante para porosidade e densidade aparente em função da razão SDS/PLURONIC é observado

para todas as quantidades de tensoativo (10, 12,5 e 15%). Notam-se maiores porosidades e menores densidades aparentes nas amostras preparadas com SDS, atingindo um máximo (próximo de 90%) em quase todas as misturas contendo SDS. Desta maneira, a quantidade de poros presentes nas amostras está diretamente relacionada ao SDS. O tensoativo aniônico SDS atua estabilizando a interface ar/líquido, favorecendo a formação da espuma líquida e conferindo maior volume de poros as amostras sólidas.

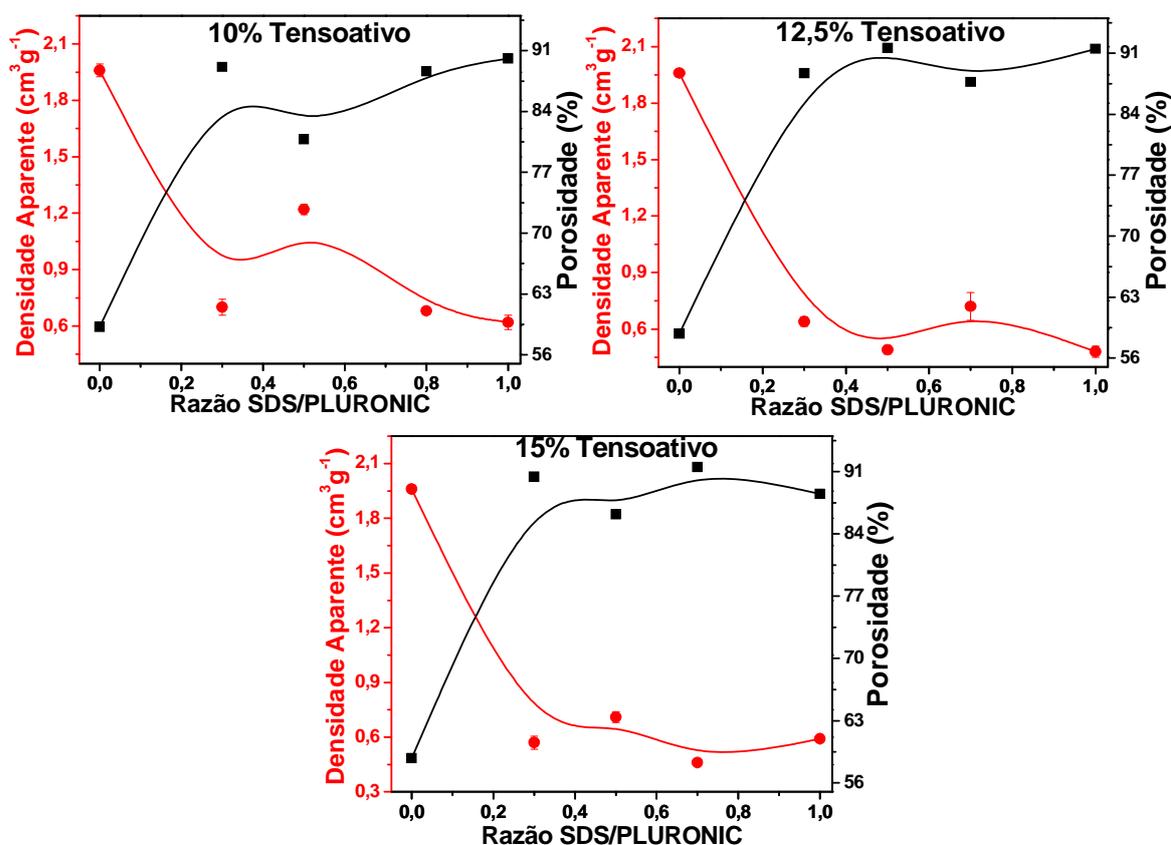


Figura 40. Evolução da densidade aparente e da porosidade das espumas em função da quantidade de tensoativo (10, 12,5 e 15%) e da razão SDS/PLURONIC. Dados de picnometria de fluido seco.

Os resultados relacionados às características porosas das espumas, como volumes de poros, diâmetros médios de macroporos e área de superfície, são apresentados na tabela 3. Também há discrepâncias nos valores de volumes de poros entre a picnometria e a porosimetria para algumas amostras. As maiores variações são observadas quando há grande quantidade de macroporos, como nas amostras com 10% de tensoativo e razões 1, 0,8 e 0,3 que apresentaram volume de intrusão de mercúrio muito maior (em torno de $1\text{cm}^3\text{g}^{-1}$) que o volume de poros

obtido por picnometria. Como estes poros são analisados por porosimetria de mercúrio em baixas pressões, pode haver variações no volume durante o preenchimento da grande quantidade de poros nesta região, que são os primeiros pontos do gráfico da figura 41. Essas variações podem acarretar em diferenças no valor real do volume de poros, que é corretamente determinado por picnometria de fluido seco, já que nesta técnica não há penetração do fluido sólido nos poros do material, e o valor do volume total (poros + estrutura sólida) é obtido para o cálculo correto do volume de poros. Analisando, então, os volumes de poros obtidos por picnometria de fluido seco da tabela 3 foram observados maiores valores para as amostras com maiores quantidades de SDS, com pequenos desvios em alguns casos, como para a amostra com 12,5% de tensoativo e razão 0,7, com $1,22\text{cm}^3\text{g}^{-1}$. Os maiores volumes obtidos foram para as amostras com 15% e razão 0,7 ($2,00\text{cm}^3\text{g}^{-1}$), e com 12,5% e razão 1 ($1,90\text{cm}^3\text{g}^{-1}$). As pequenas variações nestes volumes de poros podem estar relacionadas a desestabilizações da espuma líquida durante os processos de envelhecimento e secagem do material.

Tabela 3. Características porosas das espumas preparadas por moldes de espuma líquida e mistura de tensoativos SDS/PLURONIC. Volume de poros obtidos por picnometria de fluido seco, diâmetro médio de macroporos por porosimetria de Hg e área de superfície por adsorção de N_2 .

% tensoativo – razão SDS/PLURONIC	Volume de Poros (cm^3g^{-1})	Diâmetro médio de macroporos (μm)	Área de Superfície (m^2g^{-1})
10 – 1	$1,45 \pm 0,008$	17; 1,8	$20,9 \pm 2,1$
10 – 0,8	$1,30 \pm 0,005$	47; 2,7	$27,4 \pm 2,7$
10 – 0,5	$0,66 \pm 0,003$	76; 0,4	$30,6 \pm 3,1$
10 – 0,3	$1,27 \pm 0,008$	23; 0,1	$37,5 \pm 3,8$
10 – 0	$0,30 \pm 0,002$	0,1	$119 \pm 6,0$
12,5 – 1	$1,90 \pm 0,011$	8,4; 1,8	$8,0 \pm 0,8$
12,5 – 0,7	$1,22 \pm 0,012$	77; 0,5	$9,4 \pm 0,9$
12,5 – 0,5	$1,85 \pm 0,005$	37; 0,2	$21,5 \pm 2,2$
12,5 – 0,3	$1,39 \pm 0,007$	37; 1,2	$31,5 \pm 3,2$
12,5 – 0	$0,30 \pm 0,002$	20; 0,1	$53,0 \pm 2,7$
15 – 1	$1,49 \pm 0,001$	10; 1,8	$3,7 \pm 0,4$
15 – 0,7	$2,00 \pm 0,008$	25; 0,3	$9,2 \pm 0,9$
15 – 0,5	$1,21 \pm 0,005$	76; 0,2	$16,1 \pm 1,6$
15 – 0,3	$1,57 \pm 0,010$	37; 1,2	$24,8 \pm 2,5$
15 – 0	$0,30 \pm 0,001$	77	$61,4 \pm 3,1$

Os valores de diâmetro médio de macroporos obtidos por porosimetria de mercúrio são também apresentados na tabela 3. Não há variações sistemáticas com as quantidades de tensoativos e razões SDS/PLURONIC analisadas. Em todas as amostras preparadas com SDS observam-se duas famílias de macroporos, que podem ser melhor visualizadas a partir das curvas de distribuição de tamanho de poros mostradas na figura 41. Uma das famílias de macroporos apresenta-se entre 20 e 77 μm , e a outra família de poros menores entre 0,1 e 2,7 μm . Os macroporos estão ligados a incorporação de ar pelo processo de agitação vigorosa, e desta maneira é difícil controlar o seu tamanho.

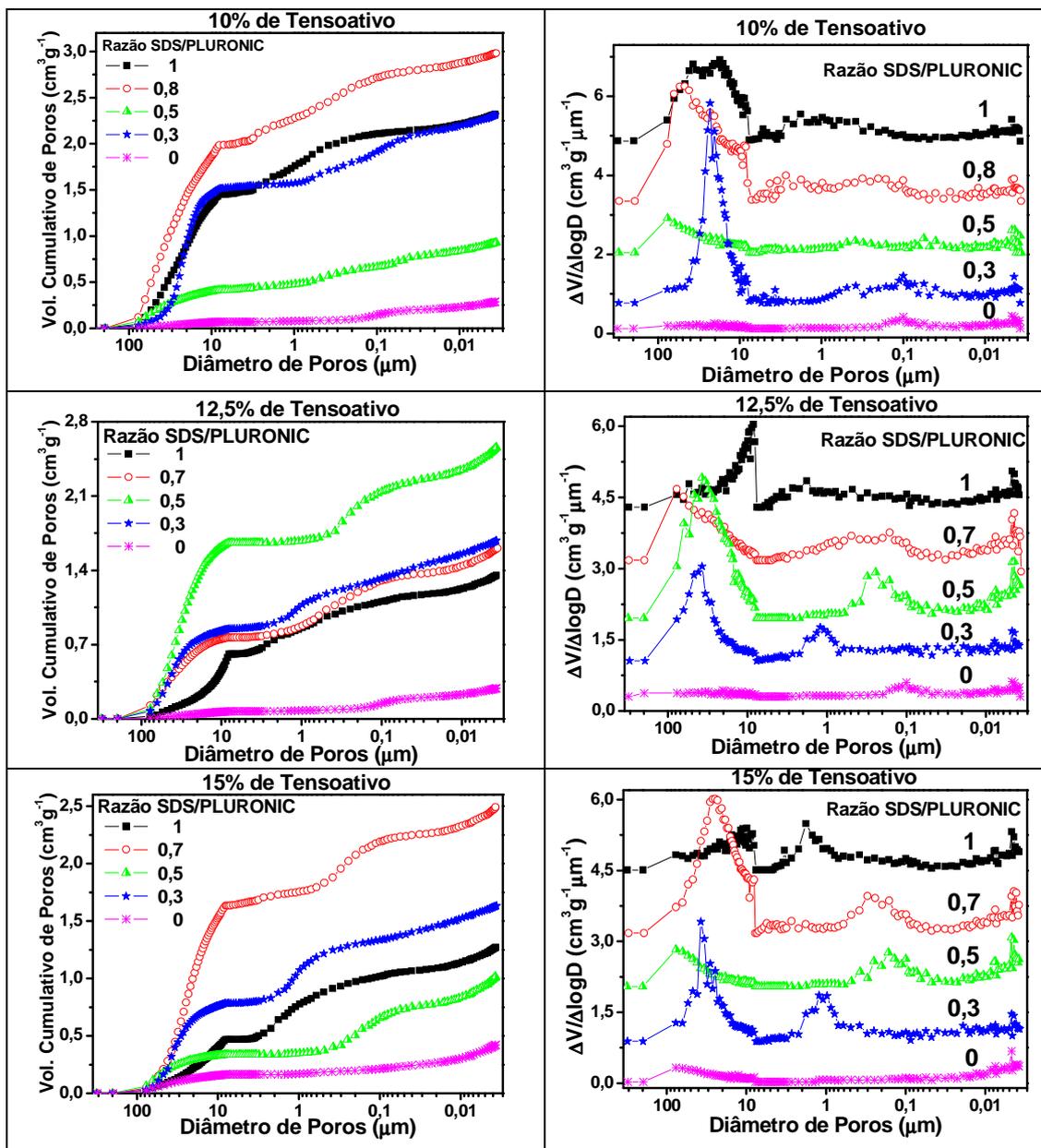


Figura 41. Distribuição de tamanho de poros das espumas cerâmicas em função da quantidade de tensoativo (10, 12,5 e 15%) e da razão SDS/PLURONIC.

A figura 42 mostra as imagens obtidas por MEV da macroestrutura das espumas preparadas com razão SDS/PLURONIC de 0,3. Nas amostras preparadas com 10% de tensoativo observam-se que as paredes dos poros são mais homogêneas. Com o aumento da quantidade de tensoativo as paredes tornam-se mais rugosas e com aspecto esfoliado, como mostra o detalhe da figura 42.d. A micrografia da amostra com 15% de tensoativo permite visualizar a presença de grandes poros ($>100\mu\text{m}$) e alguns poros parcialmente fechados nas paredes desses poros maiores. As plaquetas que compõem a estrutura das paredes dos poros como observada na figura 42.d é característica do precursor de zircônia sulfatada⁹⁶.

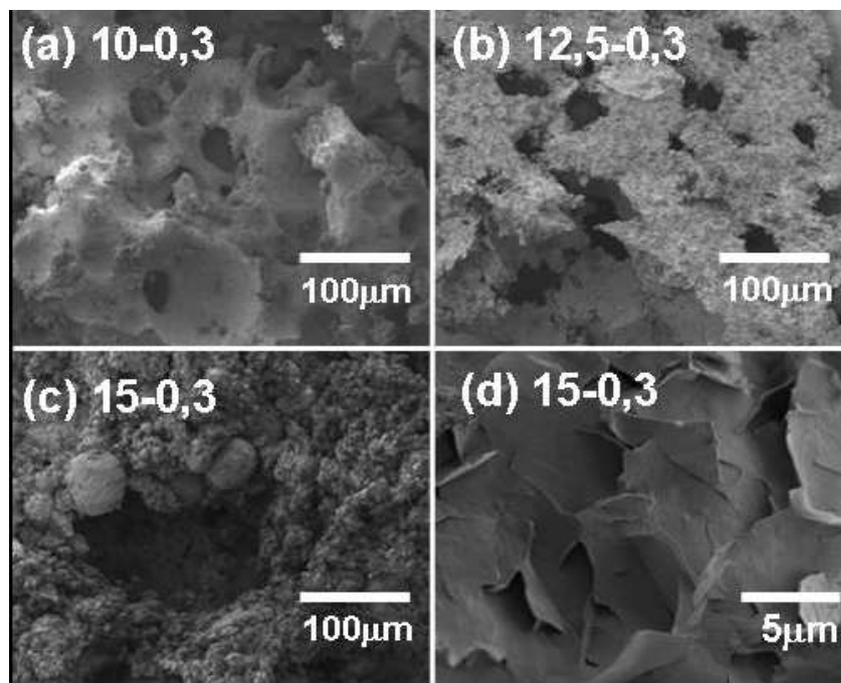


Figura 42. Microscopia eletrônica de varredura das amostras com diferentes quantidades de tensoativo e razão SDS/PLURONIC 0,3.

A tabela 3 apresenta os valores de área de superfície obtidos por medidas de adsorção-dessorção de N_2 . Na figura 43 pode ser melhor visualizado o efeito da quantidade de tensoativo na área de superfície das espumas cerâmicas. Observa-se a diminuição da área de superfície com o aumento da razão SDS/PLURONIC. Estudos envolvendo misturas de SDS e PLURONIC F-127 em solução aquosa^{111; 112; 113; 114} mostram que maiores quantidades de SDS podem impedir a formação das micelas do PLURONIC por desfazer a forma enrolada da molécula, necessária para a micelização. Como esquematizado na figura 44, o SDS liga-se as cadeias de polipropileno no meio da molécula do copolímero em bloco, que é a parte com

caráter hidrofóbico ¹¹¹. De acordo com Hecht *et al.* ¹¹⁴, entre cinco e sete moléculas de SDS podem ligar-se a uma molécula de PLURONIC F-127 da maneira exemplificada no esquema da figura 44. Em concentrações muito altas do tensoativo SDS a concentração crítica de agregação da parte menos hidrofóbica da molécula será ultrapassada, até todas as moléculas do PLURONIC estarem saturadas com SDS ¹¹⁴. Sendo assim, como há muito mais moléculas de SDS nas amostras com razões 0,5 e 0,7 (razões em mols SDS/PLURONIC de 44 e 102 respectivamente, tabela 2), há grande possibilidade deste efeito estar contribuindo com a diminuição da área de superfície. Após atingir a saturação das ligações entre as moléculas de SDS e de PLURONIC, há a formação de micelas de SDS livres ¹¹³, o que está relacionado ao maior volume de poros das amostras com maiores quantidades de SDS.

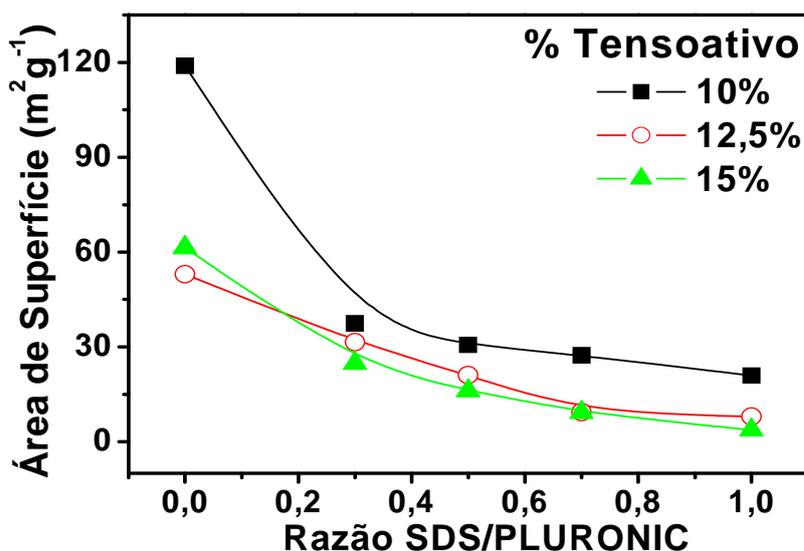


Figura 43. Área de superfície das espumas preparadas com diferentes quantidades de tensoativos e razões SDS/PLURONIC.

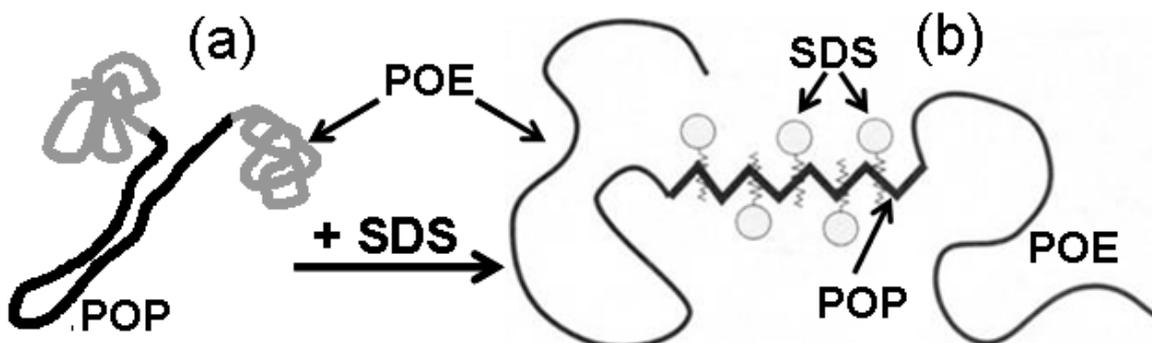


Figura 44. (a) Configuração enovelada da molécula de PLURONIC para a formação da micela e (b) configuração esticada do agregado SDS/PLURONIC F-127 ¹¹¹.

Na figura 45 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 . As isotermas são do tipo II e as histereses do tipo H3. As isotermas do tipo II estão relacionadas a materiais macroporosos e as histereses H3 a agregados de plaquetas que formam poros do tipo fendas. As histereses com razões 0,7 foram omitidas por apresentarem comportamento praticamente idêntico ao das amostras com razão 1 (somente com SDS). Nas amostras sem PLURONIC praticamente não se observa laço de histerese, o que é condizente com ausência de mesoporos observada na distribuição de tamanho de mesoporos (fig. 46).

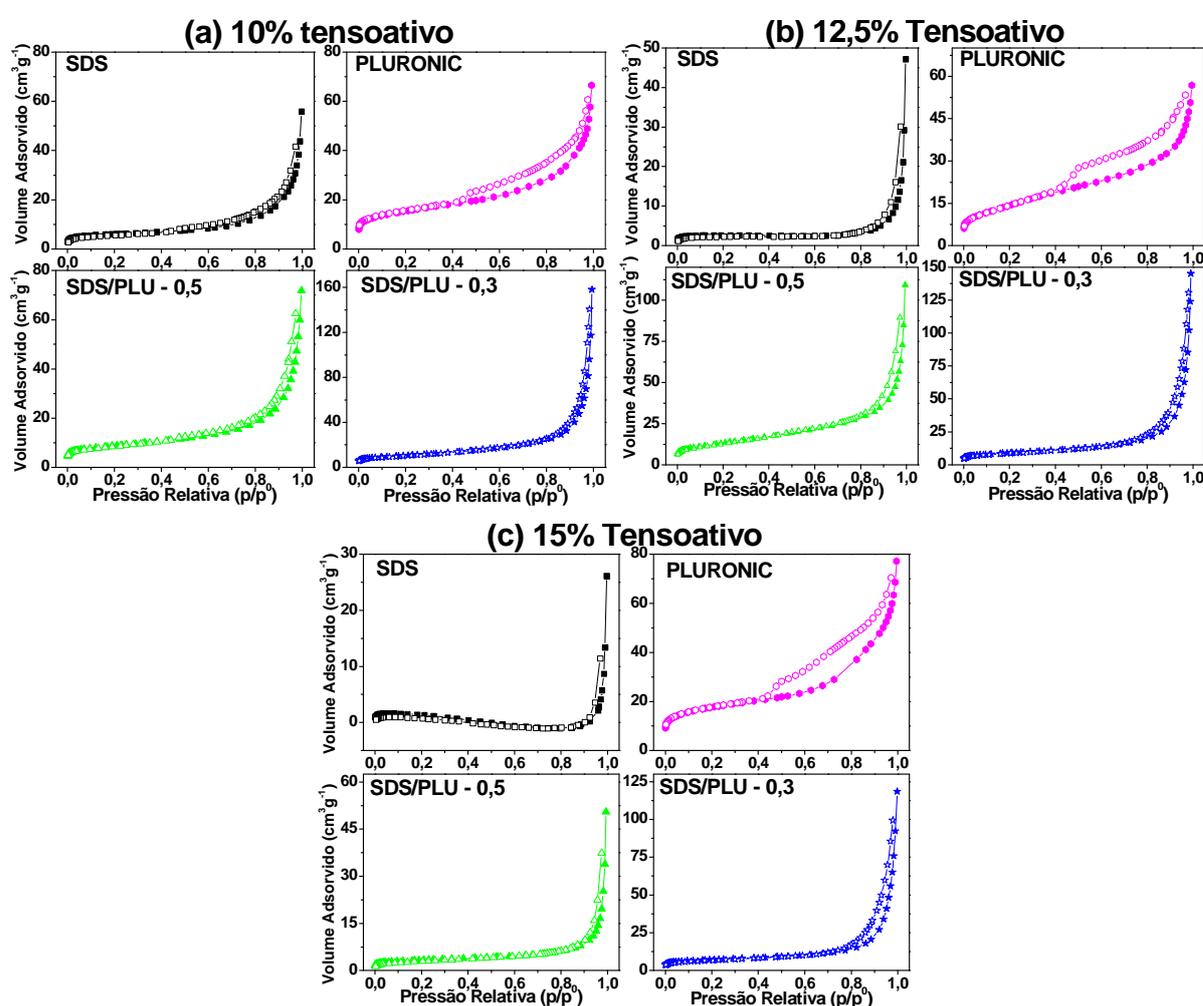


Figura 45. Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras preparadas com (a) 10%, (b) 12,5% e (c) 15% de tensoativo para diferentes razões SDS/PLURONIC.

A distribuição de mesoporos das amostras preparadas com diferentes quantidades de tensoativos e razões SDS/PLURONIC são apresentadas na figura 46. A presença de mesoporos é favorecida em menores quantidades de tensoativos

(10%, fig. 46.a), em que podem ser observadas mais de uma família de mesoporos: uma em torno de 3nm e outra com uma larga distribuição acima de 10nm, compreendendo tamanhos de 10 a 100nm, como no caso da amostra com razão SDS/PLURONIC 0,3 e 10% de tensoativo. Nas amostras com 12,5 e 15% de tensoativo os mesoporos estão diretamente relacionados a presença do PLURONIC, e são observados nas razões 0,5, 0,3 e 0. A distribuição destes poros também é larga, observando-se uma componente estreita centrada em 3,8nm apenas quando não emprega SDS (amostra razão 0 – somente com PLURONIC). A amostra com razão 1 e 15% de tensoativo não apresentou dados suficientes para ser incluída no gráfico da figura 46.c, devido a ausência de mesoporos.

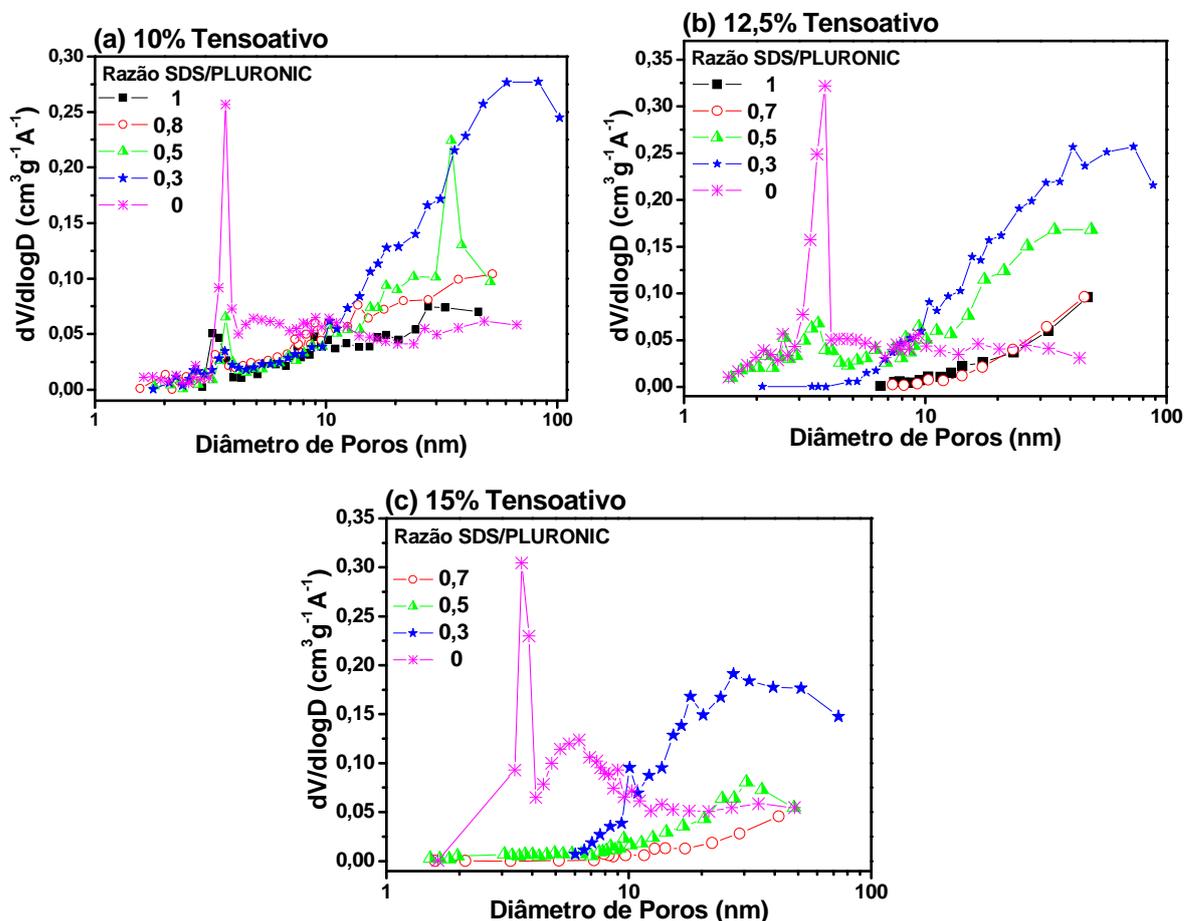
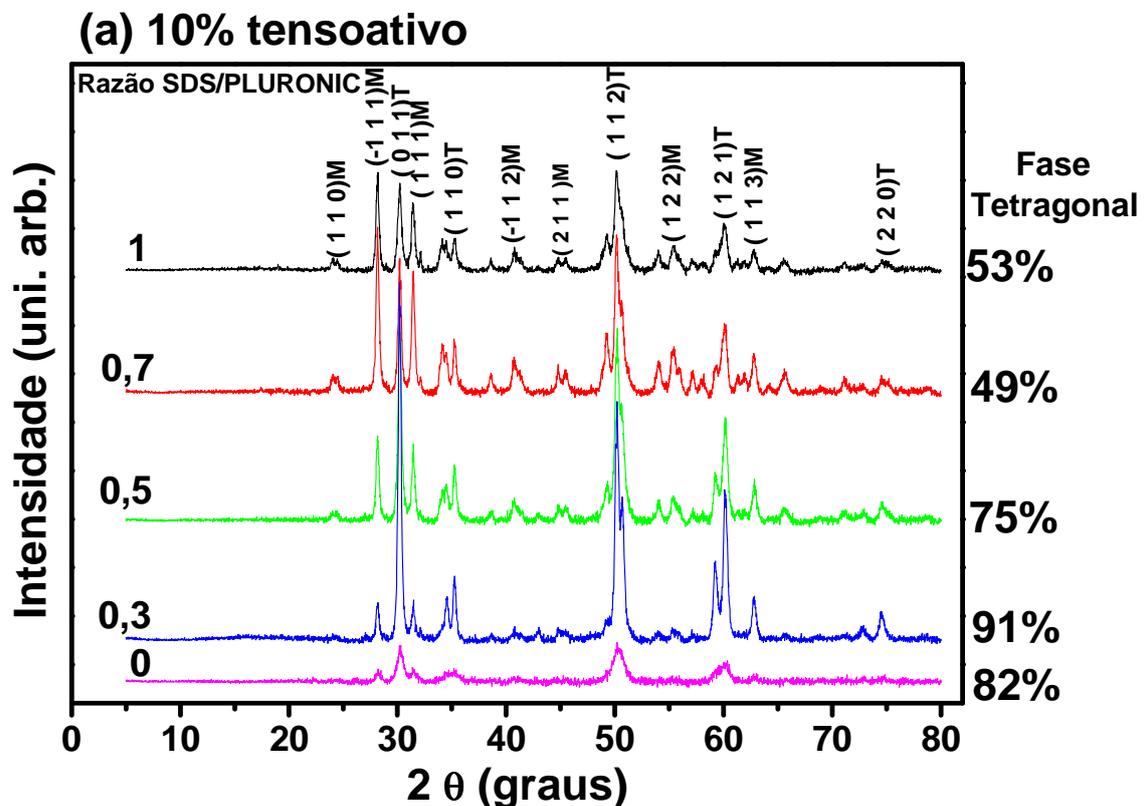


Figura 46. Distribuição de mesoporos das amostras preparadas com (a) 10%, (b) 12,5% e (c) 15% de tensoativo para diferentes razões SDS/PLURONIC.

A figura 47 apresenta os difratogramas de raios X e as porcentagens de fase tetragonal da zircônia presentes nas espumas cerâmicas preparadas com diferentes quantidades de tensoativo e razões SDS/PLURONIC. As amostras preparadas somente com PLURONIC (razão 0) apresentam menor cristalinidade, verificada pela

menor intensidade dos picos no difratograma. Este fato pode estar relacionado ao tamanho da molécula de PLURONIC e seu arranjo para formação das micelas provocando limitações para o crescimento dos cristalitos, já que a parte hidrofílica da cadeia do tensoativo pode criar canais nanométricos nas paredes dos mesoporos (fig. 15). Com a adição de SDS (razões 0,3 e maiores) nota-se a presença de picos de difração finos e intensos característicos da maior cristalinidade. Para as razões SDS/PLURONIC 0,7 e 1 houve o aumento da porcentagem de fase tetragonal com o aumento da quantidade de tensoativo. Nessas amostras há maior adição de sulfatos no meio devido ao aumento da quantidade de SDS, o que pode estar causando o aumento na porcentagem de fase tetragonal, que está diretamente relacionada a presença de sulfato na zircônia. As amostras com razões SDS/PLURONIC 0,5 e 0,3 não apresentaram nenhuma tendência regular entre a quantidade de tensoativo e de fase tetragonal, que ocorre sempre em quantidades superiores a 70%. O pico de difração observado em torno de 20° para a amostra 0,7 e 12,5% de tensoativo (fig. 47.b) relaciona-se a formação de sulfato de sódio (ficha ASTM-PDF nº 32-1162, anexo 3). Como este fato foi observado apenas nesta amostra, atribuiu-se este composto a não homogeneização adequada do tensoativo no meio.



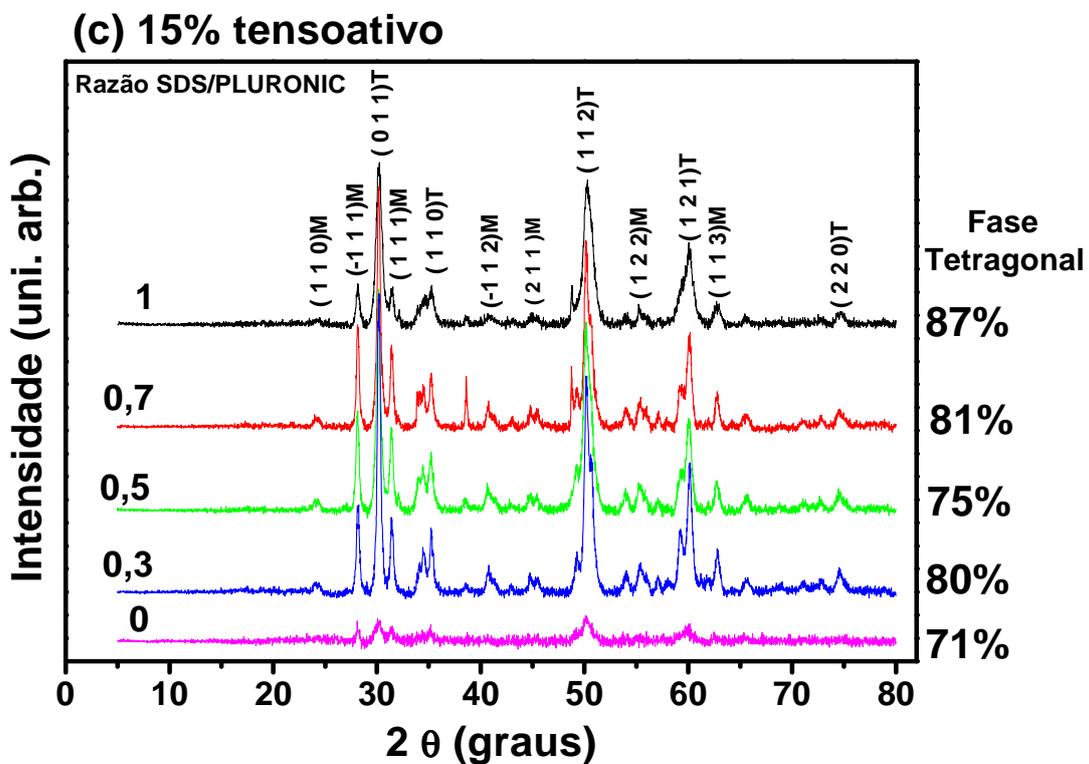
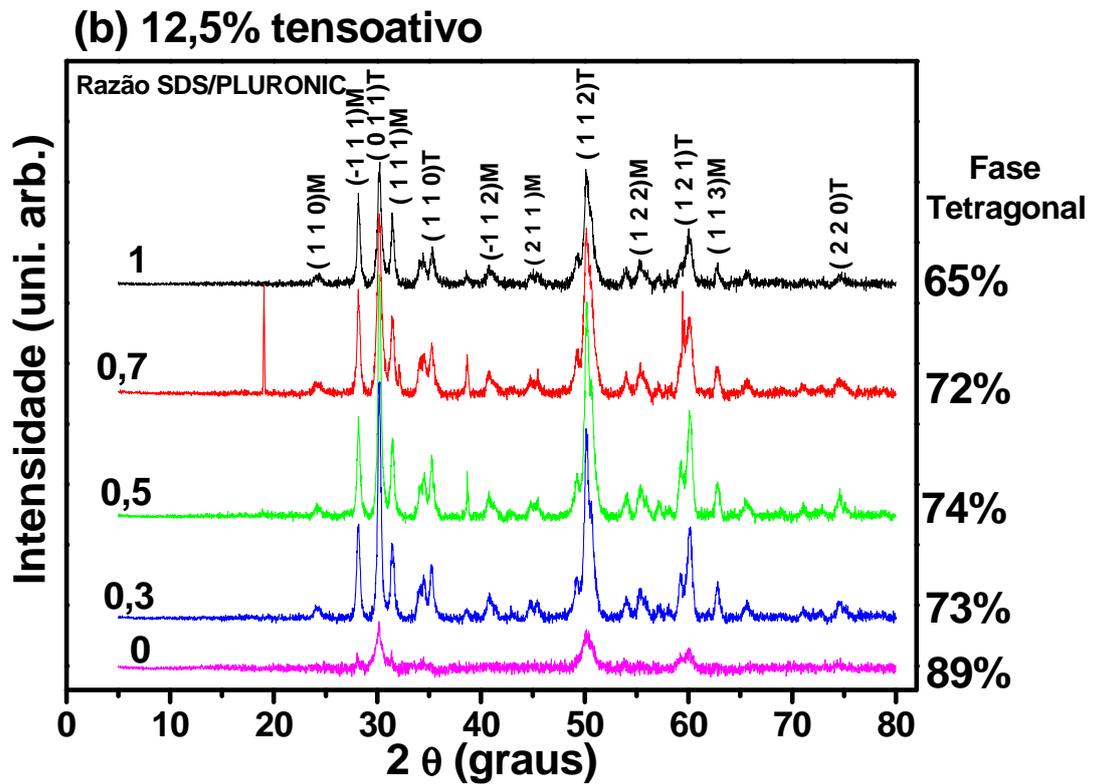


Figura 47. Difratogramas de raios X das espumas de zirconia preparadas com (a) 10%, (b) 12,5% e (c) 15% de tensoativo para diferentes razões SDS/PLURONIC, T - fase tetragonal e M - fase monoclinica.

3.3 Conclusões parciais

O estudo dos efeitos dos parâmetros de preparação de espumas cerâmicas de zircônia a partir da conjugação de moldes de espumas líquidas com o processo sol-gel permitiu demonstrar o potencial deste processo na obtenção de materiais com distribuição hierárquica de poros. Os macroporos apresentaram formato esferoidal com as paredes texturizadas. As micrografias obtidas por MEV indicam que as paredes dos macroporos são formadas pelo empilhamento não paralelo de plaquetas. Os mesoporos apresentam formato de fendas de acordo com a análise das histereses das isotermas de adsorção de nitrogênio, com uma distribuição larga de tamanho de poros.

A partir das análises das espumas cerâmicas preparadas por moldes de espuma líquida e diferentes tensoativo pode-se concluir que:

* O tensoativo aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS) permite a manutenção da estrutura de poros macroscópicos, produzindo monolitos sem trincas e com um elevado volume de poros ($2,4\text{cm}^3\text{g}^{-1}$). Porém, com este tensoativo não se observou a formação de mesoporos, resultando em espumas com a menor área de superfície dentre as amostras analisadas ($4,9\text{m}^2\text{g}^{-1}$). Esta característica juntamente com a menor porcentagem de fase tetragonal e grupos sulfato prejudicou a atividade catalítica destas amostras avaliada pela reação modelo de desidratação do etanol.

* O tensoativo catiônico brometo de octadeciltrimetilamônio (OTAB) produziu espumas com elevada porosidade (90%) e área de superfície ($52\text{m}^2\text{g}^{-1}$), com a parede dos poros texturizadas, resultando em uma estrutura hierárquica de poros. A presença da fase tetragonal da zircônia associada a elevada quantidade de grupos sulfato e a porosidade hierárquica propiciou a conversão total do etanol a eteno na reação de desidratação do etanol em temperaturas inferiores a 300°C . Com isto ficou demonstrada a potencialidade dessas espumas como catalisador heterogêneo.

* O emprego do tensoativo não-iônico IGEPAL[®] 850 na formação de espumas líquidas conduz a bons resultados na formação de mesoporos e de espumas com elevada porosidade (86%), volume de poros ($1,4\text{cm}^3\text{g}^{-1}$) e áreas de superfície ($79\text{m}^2\text{g}^{-1}$). A propagação de trincas prejudica a manutenção da macroporosidade das

espumas. Os mesmos fatores mencionados acima para o tensoativo catiônico permitiram ao IGEPAL apresentar elevada atividade catalítica na reação de desidratação do etanol.

* *O tensoativo não-iônico PLURONIC-F127* apresentou elevadas áreas de superfície ($104\text{m}^2\text{g}^{-1}$) devido a formação de mesoporos na espuma cerâmica. A maior porcentagem de fase tetragonal associada a área disponível de sítios ácidos permitiu a conversão total do etanol a eteno a 300°C . A menor quantidade de macroporos que das amostras com IGEPAL e OTAB fez com que as espumas cerâmicas produzidas com o PLURONIC apresentassem atividade catalítica ligeiramente inferior a estas outras amostras.

Os resultados observados do emprego das espumas cerâmicas como catalisadores na reação de desidratação do etanol são muito promissores, com conversão total do etanol a eteno em temperaturas relativamente baixas (300°C). Foi possível observar que a presença de meso e macroporos e elevada área de superfície favorece o transporte das moléculas do reagente aos sítios ativos do catalisador, e a associação dos sítios ácidos na zircônia sulfatada com a presença da fase tetragonal contribuem com o bom desempenho como catalisador heterogêneo.

O uso de espumas líquidas como moldes dos poros e a mistura de tensoativos para promover a incorporação de ar ao sistema favoreceram a obtenção de espumas com elevados volumes de poros, áreas de superfície e porosidades. As medidas de SAXS das amostras no estado de gel elucidaram o comportamento das mesoestruturas formadas nas espumas líquidas. Foi evidenciada presença de estruturas lamelares nas amostras com maiores quantidades de tensoativos, e a inclinação das curvas na região de Porod indicam que estas estruturas estão no interior de objetos maiores com superfícies praticamente lisas. O processo de secagem do material destrói as estruturas periódicas formadas no gel.

As misturas PLURONIC/SDS conduzem à formação de macro e mesoporos apenas quando são empregadas pequenas quantidades de SDS. Isto se deve a supressão da formação das micelas de PLURONIC pelas moléculas de SDS. A adição de grandes quantidades SDS estabiliza a interface líquido/ar e permitir aumentar o maior volume de poros.

Capítulo 4

Emprego de emulsões como moldes dos poros

4.1 Efeito de diferentes tensoativos na microestrutura das espumas

A energia interfacial em emulsões é diminuída a valores muito pequenos quando se utiliza um co-tensoativo no sistema emulsivo, possibilitando a obtenção de microemulsões⁵⁶. Visando a manutenção dos mesoporos nas espumas, e a obtenção de uma família de poros intermediária entre os meso e macroporos, com distribuição mais estreita, optou-se por adicionar um co-tensoativo (1-pentanol) nas espumas cerâmicas preparadas por moldes de emulsão. Estudos anteriores mostraram que o uso do 1-pentanol associado ao IGEPAL em moldes de emulsão possibilita a obtenção de materiais com elevada porosidade e estrutura macroporosa bem definida⁵⁴. A composição em massa das amostras foi de 75% do sol aquoso de sulfato básico de zircônio, já considerando a adição de ácido sulfúrico para a gelatinização do sistema, 10% do tensoativo sólido, 5% do co-tensoativo e 10% de fase apolar decahidronaftaleno (DHN). A razão em massa co-tensoativo/tensoativo foi de 0,5.

A figura 48 apresenta os gráficos de volume cumulativo de poros (a) e distribuição diferencial de tamanho de poros (b) obtidos por porosimetria de mercúrio das espumas cerâmicas preparadas por moldes de emulsão. Há significativa diferença entre os tamanhos de poros das espumas preparadas com tensoativos iônicos e não-iônicos. Os tensoativos não-iônicos formam os macroporos com tamanho médio de 35 μm para o PLURONIC e 53 μm para o IGEPAL (tabela 4), que também foram observados nas amostras obtidas por moldes de espumas líquidas (fig. 28). Este comportamento pode ser explicado pela manutenção de bolhas de ar no sistema, ou mesmo pela coalescência das micelas preenchidas por óleo, principalmente no caso do PLURONIC, onde a família de poros intermediária entre os meso e macroporos não é observada. As famílias principais de poros das espumas com SDS e OTAB apresentaram tamanhos de 0,11 e 0,49 μm , respectivamente (tabela 4). A presença do co-tensoativo manteve estes tamanhos de poros e também uma família de tamanho inferior a 0,01 μm que pode ter origem nos moldes micelares. A família de macroporos praticamente desapareceu com a adição da fase apolar e tensoativos iônicos. Com isso, o volume de poros diminuiu drasticamente, o que se deve a maior adsorção das moléculas de tensoativo na interface líquido-líquido, impossibilitando a manutenção da espuma líquida que era responsável pelo elevado volume de macroporos (fig. 28.a).

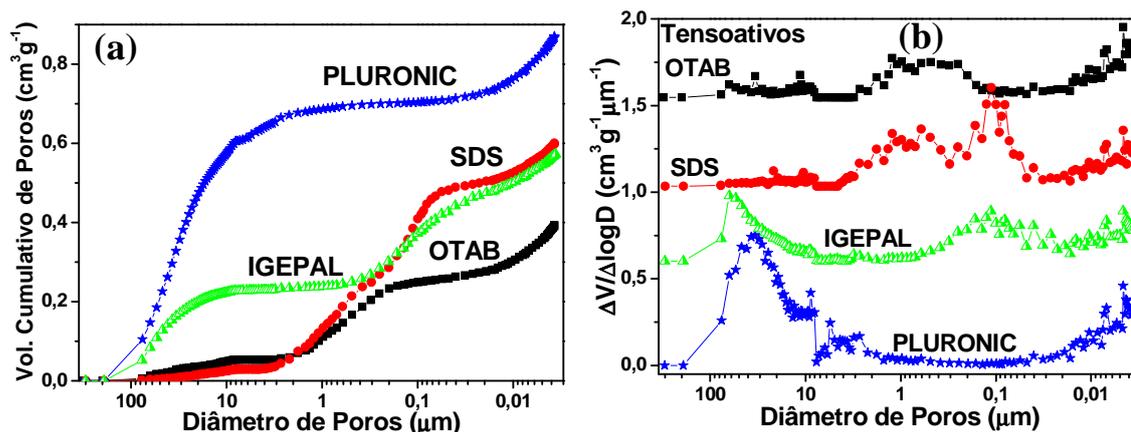


Figura 48. Distribuição volumétrica cumulativa (a) e distribuição diferencial de tamanho de poros (b) das espumas preparadas por moldes de emulsão, com diferentes tensoativos e com co-tensoativo.

O volume total de poros é maior para a espuma preparada com o PLURONIC como pode ser observado na tabela 4. O PLURONIC possui o maior volume de poros $0,87 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, e conseqüentemente menor densidade aparente ($0,88 \text{gcm}^{-3}$) e maior porosidade (83%). O co-tensoativo favorece a estabilização da interface líquido-líquido preferencialmente a interface líquido-gás para os tensoativos não-iônicos, diferentemente do apresentado para os tensoativos iônicos. Assim, os tensoativos iônicos são melhor aplicáveis a sistemas que envolvam moldes de espumas líquidas para os poros quando se analisa a macroporosidade das espumas cerâmicas.

A área de superfície das amostras preparadas por moldes de emulsão é apresentada na tabela 4. Comparadas com as amostras preparadas a partir de espumas líquidas (tabela 1), nota-se um aumento significativo da área da amostra derivada do tensoativo catiônico OTAB, que é de $139 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$. O tensoativo PLURONIC manteve uma área elevada, $94 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$, confirmando sua capacidade de promover a formação de materiais mesoporosos com elevada área de superfície independente da rota de preparação de espuma cerâmica. Já para o tensoativo SDS a área é bem pequena ($6,2 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$), revelando novamente que este tipo de tensoativo favorece a manutenção da macroporosidade do material, não tendo eficiência na criação de mesoporos com elevadas áreas de superfície.

Tabela 4. Propriedades das espumas cerâmicas preparadas por moldes de emulsão e com co-tensoativo. Dados de porosimetria de mercúrio e área de superfície por adsorção de N₂. Tamanhos e volumes de poros são referentes à família principal.

Tensoativo	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Densidade aparente (gcm ⁻³)	Porosidade (%)	Tamanho de macroporos (μm)	Volume de macroporos (cm ³ g ⁻¹)	Área de superfície (m ² g ⁻¹)
SDS	0,61 ±0,003	1,26 ±0,013	77 ± 0,38	0,11	0,47	6,2 ±0,6
OTAB	0,40 ±0,002	1,89 ±0,017	64 ± 0,32	0,49	0,21	139 ±7,0
IGEPAL	0,57 ±0,003	1,23 ±0,010	76 ± 0,34	53,3	0,23	120 ±6,0
PLURONIC	0,87 ±0,004	0,88 ±0,008	83 ± 0,38	35,2	0,70	94 ±4,7

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio são apresentadas na figura 49. Todas as isotermas não apresentam um patamar na região próxima a $p/p^0 = 1$, indicando a existência de macroporos. No entanto, o laço de histerese indica a presença de mesoporos na espumas preparadas com OTAB, IGEPAL e PLURONIC. O formato das histereses obtidas com os tensoativos PLURONIC e OTAB é composto por uma componente mais horizontal e outra mais vertical, sugerindo uma mistura das classes H2 e H3. Neste caso pode haver uma mistura de formato dos poros (fenda + cilindros). A isoterma da amostra preparada com o tensoativo SDS é idêntica as amostras preparadas com espumas líquidas contendo SDS (fig. 29.a), onde também não foi observado a presença de mesoporos. A distribuição do tamanho de poros (fig. 49.b) mostra a presença de duas famílias de poros para as amostras com PLURONIC, IGEPAL e OTAB, com tamanhos de poros entre 3,5 e 9nm para o PLURONIC e o IGEPAL e 3,3 e 7,5nm para o OTAB. Este comportamento é consistente com a coexistência de poros com diferentes formatos.

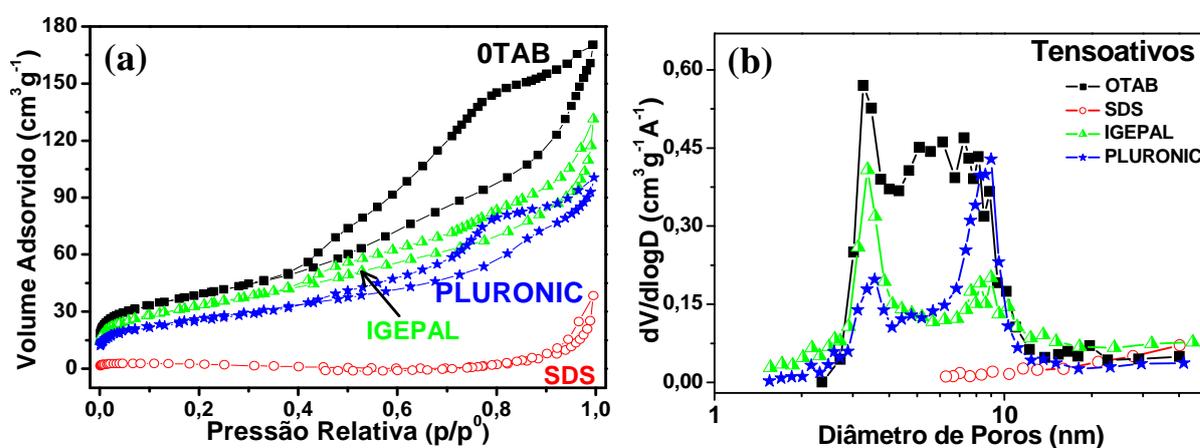


Figura 49. (a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de mesoporos das espumas preparadas por moldes de emulsão e diferentes tensoativos.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostradas na figura 50 revelam a microestrutura das espumas produzidas. Foram observados na amostra com IGEPAL macroporos parcialmente fechados, com poros menores em suas paredes (fig. 50.e-f). Os poros observados nas outras amostras possuem forma irregular e assemelham-se a cavidades, porém, conferem uma estrutura texturizada característica de sistemas hierárquicos^{3; 29}. A estrutura que forma a parede dos poros é constituída por uma série de plaquetas encaixadas que está relacionada a estrutura do precursor de zircônia sulfatada⁹⁶.

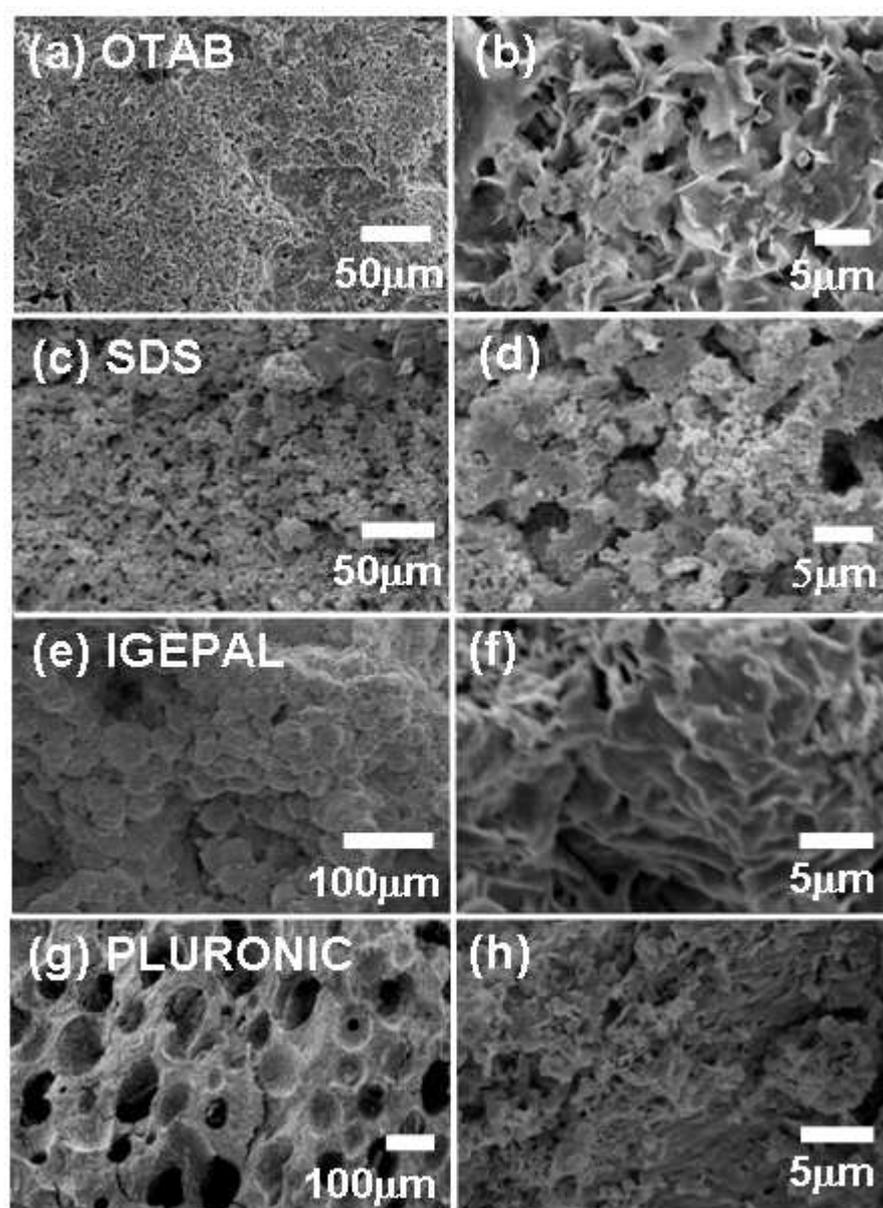


Figura 50. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das espumas preparadas por moldes de emulsão e com os tensoativos: OTAB (a-b), SDS (c-d), IGEPAL (e-f) e PLURONIC (g-h).

Os difratogramas de raios X das espumas preparadas por moldes de emulsão e com diferentes tensoativos são apresentados na figura 51. Todas as amostras possuem uma mistura das fases tetragonal e monoclinica do óxido de zircônio e a porcentagem de fase tetragonal é indicada ao lado dos difratogramas. São indicados também na figura 51 os índices de Muller dos planos cristalográficos aos quais estão relacionados os picos característicos destas fases. Há uma maior intensidade dos picos correspondentes à fase tetragonal nas amostras com o SDS e PLURONIC, indicando ser esta a estrutura de maior cristalinidade. As amostras com IGEPAL e OTAB apresentaram as maiores áreas de superfície e menores quantidades de fase tetragonal, sugerindo que esses efeitos podem estar ligados a mudanças das quantidades de grupos sulfato na superfície do cristalito. A fase tetragonal da zircônia apresenta melhores propriedades catalíticas, e a presença de sítios com sulfato favorece a maior acidez da zircônia, que é muito conveniente em reações catalíticas, como de desidratação ⁸⁹.

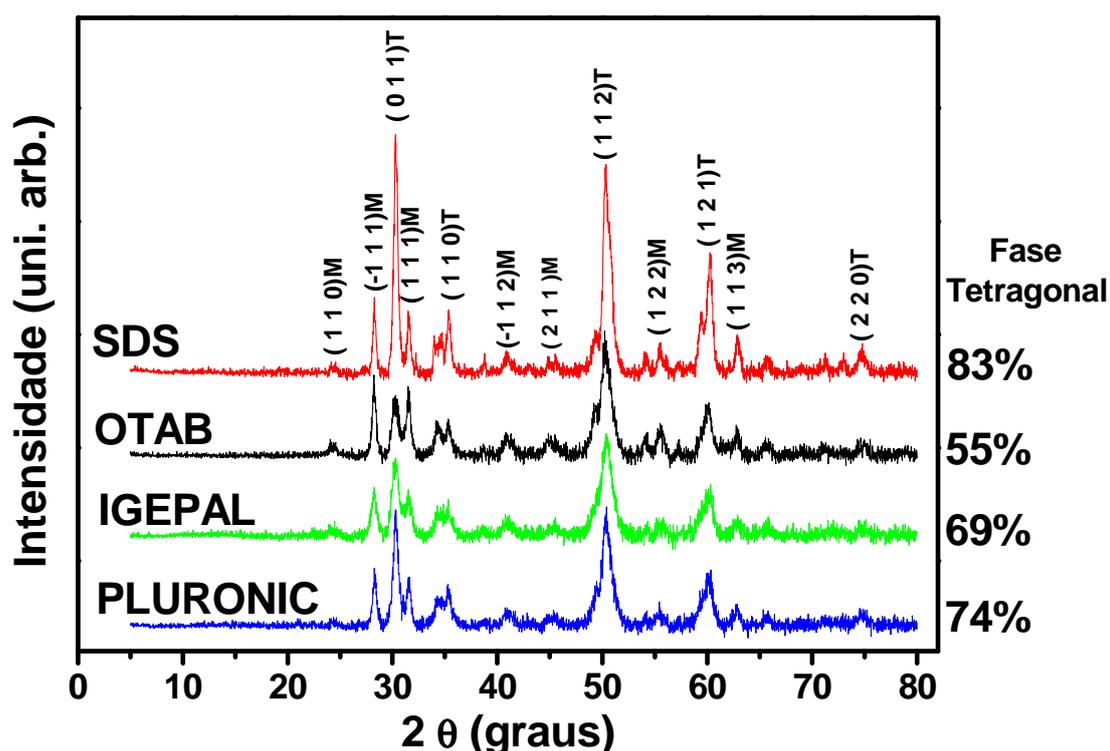


Figura 51. Difratogramas de raios X das espumas de zircônia preparadas com moldes de emulsão e diferentes tensoativos e calcinadas a 600 °C.

A sequência dos trabalhos foi direcionada no sentido de verificar como a quantidade de fase apolar no sistema emulsivo influencia a microestrutura da

espuma cerâmica final. Optou-se pelo uso do copolímero em bloco PLURONIC como tensoativo devido às características observadas, como maior porosidade, elevada área de superfície, porcentagem de fase tetragonal e presença de macro e mesoporos com distribuição de tamanho mais estreita.

4.2 Espumas preparadas por moldes de emulsões com PLURONIC

4.2.1 Efeito da quantidade de fase apolar

Analisou-se o efeito da quantidade de DHN em espumas preparadas com 10% em massa de PLURONIC F-127, sem a presença de um co-tensoativo. Foram analisadas amostras com quantidades entre 0 a 60% de DHN, pois acima desta porcentagem há separação de fases em duas camadas líquidas. A composição de cada emulsão em porcentagem em massa é apresentada na tabela 5.

Tabela 5. Composição em porcentagem em massa das emulsões que serão os moldes dos poros nas espumas cerâmicas.

Amostra	Suspensão coloidal (%)	Tensoativo (%)	Fase apolar (%)
Branco	100	0	0
0% DHN	90	10	0
20% DHN	72	8	20
30% DHN	63	7	30
40% DHN	54	6	40
50% DHN	45	5	50
60% DHN	36	4	60

Os resultados de densidade aparente e porosidade das amostras obtidos por picnometria de fluido seco são apresentados na figura 52. O primeiro ponto da curva refere-se ao branco, ou seja, da amostra preparada apenas com o sol de zircônia sulfatada que foi gelatinizado, envelhecido e tratado termicamente da mesma maneira que as outras amostras. Pode-se observar o drástico aumento na porosidade de 31 para 60% e diminuição da densidade aparente somente com a adição do PLURONIC (segundo ponto no gráfico, amostra 0% de DHN). A adição da fase apolar promovendo a emulsificação do sistema e aumento da viscosidade permitiu a obtenção de porosidades crescentes nas espumas cerâmicas. Com a adição de 60% de DHN obteve-se um máximo de porosidade 90% e mínima

densidade aparente de $0,6\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, evidenciando que o molde emulsivo tem papel fundamental nas propriedades porosas das espumas. Este efeito é semelhante ao relatado em outros sistemas a base de alumina⁹ e zircônia⁵⁴.

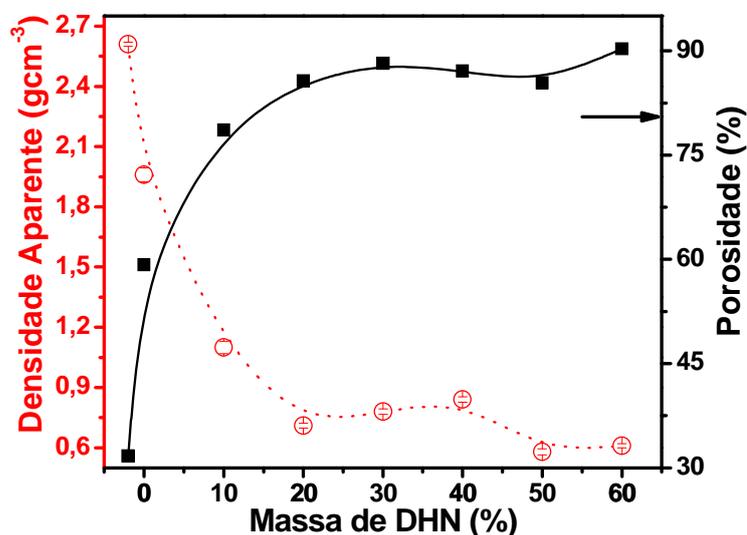


Figura 52. Evolução da densidade aparente e da porosidade das espumas em função da presença e quantidade de fase apolar.

O efeito da adição de tensoativo também pode ser observado nos resultados das análises por porosimetria de mercúrio (figura 53). Com a adição de tensoativo o volume de poros dobra devido ao surgimento de uma família de poros em torno de $20\mu\text{m}$ e o aumento do volume da família em torno de $0,1\mu\text{m}$ (figura 53.b). A ocorrência de poros com tamanho em torno de $0,25\mu\text{m}$ na amostra correspondente ao branco pode ser resultado da eliminação da água da rede tridimensional do gel, porém este efeito é negligenciável devido ao pequeno volume ocupado por estes poros de $0,09\text{cm}^3\text{g}^{-1}$. A outra família observada por porosimetria e isotermas de adsorção de N_2 está na região dos mesoporos, com volume de $0,04\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, e corresponde a estrutura que é formada pelo empacotamento de partículas primárias de zircônia sulfatada^{10; 96}.

As micrografias na figura 54 ilustram a microestrutura destes materiais e apresentam a evolução da porosidade em função da composição. Na figura 54.a o sol de zircônia gelatinizado e tratado termicamente apresenta uma estrutura mais densa, sem a presença de macroporos. Quando é adicionado o tensoativo PLURONIC F-127 (fig. 54.b-c), nota-se uma estrutura completamente diferente, com macroporos em toda sua extensão, justificando o aumento da área de superfície de

13 para $119\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (Tabela 6). No sistema emulsificado com 30% de DHN (fig. 54.c-d) podem ser observados a formação de macroporos parcialmente fechados, com suas paredes formadas por estruturas do tipo de placas encaixadas, com a presença de alguns poros menores nestas paredes. Estes poros nas paredes dos macroporos possibilitam o transporte (difusão) de material pelo meio, favorecendo seu emprego em catálise heterogênea.

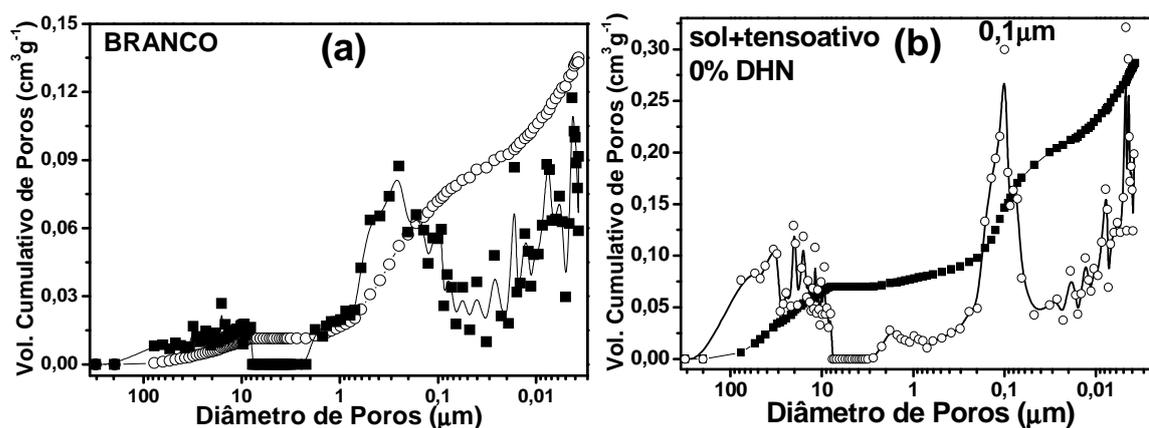


Figura 53. Distribuição volumétrica cumulativa e diferencial do tamanho de poros das amostras: a) sol de zircônio seco e tratado termicamente – branco; b) sol + tensoativo, sem adição de fase apolar – formação de espuma líquida.

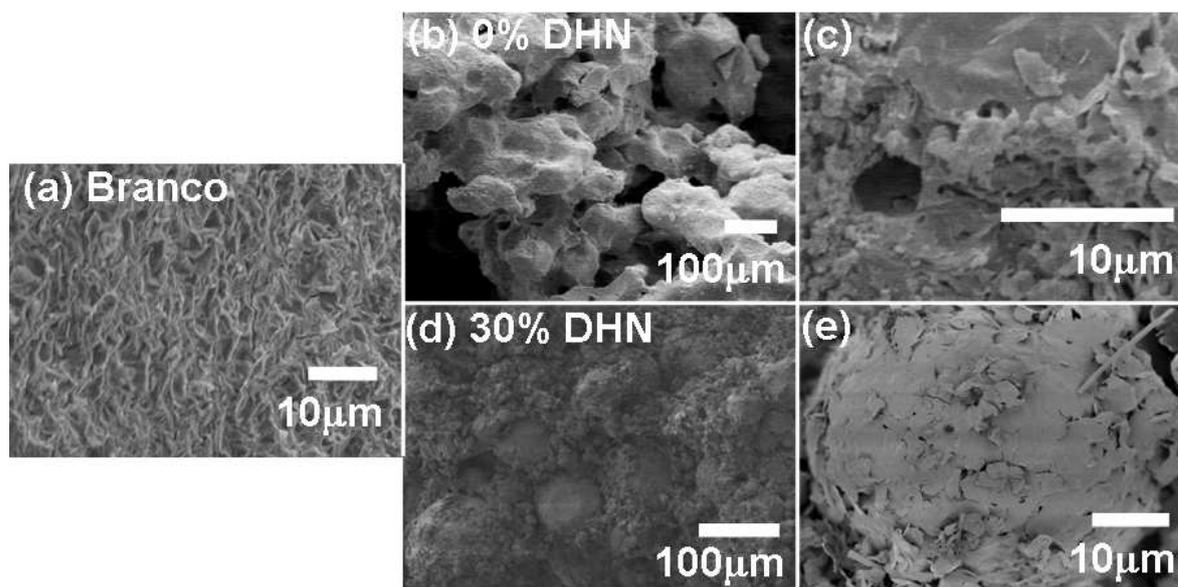


Figura 54. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) sol de zircônia gelatinizado e tratado termicamente; (b) e (c) com a adição de 10% em massa de PLURONIC F-127 e (d) e (e) emulsificado com 30% de fase apolar.

As principais propriedades da estrutura porosa das espumas cerâmicas preparadas com moldes de emulsão são apresentadas na Tabela 6. O volume de poros na amostra do branco é de $0,12\text{cm}^3\text{g}^{-1}$. O maior volume de poros foi da amostra com maior quantidade de fase apolar (60%) com $1,48\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, evidenciando a participação efetiva do molde emulsivo na formação da estrutura porosa. No caso da área de superfície obtida por adsorção de N_2 , o maior valor de área observado de $175\text{m}^2\text{g}^{-1}$ foi da amostra com 30% de DHN. Esta amostra apresentou a combinação de elevados volume de poros e área de superfície da espuma, com diâmetro de poros na região de macro e mesoporos formando a estrutura hierárquica, propriedades desejáveis para o material que se objetiva desenvolver neste estudo.

Os diâmetros médios de macroporos apresentados na Tabela 6 correspondem as diferentes famílias reveladas por porosimetria de mercúrio (figura 55). A adição de tensoativo na amostra gera poros em torno de $20\mu\text{m}$ e diminuição dos poros de $0,25\mu\text{m}$ (branco) para $0,1\mu\text{m}$. Quando a fase apolar é adicionada no sistema há o aumento do volume de poros da família situada entre 20 e $77\mu\text{m}$ (figura 55.a). Há também o surgimento de outra família de poros em torno de $1,8\mu\text{m}$ para todas as amostras com mais de 30% de DHN. As gotas de óleo nestas amostras são melhor estabilizadas pelo aumento da viscosidade observada visualmente, e estão diretamente ligadas ao surgimento desta família de poros em torno de $1,8\mu\text{m}$.

Tabela 6. Propriedades das espumas cerâmicas preparadas com moldes de emulsão e aumento da quantidade de fase apolar.

Amostra	Volume de Poros (cm^3g^{-1})	Área de Superfície (m^2g^{-1})	Diâmetro médio das famílias de poros (μm)
Branco	$0,12 \pm 0,001$	$13 \pm 1,0$	0,25
Sol+tensoativo	$0,30 \pm 0,002$	$119 \pm 6,0$	20; 0,1
20% DHN	$0,95 \pm 0,003$	$101 \pm 5,1$	54; 1,8; 0,1
30% DHN	$1,13 \pm 0,002$	$175 \pm 8,8$	23; 1,8; 0,06
40% DHN	$1,20 \pm 0,002$	$156 \pm 7,8$	77; 1,8; 0,06
50% DHN	$1,26 \pm 0,001$	$91 \pm 4,6$	77; 1,2*
60% DHN	$1,48 \pm 0,002$	$127 \pm 6,4$	77; 1,8; 0,1

* larga distribuição de tamanho entre 6 e $0,06\mu\text{m}$.

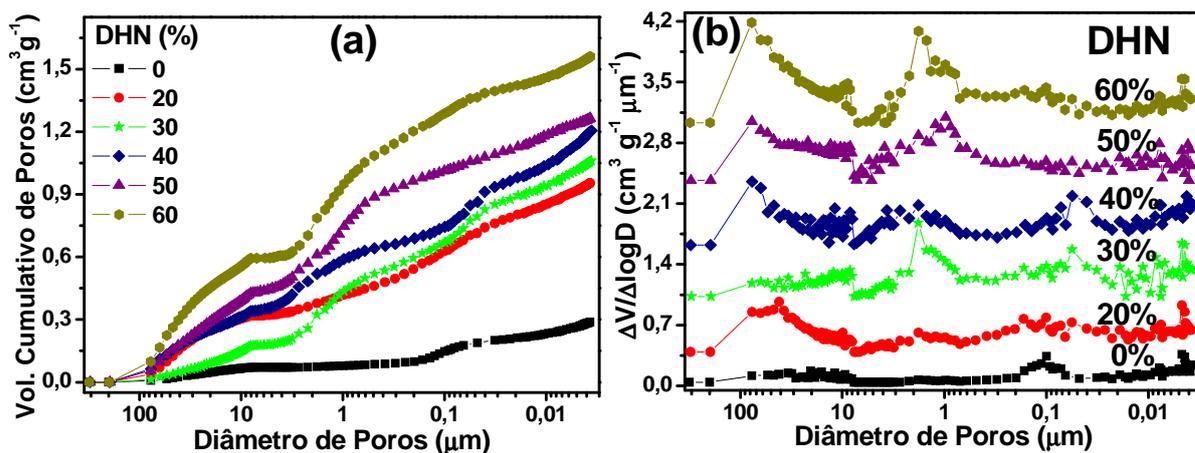


Figura 55. Distribuição volumétrica cumulativa (a) e distribuição diferencial de tamanho de poros (b) das espumas preparadas por moldes de emulsão em função da quantidade de fase apolar.

As informações sobre os mesoporos foram obtidas por análises das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 . Na figura 56 é apresentada a distribuição de tamanho dos mesoporos e na figura 57 as isotermas e distribuição de tamanho do branco. A presença de uma família de mesoporos composta por uma distribuição estreita centrada em 3,5nm e uma extensa cauda em toda a região de mesoporos está presente em todas as amostras como pode ser observado na figura 56. A estrutura da zircônia sulfatada é formada por placas⁹⁶, e o empacotamento não paralelo entre uma placa e outra é responsável pela formação dos poros. Esta interpretação é consistente com a forma do laço das histereses das curvas de adsorção-dessorção de N_2 que seguem o tipo H3 da IUPAC (figuras 57.a e 58), e estão relacionadas a presença de mesoporos com formatos do tipo fendas¹⁰³. Poros desta ordem de tamanho são mencionados na literatura para materiais mesoporosos de zircônia sulfatada¹¹⁵. Neste trabalho, o autor relaciona a formação da estrutura dos poros do material a interações entre o crescimento da fase cristalina e reorganização da estrutura durante o processo de tratamento térmico, como também a queima de resíduos e o processo de abertura dos poros¹¹⁵. No nosso caso o tensoativo causa uma expansão nestas fendas e provoca a formação de poros com tamanhos em toda região observada entre 8 e 80nm como pode ser observado na figura 56, sendo menores quantidades para maiores porcentagens de DHN (50 e 60%).

A adição de tensoativo e de fase apolar no sistema causa um aumento na quantidade de mesoporos da família que está presente no branco (3,5nm), como pode ser observado na figura 55. As micelas de tensoativo e possivelmente

moléculas individuais do PLURONIC podem estar facilitando a abertura de maiores quantidades destas fendas, aumentando a quantidade desta família de poros no material.

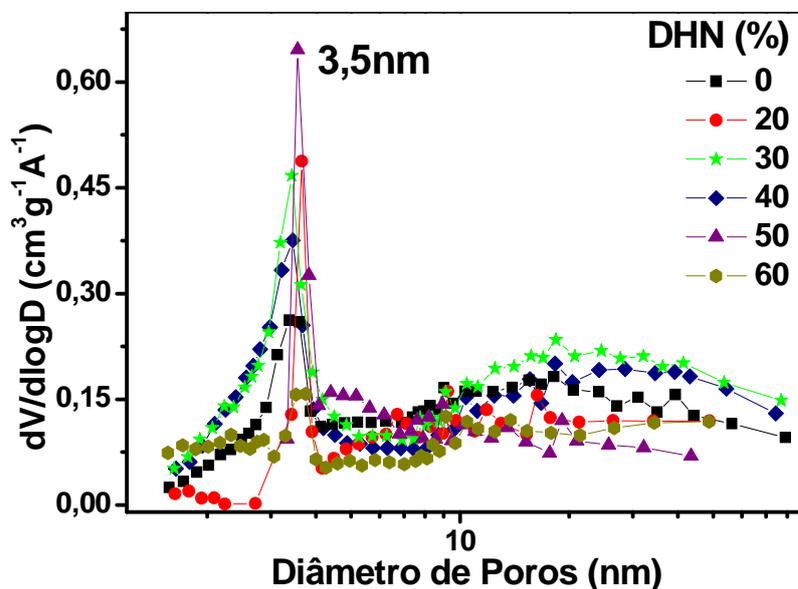


Figura 56. Distribuição de tamanho de mesoporos das espumas preparadas com diferentes quantidades de fase apolar.

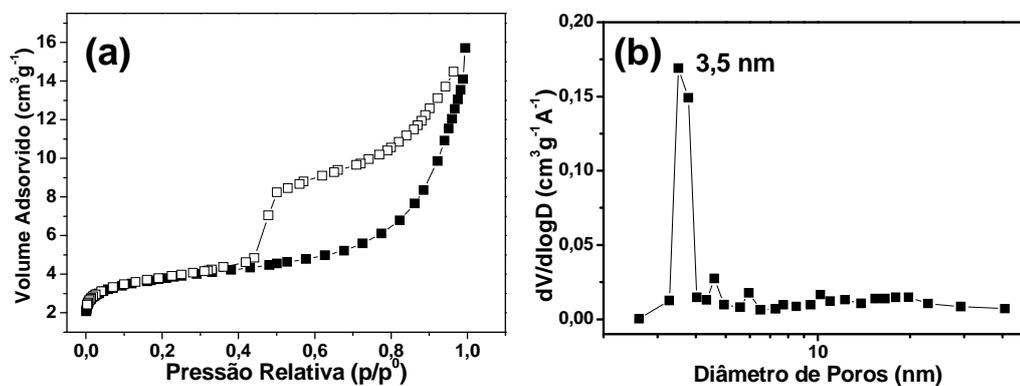


Figura 57. (a) isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de poros do branco (sol seco e tratado termicamente).

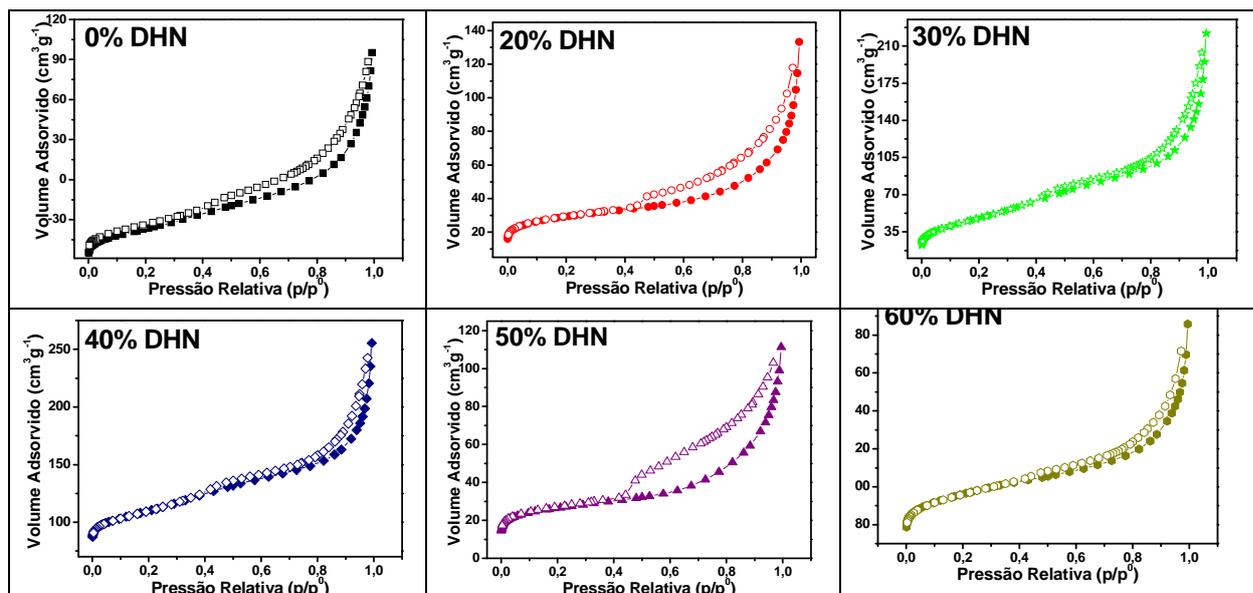


Figura 58. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras com diferentes quantidades de fase apolar de 0 a 60%.

A resistência mecânica foi analisada por ensaios de compressão a partir do monitoramento da deformação com o aumento da pressão. A figura 59 apresenta as curvas de deformação das amostras preparadas com o tensoativo PLURONIC (10%) sem DHN e com 40% de DHN. As curvas apresentam um estágio de deformação seguido por um patamar que caracteriza a ruptura do corpo cerâmico. Comportamentos muito distintos são observados para as duas amostras e estão diretamente relacionados à porosidade do material. Na amostra preparada sem DHN a deformação máxima antes da fratura foi de apenas 2%, enquanto para a amostra com 40% de DHN ocorre uma deformação de $\approx 50\%$ antes da fratura. A deformação ocorre pela contração do volume poroso, e como a amostra com 40% de DHN apresenta um volume de poros muito maior que a amostra sem DHN ($1,03$ e $0,30\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente) a deformação é muito maior. A diferença na resistência à compressão das amostras até a fratura catastrófica (indicada no gráfico) deve-se ao aumento da tenacidade causada pela elevada porosidade. Estes resultados estão em bom acordo com a literatura, que apresenta resistência à compressão de $0,34\text{MPa}$ para uma amostra com 90% de porosidade ¹¹⁶. Porém, neste caso, a resistência mecânica da amostra foi aprimorada pelo uso de ítria estabilizando a zircônia e sais formadores de fase vítrea como NaCl e K_2SO_4 que promovem a sinterização do material tratado entre 1500 e 1650°C , ou seja, bem acima dos 600°C empregado neste estudo.

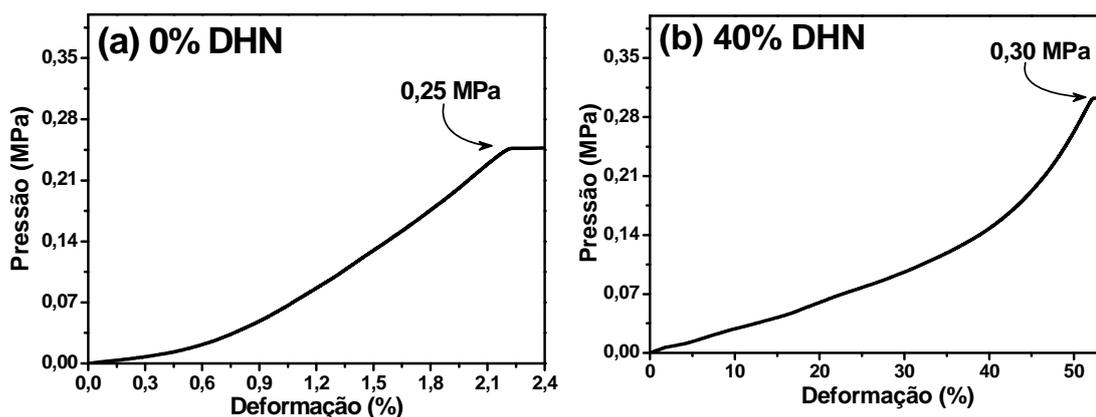


Figura 59. Curvas de deformação das amostras (a) sem DHN – espuma líquida e (b) 40% de DHN – emulsão.

4.2.2 Efeito da quantidade de fase apolar na estrutura cristalina das espumas cerâmicas

A figura 60 apresenta os difratogramas de raios X das amostras preparadas com diferentes quantidades de DHN e também do branco (ZrO_2). Ao lado da figura são mostrados os valores correspondentes às quantidades de fase tetragonal calculadas de cada amostra. A presença do DHN devido ao processo de emulsificação influencia na porcentagem de fase tetragonal, chegando a um mínimo de 47% quando a área de superfície específica é máxima (30% DHN e $175m^2g^{-1}$). Apenas a amostra preparada com 60% de DHN apresentou comportamento anômalo em relação às outras preparadas por emulsificação, com elevada quantidade de fase tetragonal com 82%. As atividades catalíticas destas amostras foram analisadas e serão apresentadas em um próximo tópico, e desta maneira, espera-se que maiores atividades catalíticas para a reação de desidratação do etanol sejam para a amostra preparada com 60% DHN e para as amostras preparadas sem a fase apolar (83% de fase tetragonal para o branco e 82% para a amostra com tensoativo e sem DHN – 0%). Isto sem considerar os efeitos da área de superfície específica e da porosidade do material.

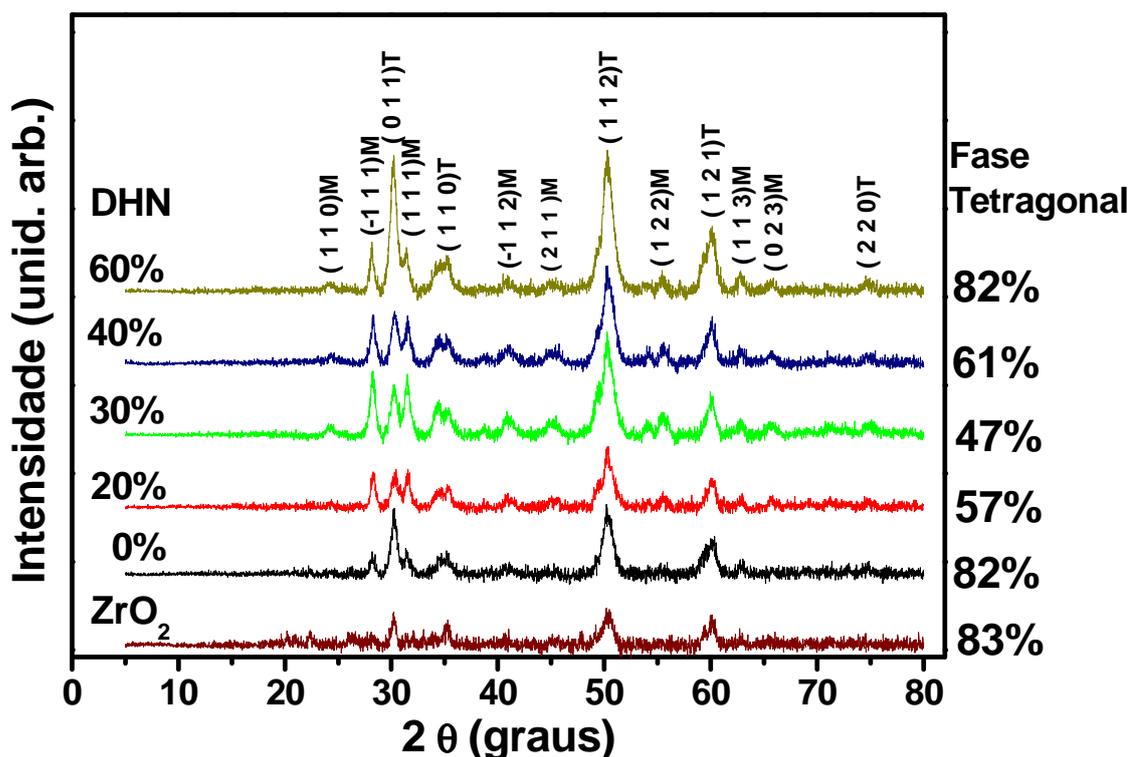


Figura 60. Difrátogramas de raios X das amostras preparadas com diferentes quantidades de fase apolar (decahidronaftaleno - DHN).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras preparadas com diferentes quantidades de fase apolar são apresentados na figura 61. Observam-se bandas referentes ao íon sulfato livre em 1104 e 613cm^{-1} ¹⁰⁸. A banda em 500cm^{-1} é atribuída às vibrações de ligações Zr-O e em 610cm^{-1} são relacionadas à rede Zr-O-Zr, que está presente em todas as amostras⁸⁶. Pode ser observado o desdobramento dos modos de vibração correspondentes a presença de sulfatos uni e bidentados em três bandas para quase todas as amostras (mais intensas em 1220 e 1133cm^{-1} e menos intensas em 1000cm^{-1})¹⁰⁸. Torna-se evidente a influência da quantidade de fase apolar no caráter uni e bidentado dos íons sulfato. Quando se adiciona a fase apolar este caráter uni e bidentado é mais acentuado e caracterizado pelo desdobramento das bandas nesta região. Desta maneira, com a atração dos elétrons pelo grupo sulfato ligado ao zircônio nestas amostras espera-se que haja uma maior força dos sítios ácidos de Lewis no átomo de zircônio.

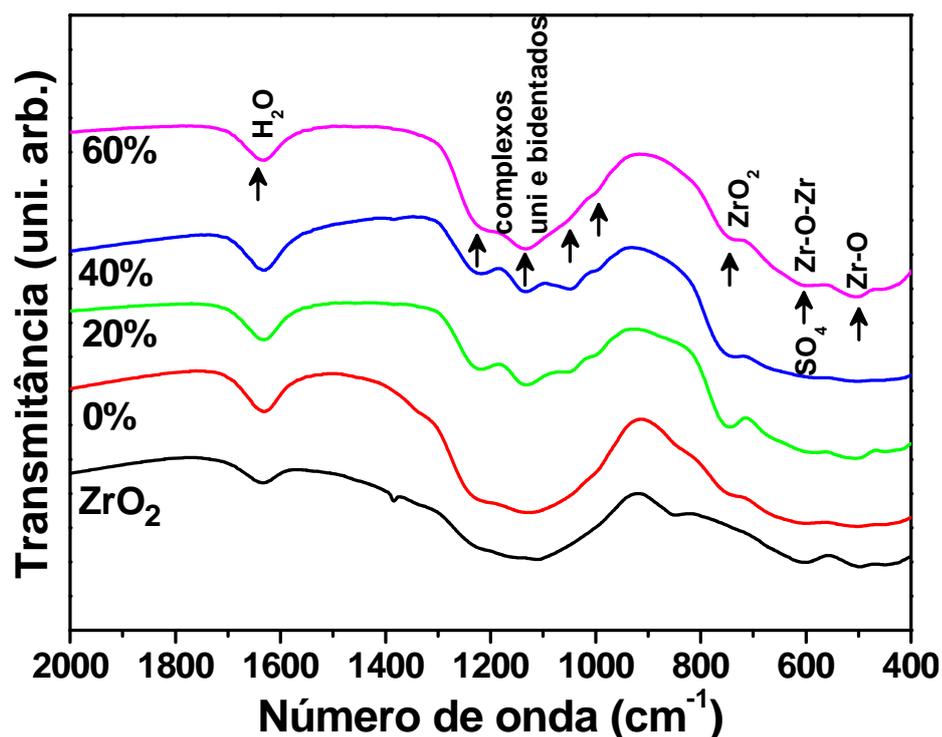


Figura 61. Espectros vibracionais na região do infravermelho para as espumas preparadas com PLURONIC e diferentes quantidades de fase apolar.

4.2.3 Efeito da quantidade de PLURONIC F-127 nas espumas preparadas com 30% de DHN.

Os resultados obtidos com a amostra contendo 30% de DHN foram condizentes com o que se objetiva para as espumas cerâmicas de zircônia, como elevada área de superfície e porosidade, além da presença de macro e mesoporos. Sendo assim, para esta amostra variou-se a quantidade do tensoativo PLURONIC F-127 a fim de otimizar seu efeito na microestrutura da espuma cerâmica final. A amostra analisada na seção anterior continha 7% em massa de tensoativo considerando a massa total do sistema ($\%tens = (m_{tens}/m_{total}) \times 100\%$). Prepararam-se amostras com 5, 7, 9 e 11% de tensoativo nesta etapa. Quantidades maiores deste tensoativo desestabilizam o sistema emulsivo, acarretando perda das propriedades porosas da espuma.

O volume de poros, porosidade e densidade aparente destas amostras medidos por picnometria de fluido seco não apresentaram variações significativas, como podem ser observados na tabela 7. As áreas de superfície por BET destas amostras ficaram entre 93 e 111 m^2g^{-1} , com a maior área para a amostra com 7% de tensoativo, não havendo nenhuma tendência relacionada a quantidade de tensoativo.

A figura 62 mostra os resultados da porosimetria de mercúrio que aponta um volume de poros maior para a amostra com 11% de tensoativo próximo a $1,2\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, enquanto as outras amostras encontram-se com valores próximos aos resultados de picnometria. Esta diferença pode estar relacionada à presença de poros fechados que não são permeados pelo mercúrio. Na amostra com maior quantidade de tensoativo (11%) fica evidente o maior volume de poros da família com $15\mu\text{m}$, que pode ser proveniente da incorporação de ar na emulsão durante o processo de agitação. Como há mais moléculas de tensoativo no meio, elas agem tanto estabilizando a interface líquido/líquido da emulsão como também a ar/líquido, formando espuma líquida além da emulsão. As outras amostras apresentam três famílias de macroporos, com máximo de frequência para 8, 1,7 e $0,04\mu\text{m}$ de diâmetro (fig. 62.b). Estes poros são provenientes das gotas de óleo da emulsão.

Tabela 7. Propriedades das espumas cerâmicas preparadas com moldes de emulsão e aumento da quantidade de tensoativo.

Amostra	Volume de Poros (cm^3g^{-1})	Porosidade (%)	Densidade Aparente (g cm^{-3})	Área de Superfície (m^2g^{-1})
5 % PLURONIC	$1,11 \pm 0,001$	$84 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,062$	$94 \pm 4,7$
7 % PLURONIC	$1,01 \pm 0,002$	$84 \pm 0,15$	$0,83 \pm 0,014$	$111 \pm 5,6$
9 % PLURONIC	$1,04 \pm 0,001$	$86 \pm 0,08$	$0,82 \pm 0,091$	$93 \pm 4,6$
11 % PLURONIC	$1,02 \pm 0,001$	$84 \pm 0,08$	$0,83 \pm 0,096$	$102 \pm 5,1$

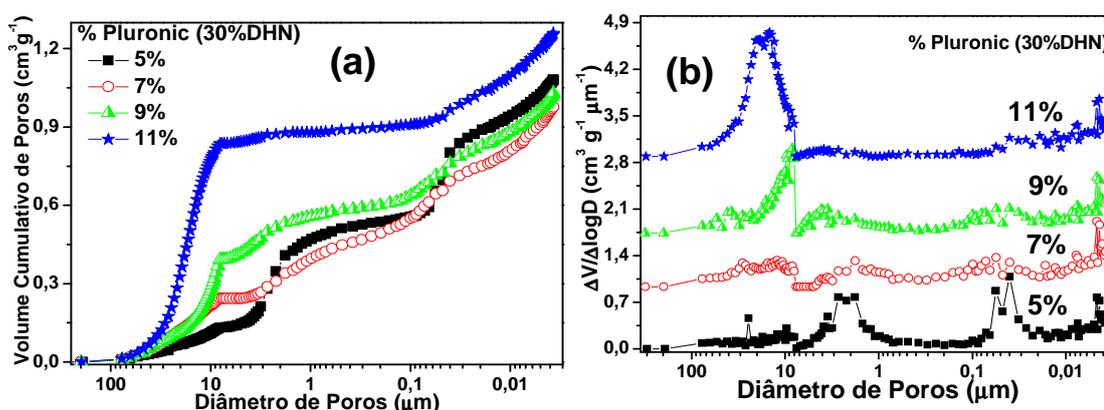


Figura 62. Distribuição volumétrica cumulativa (a) e distribuição diferencial de tamanho de poros (b) das espumas em função da quantidade de tensoativo em emulsões com 30% de fase apolar.

A figura 63 apresenta os dados das análises por isotermas de adsorção-dessorção de N_2 . As histereses na figura 63 são do tipo H3, indicando o formato de fendas para os poros e todas apresentam laço de histerese relativo à presença de mesoporos. A distribuição dos mesoporos na figura 64 mostra duas famílias de mesoporos, sendo uma estreita e centrada em 3,7 e outra muito larga, relacionadas à formação de poros em fendas pelas partículas em forma de lâminas.

Com isso, não foram observadas variações significativas nas propriedades das espumas cerâmicas em função da quantidade de tensoativo nas emulsões. As características do PLURONIC impedem que sejam empregadas grandes quantidades no meio por apresentar-se na forma de grânulos volumosos que sofrem gelatinização em pequenas quantidades do solvente ¹¹⁸. Assim, na quantidade de 7% em massa foram obtidas as melhores propriedades da espuma final, e pode-se perceber um declínio nas propriedades porosas do material em quantidades superiores.

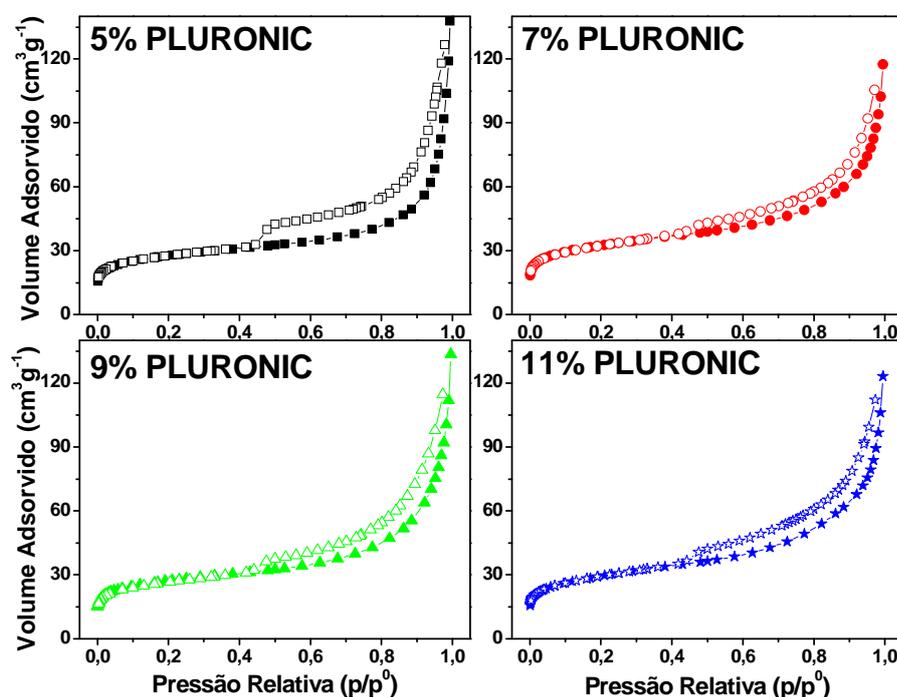


Figura 63. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras preparadas com 30% de DHN e diferentes quantidades de PLURONIC.

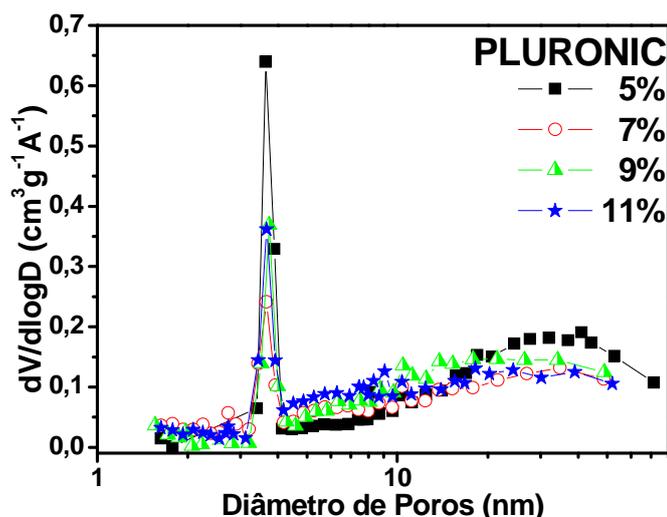


Figura 64. Distribuição de tamanho dos mesoporos das espumas com diferentes quantidades de PLURONIC e 30% de DHN.

4.3 Atividade catalítica das espumas preparadas por moldes de emulsão

4.3.1 Atividade catalítica em função da temperatura □

As análises da atividade catalítica de espumas preparadas por moldes de emulsão foram realizadas no Grupo de Pesquisa em Catálise do Instituto de Química da Unesp. Primeiramente foi realizado um experimento para avaliar o comportamento do material na reação de desidratação do etanol em função da temperatura. Desta maneira buscou-se estabelecer as condições de análise para avaliar a atividade catalítica em função do tempo de reação. A amostra analisada foi aquela com maior porosidade, preparada com 60% de fase apolar. Utilizou-se 50mg da amostra previamente peneirada em uma peneira em malha de 65 mesh (1,38mm) para obter grânulos com as mesmas dimensões. As condições experimentais empregadas neste caso foram: vazão de etanol de 2mL/hora; vazão de nitrogênio 40mL/min. O intervalo de temperatura empregado foi de 150°C a 300°C, analisando-se o produto da reação a cada 25°C. O sistema estava conectado *on-line* ao cromatógrafo, e a cada 11 minutos foi injetada automaticamente uma alíquota do produto da reação. A figura 65 mostra um dos cromatogramas obtidos a 300°C com os respectivos tempos de retenção para etanol, eteno e éter dietílico. A tabela 8 fornece os tempos de retenção dos componentes da reação. Não foi observada a

□ Ensaios preliminares realizados em um sistema recém montado.

formação de acetaldeído nesta temperatura, como já não havia sido formado em medidas anteriores (item 3.2.1).

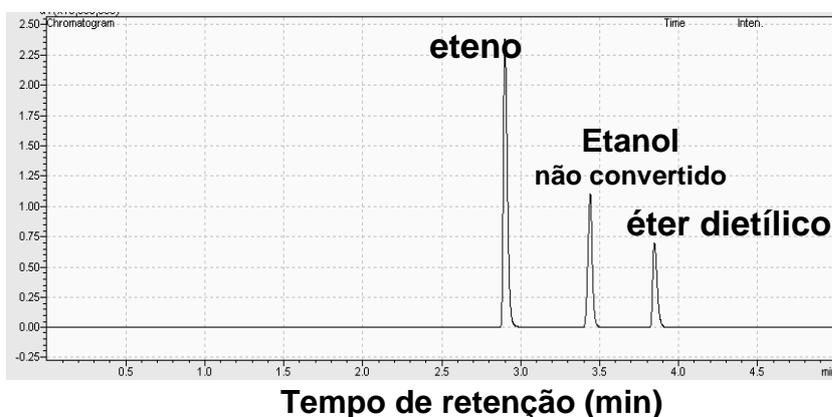


Figura 65. Cromatograma obtido dos produtos da reação de desidratação do etanol da amostra com 60% de DHN a 300°C.

Tabela 8. Tempo de retenção dos produtos da reação.

Composto	Etano	Acetaldeído	Etanol	Éter dietílico
Tempo de retenção (min)	2,9	3,1	3,4	3,8

A conversão do etanol na reação foi calculada em função das áreas dos picos correspondentes aos produtos nos cromatogramas:

$$X(\%) = \frac{N_{(E)0} - N_{(E)}}{N_{(E)0}} \times 100 \quad [21]$$

onde, $N_{(E)0}$ é o número de mols de etanol por hora que entra no reator e $N_{(E)}$ o número de mols de etanol por hora que sai do reator.

Os valores de conversão em função da temperatura são apresentados na figura 66. Em temperaturas inferiores a 250°C a conversão do etanol ficou em torno de 15%, aumentando para 30% em 275°C e 77% em 300°C. O aumento da temperatura permite que haja uma maior quantidade de colisões das moléculas do reagente com a superfície do catalisador e maior probabilidade destas moléculas adsorverem-se aos sítios ativos para sofrerem a reação catalítica. Os desvios observados são conseqüências do método de coleta de alíquota utilizado que possui uma ligação direta do reator com o cromatógrafo, havendo pontos frios em que parte do produto pode ter condensado e impedido a reprodutibilidade das áreas dos picos no cromatograma.

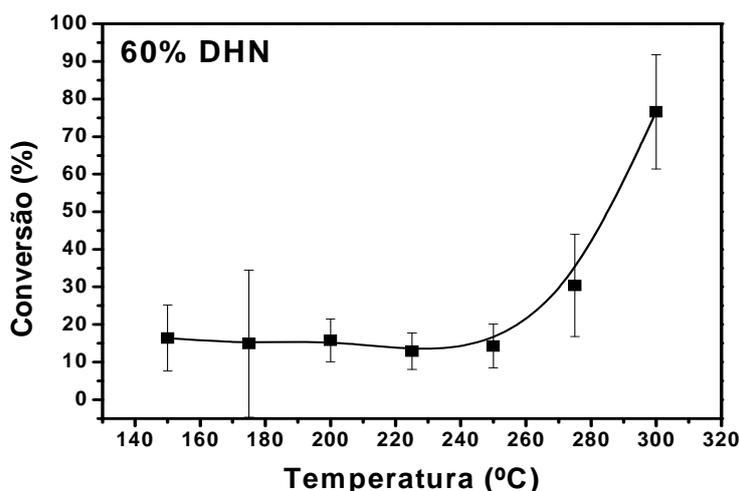


Figura 66. Conversão do etanol em função da temperatura de reação, usando como catalisador a espuma de zircônia sulfatada obtida com emulsão com 60% de DHN.

4.3.2 Conversão em função do tempo de reação

As análises subsequentes foram feitas com temperaturas de reação de 300°C devido à maior atividade catalítica da espuma nesta temperatura. Verificou-se o comportamento da atividade em função do tempo de reação. Modificou-se o método empregado no item anterior em relação à coleta dos produtos da reação e injeção no cromatógrafo. Os produtos da reação que eram automaticamente injetados no cromatógrafo pelo sistema *on-line* foram agora coletados em um recipiente resfriado a 0°C (“peltier”) e posterior injeção manual do líquido no cromatógrafo com a presença de um padrão interno. Os desvios observados no sistema *on-line* foram então minimizados.

As quantidades dos produtos da reação foram determinadas pelos cálculos exemplificados no apêndice 1. Para efetuar estes cálculos foi necessária a construção de curvas de calibração para as áreas dos picos usando um padrão interno de concentração conhecida. O padrão empregado foi o butanol, que tem um tempo de retenção de 4,6 minutos para as condições utilizadas nesta etapa (split 150°C e coluna 120°C), enquanto o etanol e o éter dietílico têm tempo de retenção de 3,8 e 4,0 min, respectivamente. As curvas obtidas são apresentadas na figura 67, bem como as respectivas equações de reta do ajuste linear dos pontos e a equação empregada na determinação da massa do composto obtido como produto da reação. Essas equações foram empregadas na determinação da massa de produto formado em função das áreas relativas aos picos destes componentes nos cromatogramas.

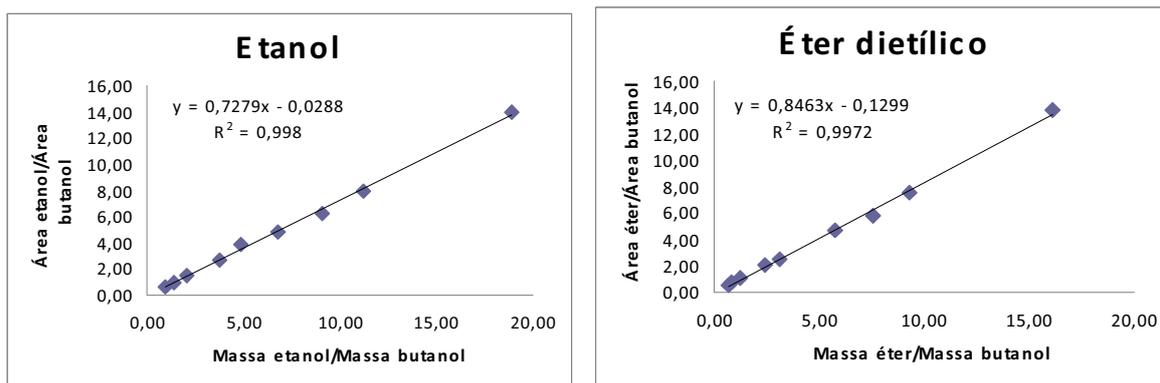


Figura 67. Curvas de calibração para etanol e éter dietílico tendo butanol como padrão interno.

Nas espumas cerâmicas de zircônia sulfatada a quantidade de sítios ativos está diretamente relacionada à quantidade de sulfatos ligados à zircônia que promovem a formação de sítios ácidos de Lewis e Brønsted no meio. Portanto, levou-se em consideração o número de mols de enxofre obtido por análise química elementar das amostras. Esses dados são apresentados na tabela 9. A maior quantidade de enxofre observada (12,0% em massa) foi da amostra referência, preparada somente a partir da gelatinização e tratamento térmico do sol de zircônia sulfatada. A adição de tensoativo e DHN nas amostras reduz a quantidade de enxofre, que é menor quanto maior a área de superfície específica da espuma.

Em trabalho recente foi observado em espumas de alumina que a adição de DHN interfere na quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do material ¹². Neste caso os sítios ativos são as hidroxilas superficiais cuja formação é induzida pela interação do tensoativo com espécies alumínio via átomos de oxigênio do tensoativo com átomos de hidrogênio dos oxi-hidróxidos na alumina. Com o aumento da quantidade de DHN, os tensoativos migram para a interface DHN/água, diminuindo sua quantidade na fase contínua e interferindo fortemente na presença de hidroxilas ¹². Para a zircônia sulfatada ainda não há um mecanismo proposto para a diminuição dos sítios ativos pela presença de DHN e tensoativo.

Os outros dados contidos na tabela 9, que são a quantidade em massa e mols de enxofre para 50mg da amostra empregada na reação, serão utilizados nos cálculos para determinação da frequência de reação das espumas em cada tempo e temperatura da reação de desidratação do etanol analisados. Esta é apenas uma estimativa da frequência de reação (*turnover frequency* - TOF) ⁷¹, pois para estes

cálculos devem-se considerar apenas os sítios ácidos disponíveis na superfície do catalisador, e aqui será considerando a quantidade total de sulfatos na espuma cerâmica.

Tabela 9. Quantidade total de enxofre nas espumas (%massa) e na amostra de 50mg empregada na análise da atividade catalítica (mol).

Amostra	% Enxofre	Área de superfície (m^2g^{-1})	Mol Enxofre ($\text{mol}/50\text{mg}$) $\times 10^{-5}$
ZrO ₂	12,0 ± 0,04	13 ± 1,0	18,8
0% DHN	9,2 ± 0,03	119 ± 6,0	14,3
20% DHN	5,7 ± 0,02	101 ± 5,1	8,9
30% DHN	2,2 ± 0,01	175 ± 8,8	3,4
40% DHN	2,8 ± 0,01	156 ± 7,8	4,3
60% DHN	3,5 ± 0,01	127 ± 6,4	5,4

4.3.2.1 Atividade catalítica em função do tempo de reação a 300°C

Os resultados da conversão do etanol pelas espumas de zircônia sulfatada em função do tempo de reação a 300°C são apresentados na figura 68. A conversão do etanol fica em um máximo de 35% levando-se em consideração todos os tempos analisados. Não há variação significativa da conversão em função da quantidade de fase apolar usada na preparação da espuma, porém pode-se observar que a presença de poros no material e o aumento da área de superfície específica resultou no aumento da conversão para as amostras preparadas por moldes de emulsão.

A amostra com 20% de DHN está entre as de maior atividade em todos os tempos analisados. Dentre as amostras mais porosas, esta apresenta elevada porcentagem de fase tetragonal e a maior quantidade de enxofre (tabela 9) com desdobramento dos modos de vibração característicos da presença de sulfatos uni e bidentados ligados ao átomo de zircônio, tendo, provavelmente, uma maior quantidade de sítios ácidos na superfície do material. Estas características também foram observadas para a amostra com 60% de DHN, que também apresentou elevada atividade catalítica na reação de desidratação do etanol.

A espuma preparada com 30% de DHN foi analisada para verificar a influência da área de superfície específica na atividade catalítica. Porém, como a elevada área foi combinada com a diminuição da quantidade de enxofre e de fase tetragonal e conseqüentemente de sítios ácidos no meio, o efeito não foi significativo

na conversão do etanol. O maior volume de poros ($1,48\text{cm}^3\text{g}^{-1}$) e porcentagem de fase tetragonal (82%) e do caráter uni e bidentado dos ânions sulfato da espuma preparada com 60% de DHN garantiu uma elevada conversão ($\approx 30\%$), apesar de possuir menor quantidade de enxofre (3,5%). Desta maneira, a difusão facilitada do etanol pelo meio devido à presença de macroporos influencia beneficemente na atividade do catalisador, já que apesar das amostras do branco e sem DHN apresentarem maiores quantidades de enxofre e fase tetragonal, elas tiveram menor atividade que as outras amostras.

Após as 2 horas de reação, foi observado que o material retirado do reator alterou sua coloração de branco para cinza. Isto indica a formação de algum composto ou de coque na superfície do catalisador, o que pode acarretar a desativação do catalisador com a perda da atividade pelo recobrimento dos sítios ativos ⁷¹. A formação de carvão foi avaliada por análises termogravimétricas que serão discutidas no item 4.2.3.

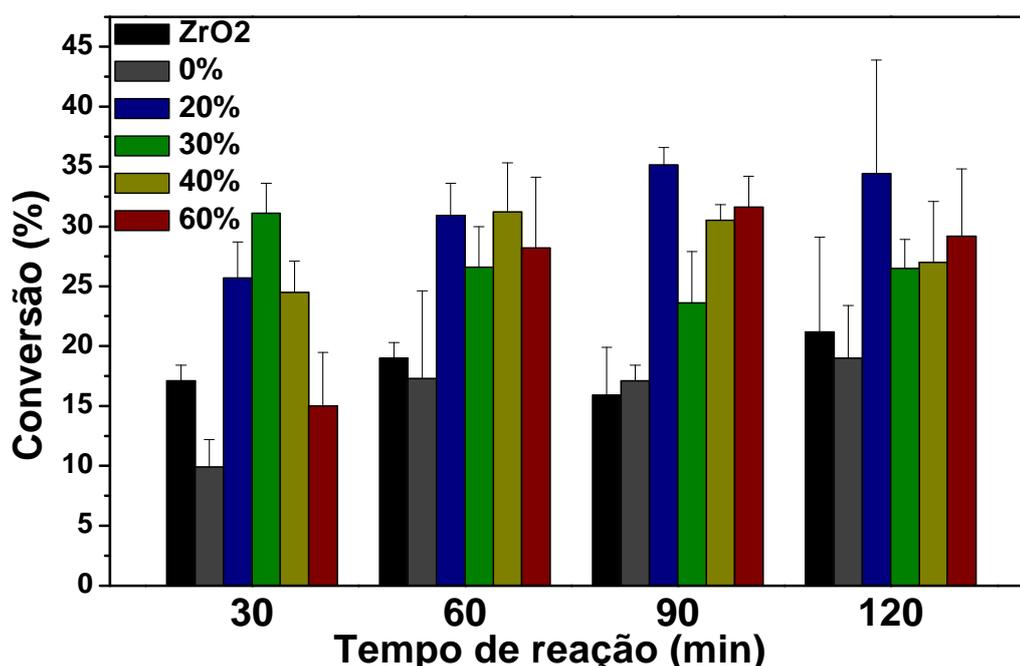


Figura 68. Conversão do etanol em função do tempo de reação a 300°C empregando como catalisador espumas de zircônia preparadas com diferentes porcentagens de DHN.

A tabela 10 apresenta os resultados dos testes catalíticos das espumas analisadas em 30 minutos de reação a 300°C . Maior quantidade de etanol é convertida por segundo na amostra com maior área de superfície (30% de DHN, $8,9\mu\text{mol/s}$). Nesta amostra também há a maior taxa de formação de eteno ($5,5\mu\text{mol/s}$

– 62%), enquanto que nas amostras preparadas com 20 e 40% de DHN ocorrem as menores taxas de formação de eteno (0,3 e 0,8 $\mu\text{mol/s}$ – 11%, respectivamente) em 30 minutos de reação. Não foram detectados outros produtos além de eteno e éter dietílico nas condições experimentais empregadas aqui. Isto evidencia o caráter ácido da superfície do catalisador ^{12; 110}.

A atividade específica, que é dada em função da quantidade de etanol convertido pela área específica, apontou maior taxa de conversão para a amostra referência (7,6 $\mu\text{mol/s.m}^2$), ou seja, muito mais moléculas de etanol são convertidas por segundo por m^2 que nas outras amostras. Este comportamento pode estar relacionado à quantidade de enxofre e de fase tetragonal na amostra referência, fato que compensa em parte a baixa área de superfície específica e porosidade do material. Nas outras amostras esta atividade específica decresce com o aumento da quantidade de DHN no meio. Neste caso há uma combinação de fatores que explicam este comportamento, atividades específicas maiores devido à maior quantidade de sítios ácidos (20% DHN) ou maior porosidade e área de superfície específica (30, 40 e 60% DHN). Ou seja, não é um comportamento linear, mas fatores combinados para se chegar nestes resultados. Outra informação contida na tabela 10 é a frequência com que os sítios são ativados (TOF), que é a quantidade em mols por segundo de etanol convertido por mol de sítios do catalisador. Os maiores valores são observados para as amostras com menos sítios ativos, que estamos aqui atribuindo à quantidade de enxofre. Esta frequência evidencia como os sítios das amostras com menos enxofre necessitam ser mais ativados para manter a conversão do etanol elevada.

Tabela 10. Resultados catalíticos das espumas em 30 minutos de reação a 300°C.

Amostra	Etanol convertido ($\mu\text{mol/s}$)	Eteno ($\mu\text{mol/s}$ - %)	Éter dietílico ($\mu\text{mol/s}$ - %) #	Etanol convertido/área ($\mu\text{mol/s.m}^2$)	Mol Etanol convertido/mol sítio (1/s)*
ZrO₂	4,9 \pm 0,4	2,1 - 43%	1,4 - 57%	7,6	0,026
0% DHN	2,8 \pm 0,7	0,3 - 11%	1,3 - 89%	0,5	0,020
20% DHN	7,3 \pm 0,9	1,3 - 18%	3,0 - 82%	1,8	0,082
30% DHN	8,9 \pm 0,7	5,5 - 62%	1,7 - 38%	1,0	0,265
40% DHN	7,0 \pm 0,7	0,8 - 11%	3,1 - 89%	0,9	0,162
60% DHN	7,5 \pm 1,4	2,3 - 31%	2,6 - 69%	0,7	0,079

2 mols de etanol convertidos = 1 mol éter dietílico formado.

* frequência de reação (TOF)

4.3.2.2 Atividade catalítica em função do tempo de reação a 350°C

O mesmo procedimento para analisar a atividade das espumas em função do tempo a temperatura constante foi realizado para verificar a conversão do etanol a 350°C. Como o experimento inicial (fig. 66) apresentou um aumento da conversão com o aumento da temperatura, decidiu-se por aumentar em 50°C a temperatura de reação já analisada e verificar sua influência nos resultados catalíticos.

Os resultados da conversão do etanol em função do tempo de reação a 350°C são apresentados na figura 69. Obteve-se um máximo de conversão do etanol de 43% para a amostra preparada com 60% de DHN, que foi também a de maior atividade em todo o período da reação. Foi observado que há diminuição da conversão com o tempo de reação para todas as amostras, o que pode estar relacionado à deposição de carbono na superfície do catalisador. A amostra sem DHN (0%) apresentou uma conversão significativa e muito maior que a 300°C (de ≈15% para ≈30%). Isto indica que o aumento da temperatura ativa os sítios ácidos na superfície do material, já que esta amostra possui muito enxofre (9,2%).

A conversão do etanol pelas amostras preparadas por moldes de emulsão segue um aumento com o aumento da quantidade de fase apolar, e diminui com o tempo de reação. Estes valores, porém, ficaram muito abaixo do observado no primeiro experimento (fig. 56) que foi em média de 77% a 300°C. Um pré-tratamento com temperatura entre 200 e 400°C por 2h em fluxo de nitrogênio é relatado ser necessário para ativar o catalisador de zircônia sulfatada^{89; 91}. Desta maneira, as condições empregadas na primeira amostra permitiram que este catalisador fosse ativado com a permanência do material sob fluxo de nitrogênio durante algumas horas entre 150 e 300°C. Esta hipótese deve ser comprovada em futuro próximo.

A quantidade de etanol convertido em eteno é muito maior que a de éter dietílico em todas as reações realizadas, como pode ser observado na tabela 11. Isto se deve ao fato da produção de éter dietílico ser favorecida em temperaturas inferiores, enquanto que em altas temperaturas predomina a produção de eteno, como consequência de desidratação intramolecular do etanol¹¹⁰. A atividade em função da área de superfície evidenciou novamente como a amostra referência converte muito mais etanol por m² de catalisador que as outras amostras. Este fato está relacionado à maior quantidade de enxofre e maior porcentagem de fase tetragonal (68%), que torna esta amostra muito ativa apesar de possuir estrutura porosa de qualidade inferior.

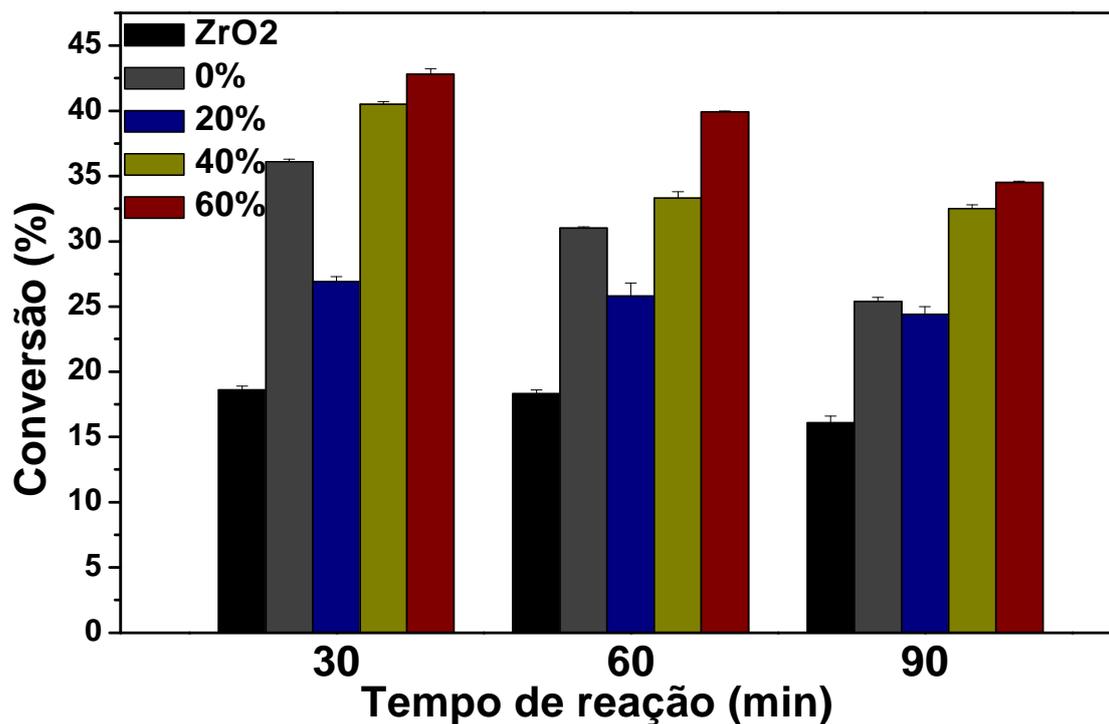


Figura 69. Conversão do etanol em função do tempo de reação a 350°C empregando como catalisador espumas de zircônia preparadas com diferentes porcentagens de DHN.

Tabela 11. Resultados catalíticos das espumas em 30 minutos de reação a 350°C.

Amostra	Etanol convertido ($\mu\text{mol/s}$)	Eteno ($\mu\text{mol/s} - \%$)	Éter dietílico ($\mu\text{mol/s} - \%$) [#]	Etanol convertido/área ($\mu\text{mol/s.m}^2$)	Mol Etanol convertido/mol sítio (1/s) [*]
ZrO ₂	5,3 ± 0,2	3,9 - 73%	0,7 - 27%	8,3	0,028
0% DHN	10,3 ± 0,1	8,5 - 83%	0,9 - 17%	1,7	0,072
20% DHN	7,7 ± 0,2	5,3 - 69%	1,2 - 31%	1,9	0,086
40% DHN	11,6 ± 0,2	8,8 - 76%	1,4 - 24%	1,5	0,268
60% DHN	12,2 ± 0,1	10,6 - 87%	0,8 - 13%	1,9	0,224

[#] 2 mols de etanol convertidos = 1 mol éter dietílico formado.

^{*} frequência de reação

A espuma preparada com 60% de DHN converteu a maior quantidade de etanol (12,2 $\mu\text{mol/s}$), e levou a maior produção de eteno (10,6 $\mu\text{mol/s} - 87\%$). Esta amostra possui a melhor combinação de propriedades que influenciam na atividade catalítica do material, como elevadas porosidade (90%), área de superfície específica (127 m^2g^{-1}), porcentagem de fase tetragonal (82%) e sítios com enxofre (3,5%) e presença de espécie sulfato uni e bidentados ligados ao átomo de zircônio.

A quantidade de etanol convertido por sítio mostra como a menor quantidade de sítios ácidos nas amostras com menos enxofre e maior área de superfície específica (40 e 60% de DHN) são mais efetivos na reação de conversão do etanol.

4.3.2.3 Deposição de coque e dados de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD)

Após 1h30min de reação observou-se diferença na coloração do catalisador indicando que houve o acúmulo de carbono no material retirado do reator. Análises por termogravimetria (TG) foram realizadas para verificar a quantidade de material depositado na superfície do catalisador. A figura 70 mostra as curvas de perda de massa em função da temperatura da amostra preparada com 60% de DHN antes e após as reações de desidratação do etanol a 300 e 350°C. A região de maior perda de massa que é observada entre 650 e 700°C corresponde à eliminação de sulfato da espuma cerâmica. Entre 300 e 600°C ocorre a perda de carbono pelo tratamento térmico. A análise desta região apontou uma pequena quantidade em massa que é eliminada nesta região. As amostras que foram submetidas aos testes catalíticos mostraram perdas de massa entre 0,3 e 0,5% para as reações em 350 e 300°C, respectivamente. Esta quantidade corresponde ao carbono depositado na superfície do catalisador, já que foi descontada a perda de massa que a amostra que não foi usada em ensaios catalíticos apresentou nesta região. A diferença nas amostras entre 300 e 350°C corresponde ao tempo de reação que em 300°C foi de 2 horas e a 350°C de 1,5 horas. Apesar de não ser uma quantidade elevada, é suficiente para afetar a atividade catalítica, causando uma diminuição da atividade com o tempo de reação como observado nas figuras 68 e 69.

Foram iniciadas as análises da força dos sítios ácidos na zircônia sulfatada a partir de medidas de TPD de amônia. As amostras analisadas foram o branco de ZrO_2 e a amostra sem DHN, com a presença de 10% de PLURONIC. As outras amostras encontram-se em fase de análise. Os resultados apresentados na figura 71 são comparados a uma alumina comercial. O sol de zircônia sulfatada tratado a 600°C (branco) apresenta menor quantidade de sítios ácidos que a amostra preparada com tensoativo (0% DHN), porém há sítios mais fortes na amostra de referência (branco). Isto é evidenciado pelo fato da amônia ser dessorvida em temperatura maiores (acima de 600°C). A amostra com o PLURONIC apresentou

maior quantidade total de sítios ácidos, porém com maior quantidade de sítios com menor força ácida. A amostra referência de alumina comercial apresentou menor quantidade total de sítios ácidos que as outras amostras, e com força ácida menor, causando a dessorção da amônia em temperaturas menores. Foi observado em amostras porosas de alumina preparada por moldes de emulsão que a adição do DHN causa diminuição da força dos sítios ácidos ¹². Espera-se, concluir estas análises em um futuro próximo e com isto entender se o DHN tem uma contribuição na modulação da força dos sítios ácidos das espumas de zircônia sulfatada.

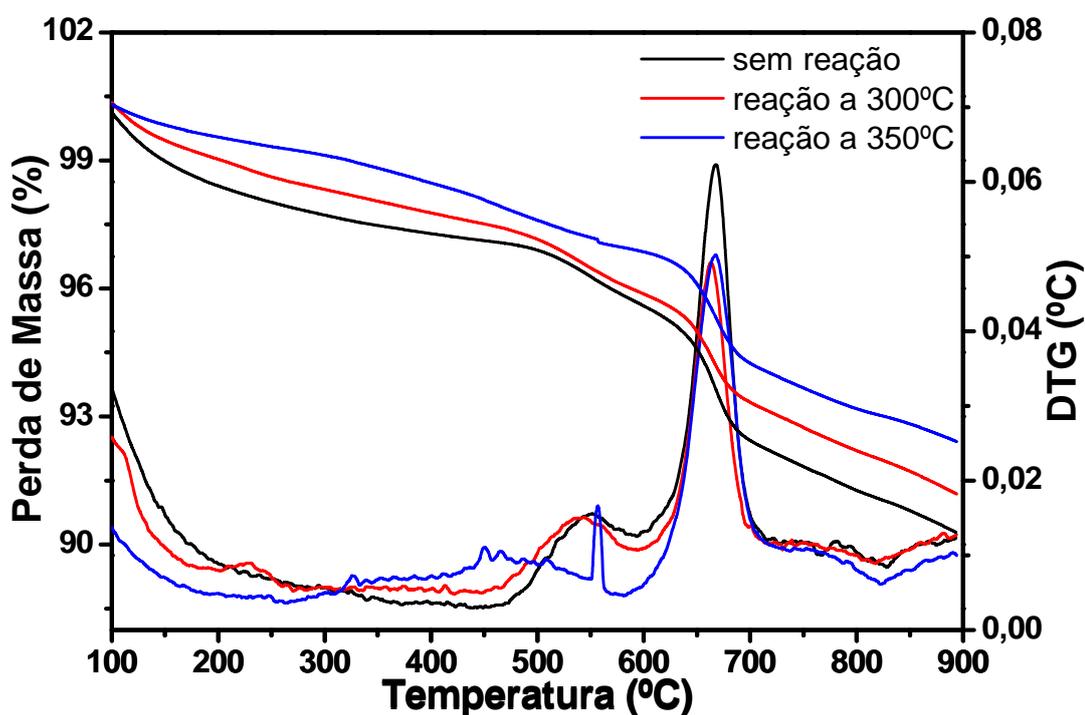


Figura 70. Análise termogravimétrica da amostra com 60% de DHN antes e após reações de desidratação do etanol a 300 e 350°C.

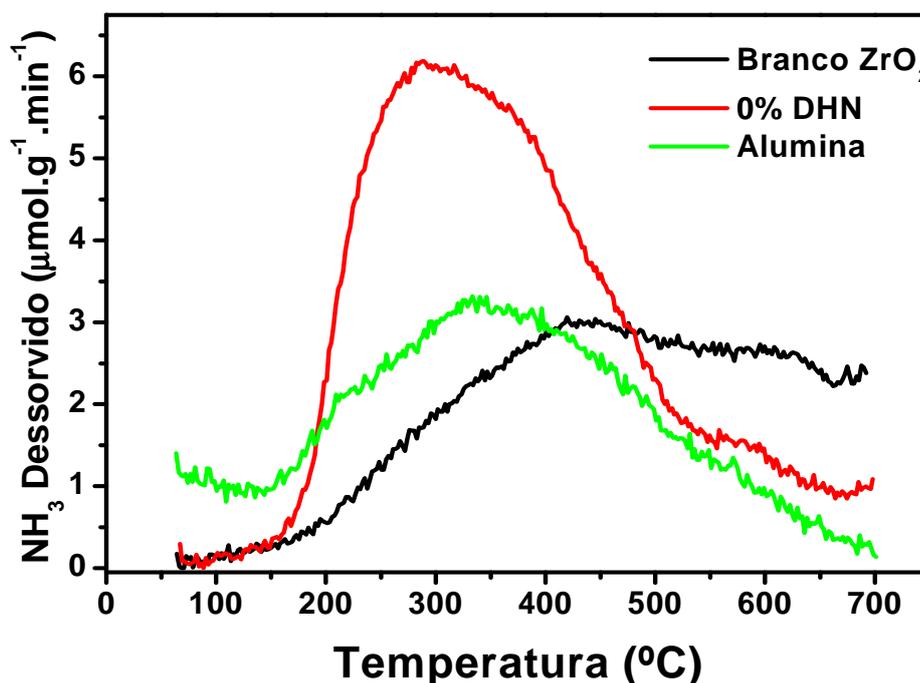


Figura 71. Curvas de TPD de amônia da amostra de ZrO₂ sulfatada (branco), da espuma preparada com PLURONIC (sem DHN), e uma alumina comercial.

3.5 Conclusões parciais

Os resultados da avaliação da microestrutura porosa das amostras obtidas empregando moldes de emulsão comprovam a eficiência do método na preparação das espumas cerâmicas de zircônia sulfatada. Os tensoativos empregados apresentaram efeitos diversos na porosidade das cerâmicas finais analisadas. Os maiores volumes de poros foram observados para as amostras com os tensoativos não-iônicos IGEPAL e PLURONIC, que também geraram os maiores macroporos com tamanhos médios de 53 e 35μm, respectivamente. A espuma preparada com SDS não mostrou a mesma eficiência observada no capítulo anterior referente a espumas líquidas, evidenciando ser melhor na estabilização da interface ar-líquido que na líquido-líquido. A espuma cerâmica preparada com tensoativo OTAB apresentou a maior área de superfície, 139m²g⁻¹, mas o volume de poros não foi muito significativo, gerando menor porosidade que dos tensoativos não-iônicos. Todas as amostras apresentaram mesoporos entre 3 e 9nm o que resultou em elevadas áreas de superfície, exceto na amostra preparada com SDS. As análises

por microscopia eletrônica de varredura evidenciaram a texturização das paredes dos poros, indicando a formação da estrutura hierárquica.

As correlações entre a estrutura porosa e a quantidade de fase apolar e do tensoativo PLURONIC foram avaliadas. Foram produzidas espumas com elevada área de superfície, $175\text{m}^2\text{g}^{-1}$ e porosidades em torno de 90% para as amostras com 30% de fase apolar. O aumento na quantidade de fase apolar permitiu aumentar o volume de poros da espuma. A variação na quantidade de tensoativo na amostra com 30% de DHN não causou variações sistemáticas na estrutura porosa da espuma cerâmica.

A atividade catalítica das espumas preparadas por moldes de emulsão e diferentes quantidades de fase apolar foi verificada na reação de desidratação do etanol. A associação de fatores que influenciam na atividade catalítica como elevadas áreas de superfície, porosidade, quantidade de sítios ácidos (SO_4^{2+}) e da fase cristalina (tetragonal) em uma única amostra resultou na maior atividade catalítica. Foram observadas maiores conversões do etanol para as amostras com maiores porosidades e áreas de superfície, bem como maiores porcentagens de fase tetragonal e grupos sulfato formando ligações uni e bidentadas com o átomo de zircônio. A amostra preparada com 60% de DHN apresenta características mais adequadas em função desta associação, com uma conversão de etanol de 40% a 350°C . Houve deposição de pequena quantidade de coque nas amostras com as reações catalíticas, o que explica a diminuição da atividade com o tempo de reação. A geração de poros no material com PLURONIC permitiu a obtenção de maiores quantidades totais de sítios ácidos, apesar de a amostra referência (branco) possuir mais sítios com força ácida maior. Este fato possibilitou as significativas conversões do etanol nas reações a 300 e 350°C .

5. Conclusões gerais

O estudo dos parâmetros de preparação de espumas cerâmicas de zircônia utilizando moldes de espuma líquida e emulsão conjugados com o processo sol-gel permitiu demonstrar o potencial destes métodos na obtenção de materiais com distribuição hierárquica de tamanho de poros e na atividade catalítica em uma reação modelo de desidratação do etanol.

Os macroporos apresentaram formato esférico com as paredes texturizadas, sendo estas paredes formadas pelo empilhamento não paralelo de plaquetas. Isto resulta em mesoporos com um formato de fendas que foi revelado pelas análises das histereses das isotermas de adsorção de nitrogênio.

Cada tensoativo analisado (SDS, OTAB, IGEPAL e PLURONIC) empregado na formação dos moldes à base de espuma líquida ou de emulsão apresentou potenciais distintos para promover uma determinada característica da estrutura porosa da espuma cerâmica. Baseado nas informações obtidas nestas análises pode-se planejar como chegar ao material com estrutura porosa otimizada para a aplicação desejada. Os resultados demonstram a versatilidade da conjugação de moldes à base de líquidos complexos com o processo sol-gel no controle da porosidade do material cerâmico. O uso de espumas líquidas e mistura de tensoativos (SDS/PLURONIC) favoreceu a obtenção de espumas com elevados volumes de poros, áreas de superfície e porosidades. A formação de macro e mesoporos foi possível apenas em maiores quantidades de PLURONIC. Mesofases com estruturas líquido-cristalinas lamelares são formadas em maiores quantidades de tensoativos (12,5 e 15%) que desaparecem com a eliminação do solvente do meio. Contudo o sistema guarda a memória deste arranjo cristalino, gerando mesoporos em formato de fendas nas espumas cerâmicas.

Os testes como catalisador da reação de desidratação do etanol das espumas de zircônia sulfatadas preparadas por moldes de espumas líquidas com diferentes tensoativos mostraram resultados promissores. A conversão total do etanol a eteno foi observada a temperaturas relativamente baixas (300°). Foi possível observar que a presença de mesoporos em associação com os macroporos e uma razoável área de superfície, favorece o transporte das moléculas do regente aos sítios ativos do

catalisador e que as propriedades de superfície têm papel fundamental na distribuição dos produtos da reação.

A utilização de emulsão como molde dos poros com o tensoativo PLURONIC F-127 e DHN como fase apolar proporcionou a obtenção de algumas das propriedades almejadas para os catalisadores a base de espumas cerâmicas, como a elevada área de superfície (até $175\text{m}^2\text{g}^{-1}$) e porosidades ($\approx 92\%$), e a formação dos macro e mesoporos com estrutura hierárquica. Os testes envolvendo a reação modelo de desidratação do etanol permitiram analisar o efeito da inserção de porosidade no material sobre a atividade catalítica. Mesmo com menores quantidades de sítios ácidos e propriedades de superfície inferiores, as amostras preparadas por moldes de emulsão apresentaram maiores atividades devido às maiores áreas de superfície e facilidade de transporte do sistema reacional.

Desta maneira, os processos de produção propostos nesta tese tornam-se importantes na preparação de espumas cerâmicas com elevadas porosidade e área de superfície e distribuição hierárquica de poros formada por macro e mesoporos. Os materiais obtidos com estas propriedades potencializam o emprego das espumas cerâmicas de zircônia sulfatada em processos de catálise heterogênea, como no caso de reações de desidratação.

Referências

- 1 WEAIRE, D. L.; HUTZLER, S. **The physics of foams**. New York: Clarendon Press, 1999. 246 p.
- 2 COLOMBO, P. In praise of pores. **Science**, v. 322, n. 5900, p. 381-383, Oct. 2008.
- 3 BACKOV, R. Combining soft matter and soft chemistry: integrative chemistry towards designing novel and complex multiscale architectures. **Soft Matter**, v. 2, n. 6, p. 452-464, June 2006.
- 4 TADROS, T. F. **Applied surfactants: principles and applications**. Weinheim: Wiley-VHC, 2005. 645 p.
- 5 ROSA, M. A. A. et al. Zirconia foams prepared by integration of the sol-gel method and dual soft template techniques. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42/44, p. 4786-4789, Nov. 2008.
- 6 COLOMBO, P.; VAKIFAHMETOGLU, C.; COSTACURTA, S. Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 20, p. 5425-5455, Oct. 2010.
- 7 JIANG, T. et al. Making bulk ceramics from polymeric precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 3017-3019, Oct. 2010.
- 8 NAKANISHI, K.; TANAKA, N. Sol-gel with phase separation. Hierarchically porous materials optimized for high-performance liquid chromatography separations. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 9, p. 863-873, Sept. 2007.
- 9 MARTINS, L. et al. Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1/2, p. 268-275, July 2010.
- 10 CHIAVACCI, L. A. et al. Structural and phenomenological characterization of the thermoreversible sol-gel transition of a zirconyl aqueous precursor modified by sulfuric acid. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 4, p. 986-993, Apr. 1998.
- 11 PASSOS, A. et al. Design of hierarchical porous aluminas by using one-pot synthesis and different calcination temperatures. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, p. 1-9, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10971-011-2674-6>>. Acesso em: 20 jun. 2012.
- 12 MARTINS, L. et al. Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, n. 1/2, p. 59-65, May 2011.
- 13 YADAV, G. D.; NAIR, J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 33, n. 1/3, p. 1-48, Dec. 1999.

- 14 ANDERSSON, L. et al. Permeability, pore connectivity and critical pore throat control of expandable polymeric sphere templated macroporous alumina. **Acta Materialia**, v. 59, n. 3, p. 1239-1248, Feb. 2011.
- 15 ANDERSSON, L. et al. Three-dimensional structure analysis by X-ray micro-computed tomography of macroporous alumina templated with expandable microspheres. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 12, p. 2547-2554, Sept. 2010.
- 16 PENG, Y.; RICHARDSON, J. T. Properties of ceramic foam catalyst supports: one-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations. **Applied Catalysis A: General**, v. 266, n. 2, p. 235-244, July 2004.
- 17 SEN, T. et al. Meso-cellular silica foams, macro-cellular silica foams and mesoporous solids: a study of emulsion-mediated synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 78, n. 2/3, p. 255-263, Mar. 2005.
- 18 JO, I-H. et al. Highly porous hydroxyapatite scaffolds with elongated pores using stretched polymeric sponges as novel template. **Materials Letters**, v. 63, n. 20, p. 1702-1704, Aug. 2009.
- 19 KIMLING, M. C.; CARUSO, R. A. Sol-gel synthesis of hierarchically porous TiO₂ beads using calcium alginate beads as sacrificial templates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 4073-4082, 2012.
- 20 YANG, J.; YU, J.; HUANG, Y. Recent developments in gelcasting of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 14, p. 2569-2591, Nov. 2011.
- 21 COLOMBO, P. Engineering porosity in polymer-derived ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 7, p. 1389-1395, 2008.
- 22 LINS, R. et al. Formation of TiO₂ ceramic foams from the integration of the sol-gel method with surfactants assembly and emulsion. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, p. 1-6, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10971-012-2700-3>>. Acesso em: 22 jun. 2012.
- 23 VANTOMME, A. et al. Self-formation of hierarchical micro-meso-macroporous structures: generation of the new concept "Hierarchical Catalysis". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 300, n. 1/2, p. 70-78, June 2007.
- 24 LAKES, R. Materials with structural hierarchy. **Nature**, v. 361, n. 6412, p. 511-515, 1993.
- 25 KEW, S. J. et al. Regeneration and repair of tendon and ligament tissue using collagen fibre biomaterials. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 9, p. 3237-3247, 2011.
- 26 TIRRELL, M.; KOKKOLI, E.; BIESALSKI, M. The role of surface science in bioengineered materials. **Surface Science**, v. 500, n. 1/3, p. 61-83, Oct. 2002.

- 27 FRATZL, P.; WEINKAMER, R. Nature's hierarchical materials. **Progress in Materials Science**, v. 52, n. 8, p. 1263-1334, 2007.
- 28 ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, Aug. 1994.
- 29 COSTACURTA, S. et al. Hierarchical porosity components by infiltration of a ceramic foam. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 7, p. 2172-2177, July 2007.
- 30 KONISHI, J. et al. Crystalline ZrO₂ monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons prepared by combining the alkoxy-derived sol-gel process accompanied by phase separation and the solvothermal process. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 6, p. 2165-2173, Mar. 2008.
- 31 DHIMAN, R. et al. Conversion of wooden structures into porous SiC with shape memory synthesis. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3281-3289, 2011.
- 32 NAKANISHI, K. Pore structure control of silica gels based on phase separation. **Journal of Porous Materials**, v. 4, n. 2, p. 67-112, June 1997.
- 33 FUJITA, K. et al. Morphological control and strong light scattering in macroporous TiO₂ monoliths prepared via a colloid-derived sol-gel route. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 7, n. 6, p. 511-518, Sept. 2006.
- 34 GAWEL, B.; GAWEL, K.; OYE, G. Sol-gel synthesis of non-silica monolithic materials. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2815-2833, Apr. 2010.
- 37 LI, X. F. et al. Preparation of multilevel macroporous materials using natural plants as templates. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 56, n. 1, p. 75-81, Oct. 2010.
- 36 BANTSIS, G. et al. Synthesis of porous iron oxide ceramics using Greek wooden templates and mill scale waste for EMI applications. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 721-729, Jan. 2012.
- 37 LOPEZ-OROZCO, S. et al. Zeolitic materials with hierarchical porous structures. **Advanced Materials**, v. 23, n. 22/23, p. 2602-2615, June 2011.
- 38 JONES, B. H.; LODGE, T. P. Hierarchically porous silica prepared from ionic liquid and polymeric bicontinuous microemulsion templates. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 21, p. 4824-4831, Nov. 2011.
- 39 JONES, B. H.; LODGE, T. P. Nanocasting nanoporous inorganic and organic materials from polymeric bicontinuous microemulsion templates. **Polymer Journal**, v. 44, n. 2, p. 131-146, Feb. 2012.
- 40 DACQUIN, J. P. et al. An efficient route to highly organized, tunable macroporous-mesoporous alumina. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 36, p. 12896-12897, Sept. 2009.

- 41 KUANG, D. B.; BREZESINSKI, T.; SMARSLY, B. Hierarchical porous silica materials with a trimodal pore system using surfactant templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 34, p. 10534-10535, Sept. 2004.
- 42 MAEKAWA, H. et al. Meso/macroporous inorganic oxide monoliths from polymer foams. **Advanced Materials**, v. 15, n. 7/8, p. 591-596, 2003.
- 43 AKARTUNA, I. et al. Macroporous polymers from particle-stabilized emulsions. **Polymer**, v. 50, n. 15, p. 3645-3651, 2009.
- 44 BANHART, J. Metal foams: production and stability. **Advanced Engineering Materials**, v. 8, n. 9, p. 781-794, 2006.
- 45 STUDART, A. R. et al. Materials from foams and emulsions stabilized by colloidal particles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 31, p. 3283-3289, 2007.
- 46 VAN DER NET, A. et al. Highly structured porous solids from liquid foam templates. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 346, n. 1/3, p. 5-10, 2009.
- 47 IMHOF, A.; PINE, D. J. Uniform macroporous ceramics and plastics by emulsion templating. **Advanced Materials**, v. 10, n. 9, p. 697-700, June 1998.
- 48 CARN, F. et al. Soft matter, sol-gel process and external magnetic field to design macrocellular silica scaffolds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 263, n. 1/3, p. 341-346, Aug. 2005.
- 49 AHMED, A. et al. Hierarchically porous silica monoliths with tunable morphology, porosity, and mechanical stability. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 15, p. 5753-5763, 2011.
- 50 FOURNIER, A. C.; McGRATH, K. M. Synthesis of porous oxide ceramics using a soft responsive scaffold. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 3, p. 1217-1222, 2012.
- 51 CARN, F. et al. Rational design of macrocellular silica scaffolds obtained by a tunable sol-gel foaming process. **Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p. 140-144, Jan. 2004.
- 52 CARN, F. et al. Anatase and rutile TiO₂ macrocellular foams: air-liquid foaming sol-gel process towards controlling cell sizes, morphologies, and topologies. **Advanced Materials**, v. 17, n. 1, p. 62-66, Jan. 2005.
- 53 CARN, F. et al. Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar template. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 9, p. 1370-1376, May 2004.
- 54 ALVES-ROSA, M. A. **Preparação de espuma cerâmica à base de zircônia pelo processo sol-emulsão-gel**. 2008. 154 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

- 55 LESAIN, C. et al. Synthesis and characterization of mesoporous alumina materials with large pore size prepared by a double hydrolysis route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1/3, p. 245-251, 2009.
- 56 MYERS, D. **Surfactant science and technology**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2006. 375 p.
- 57 YAN, F.; TEXTER, J. Polymerization of and in mesophases. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128/130, p. 27-35, Dec. 2006.
- 58 RANKIN, S. E. Synthesis of controlled-porosity ceramics using bicontinuous liquid crystals. In: _____. **Bicontinuous liquid crystals**. Boca Raton: CRC-Press, 2005. Cap. 9, p. 243-284, (Surfactant Science Series, v. 127).
- 59 SIGNORETTO, M. et al. Mesoporous sulphated zirconia by liquid-crystal templating method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1/3, p. 23-32, Apr. 2006.
- 60 SCHMIDT-WINKEL, P.; GLINKA, C. J.; STUCKY, G. D. Microemulsion templates for mesoporous silica. **Langmuir**, v. 16, n. 2, p. 356-361, Jan. 2000.
- 61 JONES, B. H.; LODGE, T. P. Nanoporous materials derived from polymeric bicontinuous microemulsions. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 4, p. 1279-1281, Feb. 2010.
- 62 EGGER, C. et al. Design of highly porous melamine-based networks through a bicontinuous microemulsion templating strategy. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 48, n. 1, p. 86-94, 2008.
- 63 MASCOTTO, S. et al. Analysis of microporosity in ordered mesoporous hierarchically structured silica by combining physisorption with in situ small-angle scattering (SAXS and SANS). **Langmuir**, v. 25, n. 21, p. 12670-12681, Oct. 2009.
- 64 SEL, O. et al. Principles of hierarchical meso- and macropore architectures by liquid crystalline and polymer colloid templating. **Langmuir**, v. 22, n. 5, p. 2311-2322, Feb. 2006.
- 65 AKARTUNA, I. et al. Stabilization of oil-in-water emulsions by colloidal particles modified with short amphiphiles. **Langmuir**, v. 24, n. 14, p. 7161-7168, July 2008.
- 66 AVEYARD, R.; BINKS, B. P.; CLINT, J. H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100/102, p. 503-546, Feb. 2003.
- 67 BINKS, B. P. Particles as surfactants - similarities and differences. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 7, n. 1/2, p. 21-41, Mar. 2002.
- 68 WONG, J. C. H. et al. Controlling phase distributions in macroporous composite materials through particle-stabilized foams. **Langmuir**, v. 27, n. 7, p. 3254-3260, Apr. 2011.

- 69 AKARTUNA, I. et al. Macroporous ceramics from particle-stabilized emulsions. **Advanced Materials**, v. 20, n. 24, p. 4714-4718, Dec. 2008.
- 70 FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. 352 p.
- 71 THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Principles and practice of heterogeneous catalysis**. Weinheim: VCH, 2008. 669 p.
- 72 CAVANI, F. et al. The control of selectivity in gas-phase glycerol dehydration to acrolein catalysed by sulfated zirconia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1/2, p. 197-204, Oct. 2010.
- 73 CAVANI, F. et al. Unexpected events in sulfated zirconia catalyst during glycerol-to-acrolein conversion. **Applied Catalysis A: General**, v. 409, p. 267-278, Dec. 2011.
- 74 SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 358 p.
- 75 ZANE, F. et al. Active and recyclable sulphated zirconia catalysts for the acylation of aromatic compounds. **Applied Catalysis A: General**, v. 299, p. 137-144, Jan. 2006.
- 76 JIANG, K. et al. The Co-promotion effect of Mo and Nd on the activity and stability of sulfated zirconia-based solid acids in esterification. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1/2, p. 46-51, Dec. 2010.
- 77 PETERS, T. A. et al. Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 297, n. 2, p. 182-188, Jan. 2006.
- 78 SUWANNAKARN, K. et al. Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. **Journal of Catalysis**, v. 255, n. 2, p. 279-286, Apr. 2008.
- 79 McINTOSH, D. J.; KYDD, R. A. Tailoring the pore size of mesoporous sulfated zirconia. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 37, n. 3, p. 281-289, June 2000.
- 80 SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria química no próximo século: como substituir o petróleo como matéria prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, mar./abr. 2001.
- 81 KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079-2098, Dec. 2010.
- 82 ONFROY, T. et al. Quantitative relationship between the nature of surface species and the catalytic activity of tungsten oxides supported on crystallized titania. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 318, n. 1/2, p. 1-7, Mar. 2010.

83 ZHANG, X. et al. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1/3, p. 210-215, Dec. 2008.

84 CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ, C. The effect of sulfation conditions and activation temperature of sulfate-doped ZrO₂, TiO₂ and SnO₂ catalysts during isobutane/2-butene alkylation. **Applied Catalysis A: General**, v. 144, n. 1/2, p. 249-268, Sept. 1996.

85 KATADA, N.; TSUBAKI, T.; NIWA, M. Measurements of number and strength distribution of Bronsted and Lewis acid sites on sulfated zirconia by ammonia IRMS-TPD method. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, n. 1, p. 76-86, May 2008.

86 CLEARFIELD, A.; SERRETTE, G. P. D.; KHAZISYED, A. H. Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia. **Catalysis Today**, v. 20, n. 2, p. 295-312, June 1994.

87 HINO, M. et al. The surface structure of sulfated zirconia: studies of XPS and thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 441, n. 1, p. 35-41, Feb. 2006.

88 ARATA, K.; HINO, M. Preparation of superacids by metal-oxides and their catalytic action. **Materials Chemistry and Physics**, v. 26, n. 3/4, p. 213-237, Nov. 1990.

89 AHMED, A. I. et al. Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, n. 1/3, p. 62-70, Mar. 2008.

90 YOUNES, M. K. et al. Acidity of sulphated zirconia aerogels: correlation between XPS studies, surface potential measurements and catalytic activity in isopropanol dehydration reaction. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 32, n. 1/3, p. 349-352, Oct./Dec. 2004.

91 BUSTO, M. et al. Influence of hydrothermal aging on the catalytic activity of sulfated zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, n. 2, p. 173-182, Oct. 2008.

92 MATSUHASHI, H. et al. Characterization of sulfated zirconia prepared using reference catalysts and application to several model reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, n. 1, p. 89-97, May 2009.

93 LUTECKI, M.; BREITKOPF, C. Improvement of the catalytic isomerization performance for sulfated zirconias by use of templating techniques. **Applied Catalysis A: General**, v. 352, n. 1/2, p. 171-178, Jan. 2009.

94 CHIAVACCI, L. A. et al. Role of the surface state and structural feature in the thermoreversible sol-gel transition of a zirconyl aqueous precursor modified by sulfuric acid. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 21, p. 3995-4004, Oct. 2004.

- 95 SQUATTRITO, P. J.; RUDOLF, P. R.; CLEARFIELD, A. Crystal-structure of a complex basic zirconium sulfate. **Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 25, p. 4240-4244, Dec. 1987.
- 96 ROSA, M. A. A. et al. Stimuli-responsive controlled growth of mono- and bidimensional particles from basic zirconium sulfate hydrosols. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 30, p. 9006-9012, July 2008.
- 97 SANTOS, E. P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Effect of aging on the stability of ceramic foams prepared by thermostimulated sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 1/3, p. 165-169, Jan. 2003.
- 98 WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. **The Physical Review**, v. 17, n. 3, p. 273-283, 1921.
- 99 LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder surface area and porosity**. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1984. 234 p.
- 100 WEBB, P. A. **Volume and density determinations for particle technologists**. [Norcross]: Micromeritics Instrument Corporation, 2001. 16 p. Disponível em: <www.particletesting.com/docs/density_determinations.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2012.
- 101 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2nd ed. London: Academic Press, 1997. p. 116-132.
- 102 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 259, p. 11-16, 1993.
- 103 SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- 104 RAMSAY, J. D. F. Surface and pore structure characterisation by neutron scattering techniques. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76, p. 13-37, July 1998.
- 105 BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. 1 Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- 106 YASHIMA, M.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. **Solid State Ionics**, v. 86-8, p. 1131-1149, July 1996.
- 107 VIAZZI, C. et al. Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 452, n. 2, p. 377-383, Mar. 2008.

108 NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. Part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. 6th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. p. 84-87.

109 BABOU, F.; COUDURIER, G.; VEDRINE, J. C. Acidic properties of sulfated zirconia: an infrared spectroscopic study. **Journal of Catalysis**, v. 152, n. 2, p. 341-349, 1995.

110 DI COSIMO, J. I. et al. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 2, p. 499-510, Sept. 1998.

111 HECHT, E.; HOFFMANN, H. Interaction of ABA block-copolymers with ionic surfactants in aqueous-solution. **Langmuir**, v. 10, n. 1, p. 86-91, Jan. 1994.

112 SASTRY, N. V.; HOFFMANN, H. Interaction of amphiphilic block copolymer micelles with surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 250, n. 1/3, p. 247-261, Dec. 2004.

113 THURN, T. et al. Study of mixed micelles and interaction parameters for ABA triblock copolymers of the type $EO_m-PO_n-EO_m$ and ionic surfactants: equilibrium and structure. **Langmuir**, v. 18, n. 24, p. 9267-9275, Nov. 2002.

114 HECHT, E. et al. Interaction of ABA block-copolymers with ionic surfactants - influence on micellization and gelation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 13, p. 4866-4874, Mar. 1995.

115 MELADA, S.; ARDIZZONE, S. A.; BIANCHI, C. L. Sulphated zirconia by sol-gel route. The effects of the preparative variables. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 3, p. 203-209, Sept. 2004.

116 DONG, Y. et al. A novel way to fabricate highly porous fibrous YSZ ceramics with improved thermal and mechanical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2213-2218, Aug. 2012.

117 ESCOBAR-CHAVEZ, J. J. et al. Applications of thermoreversible Pluronic F-127 gels in pharmaceutical formulations. **Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 9, n. 3, p. 339-358, Sept./Dec. 2006.

Apêndice 1

Cálculos efetuados para determinação das informações sobre atividade catalítica das espumas de zircônia.

Para efetuar estes cálculos foi necessária a construção de curvas de calibração para as áreas dos picos com a presença de um padrão interno de concentração conhecida. O padrão empregado foi o butanol, que tem um tempo de retenção de 4,56 minutos para as condições utilizadas nesta etapa (split 150°C e coluna 120°C), enquanto o etanol e o éter dietílico têm tempo de retenção de 3,83 e 3,98 minutos respectivamente. As curvas obtidas são apresentadas na figura 72.

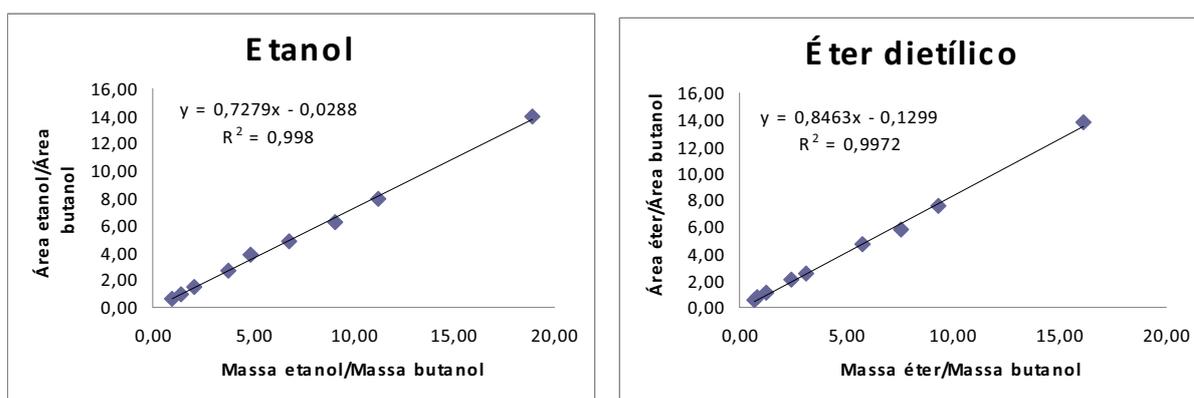


Figura 72. Curvas de calibração para etanol e éter dietílico tendo butanol como padrão interno.

A análise dos produtos da reação colhidos no peltier foi feita preparando-se uma alíquota deste produto (0,5mL) com uma massa conhecida do padrão interno (butanol) e, então, injetado 0,4μL desta mistura no cromatógrafo. As massas de etanol e éter dietílico neste produto foram determinadas empregando-se as equações de reta para as curvas dos respectivos componentes. Utilizou-se a relação com as áreas dos picos obtidos no cromatograma e a massa de butanol adicionada a alíquota do produto:

$$Massa_{e\text{tan ol}(1)} = \left(\left(\frac{\text{área}_{e\text{tan ol}}}{\text{área}_{bu\text{tan ol}}} - \text{coeficiente linear} \right) \div \text{coeficiente angular} \right) \times Massa_{bu\text{tan ol}} \quad [22]$$

$$Massa_{éter(1)} = \left(\left(\frac{área_{éter}}{área_{bu\ tan\ ol}} - coeficiente\ linear \right) \div coeficiente\ angular \right) \times Massa_{bu\ tan\ ol} \quad [23]$$

Porém, a massa final de etanol e éter dietílico devem considerar as massas do produto colhido com 30min de reação e da alíquota de 0,5mL ao qual foi adicionado o padrão interno:

$$Massa_{e\ tan\ ol(saída)} = \left(\frac{massa_{produto}}{massa_{alíquota}} \right) \times Massa_{e\ tan\ ol(1)} \quad [24]$$

$$Massa_{éter(saída)} = \left(\frac{massa_{produto}}{massa_{alíquota}} \right) \times Massa_{éter(1)} \quad [25]$$

A massa de água presente no produto da reação será a diferença entre a massa colhida com 30 min de reação subtraída das massas de saída do etanol e éter dietílico:

$$Massa_{água} = massa_{produto} - Massa_{e\ tan\ ol(saída)} - Massa_{éter(saída)} \quad [26]$$

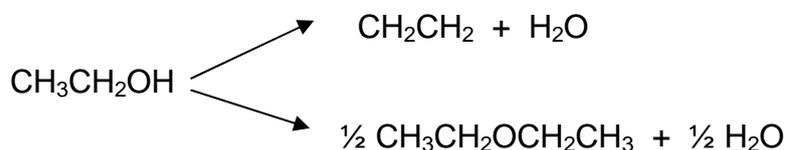
e, assim, as quantidades em mol de etanol, éter e água são obtidos dividindo-se essas massas por suas respectivas massas molares:

$$n_{água} = \frac{Massa_{água}}{18,00} \quad [27]$$

$$n_{e\ tan\ ol(saída)} = \frac{Massa_{e\ tan\ ol(saída)}}{46,06} \quad [28]$$

$$n_{éter(saída)} = \frac{Massa_{éter(saída)}}{74,12} \quad [29]$$

A determinação da quantidade de eteno formada na reação foi calculada em função da quantidade de água presente nos produtos da reação. De acordo com a estequiometria da reação de desidratação do etanol pode-se verificar que:



para cada mol de etanol convertido a eteno, um mol de água é liberado, e no caso do éter dietílico, 0,5mol de água. De posse da quantidade de éter dietílico formado na reação catalítica, pode-se obter o valor correspondente à quantidade de eteno formada pela diferença no que é obtido em mols de água:

$$n_{\text{eteno}} = n_{\text{água}} - n_{\text{éter}(saída)} \quad [30]$$

Desta maneira, pode-se calcular a seletividade do catalisador a determinado um produto. A seletividade é expressa por:

$$S_{\text{eteno}} = \frac{p_1 \times n_{\text{eteno}}}{n_{\text{etanol}} \text{ consumido}} \quad [31]$$

$$S_{\text{éter}} = \frac{p_2 \times n_{\text{éter}}}{n_{\text{etanol}} \text{ consumido}} \quad [32]$$

onde p_1 e p_2 são os coeficientes estequiométricos da reação. A quantidade de etanol convertido pela reação catalítica é medida pela quantidade em mols por hora de etanol que entra no reator ($N_{(\text{etanol})0}$) menos a quantidade em mols por hora do etanol que sai do reator ($N_{(\text{etanol})}$). Dividindo-se este valor em mols/hora pela área de superfície específica disponível do catalisador presente no reator ($\text{área}_{\text{BET}}/\text{massa}_{\text{catalisador}}$), obtém-se a atividade específica do material:

$$A_{\text{esp}} = \frac{N_{(\text{etanol})0} - N_{(\text{etanol})}}{\text{área disponível}} \quad [33]$$

Cálculo parecido é feito para determinar a atividade em função da quantidade em mols de sítios ativos no catalisador, conhecido como TOF (*turnover frequency*), que é a frequência com que os sítios são ativados em função do tempo:

$$TOF = \frac{N_{(e\ tan\ ol)0} - N_{(e\ tan\ ol)}}{n_{sítios}} \quad [34]$$

Essas equações foram então inseridas em uma planilha e efetuados os cálculos para cada amostra em um determinado tempo de reação em triplicata. Esses dados foram então resumidos e inseridos para análise no item 4.3.2 deste documento.

Anexo 1

Ficha ASTM-PDF nº 79-1771

Reference code: 79-1771
 ICSD name: Zirconium Oxide
 Empirical formula: O_2Zr
 Chemical formula: ZrO_2

Comments

ICSD collection code: 066789

References

Primary reference:

Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Structure:

Bondars, B., Heidemann, G., Grabis, J., Läschke, K., Boysen, H., Schneider, J., Frey, F., *J. Mater. Sci.*, **30**, 1621, (1995)

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 Space group: $P4_2/nmc$
 Space group number: 137
 a (Å): 3,5916
 b (Å): 3,5916
 c (Å): 5,1790
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Calculated density: 6,12
 Volume of cell: 66,81
 Z: 2,00
 RIR: 10,10

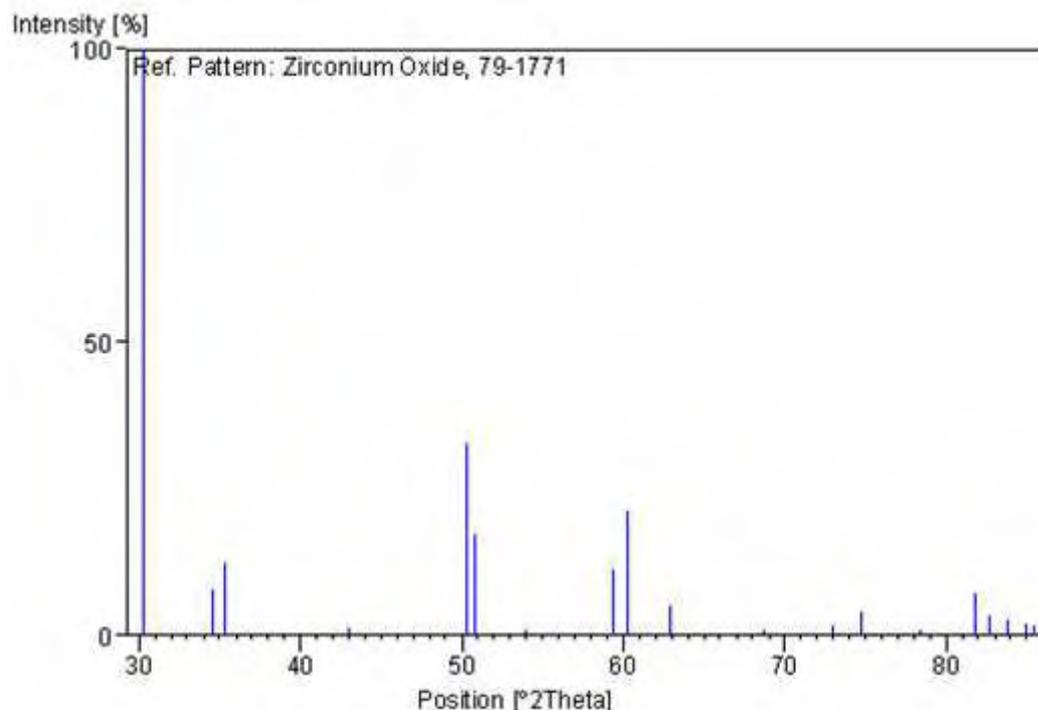
Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	I (%)
1	1	0	1	2,95135	100,0
2	0	0	2	2,58950	8,0
3	1	1	0	2,53964	12,5
4	1	0	2	2,10048	1,2
5	1	1	2	1,81317	32,6
6	2	0	0	1,79580	17,2
7	2	0	1	1,69670	0,1
8	1	0	3	1,55593	11,2
9	2	1	1	1,53413	21,2
10	2	0	2	1,47567	5,1
11	2	1	2	1,36495	0,3
12	0	0	4	1,29475	1,6
13	2	2	0	1,26982	4,0
14	1	0	4	1,21802	0,3
15	2	1	3	1,17594	7,2
16	3	0	1	1,16644	3,5
17	1	1	4	1,15350	2,7
18	2	2	2	1,14012	2,0
19	3	1	0	1,13576	1,8

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 Modelled additional pattern
 Quality: Calculated (C)

Stick Pattern



Anexo 2

Ficha ASTM-PDF nº 83-0943

Reference code: 83-0943
 ICSD name: Zirconium Oxide
 Empirical formula: O_2Zr
 Chemical formula: ZrO_2

Comments
 ICSD collection code: 080049

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
 Structure: Bondars, B., Heidemann, G., Grabis, J., Laschke, K., Boysen, H., Schneider, J., Frey, F., *J. Mater. Sci.*, **30**, 1621, (1995)

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
 Space group: $P2_1/c$
 Space group number: 14
 a (Å): 5,1490
 b (Å): 5,2026
 c (Å): 5,3130
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 99,2300
 Gamma (°): 90,0000
 Calculated density: 5,82
 Volume of cell: 140,48
 Z: 4,00
 RIR: 4,82

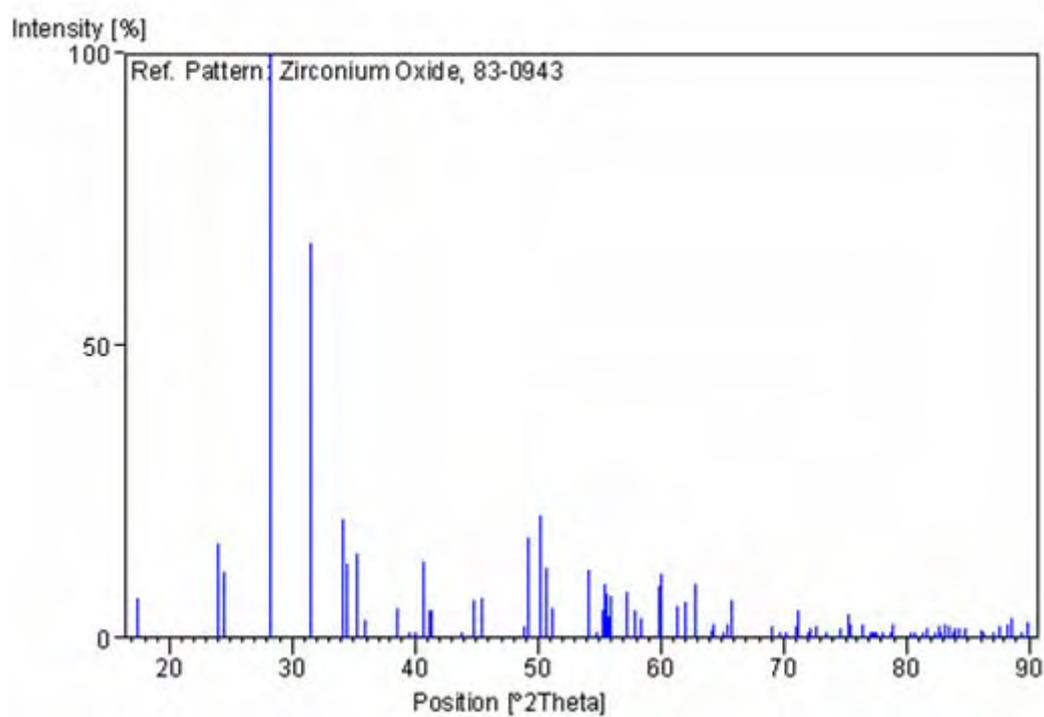
Peak list**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 Modelled additional pattern
 Quality: Calculated (C)

No.	h	k	l	d (Å)	I (%)
1	1	0	0	5,08233	6,7
2	0	1	1	3,69342	16,1
3	1	1	0	3,63553	11,3
4	-1	1	1	3,16251	100,0
5	1	1	1	2,83915	67,7
6	0	0	2	2,62210	20,3
7	0	2	0	2,60130	12,7
8	2	0	0	2,54117	14,6
9	-1	0	2	2,49932	2,9
10	0	2	1	2,33036	5,0
11	2	1	0	2,28335	1,0
12	-1	1	2	2,25284	0,5
13	-2	1	1	2,21354	13,0
14	1	0	2	2,19142	4,8
15	-1	2	1	2,17793	4,7
16	1	2	1	2,06331	0,1
17	1	1	2	2,01957	6,5
18	-2	0	2	1,99142	6,7
19	-2	1	2	1,85983	2,0
20	0	2	2	1,84671	17,1
21	2	2	0	1,81776	20,9
22	-1	2	2	1,80226	12,1
23	-2	2	1	1,78194	5,0
24	3	0	0	1,69407	11,7
25	1	2	2	1,67597	0,6
26	2	2	1	1,65960	4,9
27	0	1	3	1,65703	9,4
28	-1	1	3	1,65114	7,4
29	0	3	1	1,64651	3,8
30	1	3	0	1,64128	7,2
31	2	1	2	1,61033	7,8
32	-1	3	1	1,59001	4,9
33	-2	2	2	1,58126	3,4
34	1	3	1	1,54373	8,9
35	-3	0	2	1,53999	11,1
36	1	1	3	1,50924	5,5
37	-2	1	3	1,49598	6,2
38	3	1	1	1,47788	9,4
39	0	2	3	1,45090	1,2
40	-1	2	3	1,44694	2,5
41	2	3	0	1,43243	0,8
42	-1	3	2	1,42480	2,2
43	2	2	2	1,41958	6,6
44	1	3	2	1,35990	1,9
45	1	2	3	1,34858	0,7
46	-2	2	3	1,33909	0,5
47	3	2	1	1,32518	2,1
48	-1	0	4	1,32181	4,6
49	0	0	4	1,31105	0,9
50	-2	3	2	1,30781	1,6
51	0	4	0	1,30065	1,9
52	-3	1	3	1,28639	0,4
53	0	1	4	1,27058	1,7
54	0	4	1	1,26240	4,0
55	1	4	0	1,26004	2,2
56	-4	1	1	1,24554	2,3
57	-1	4	1	1,23639	0,3
58	4	1	0	1,23431	0,8
59	0	3	3	1,23114	1,0

60	-1	3	3	1,22871	0,7
61	-4	0	2	1,22294	1,1
62	-2	1	4	1,21510	0,5
63	3	3	0	1,21184	2,3
64	2	2	3	1,19343	0,4
65	-4	1	2	1,19053	0,4
66	-3	2	3	1,18251	0,5
67	-1	2	4	1,17840	1,7
68	0	2	4	1,17076	0,6
69	1	3	3	1,16676	1,9
70	0	4	2	1,16518	0,7
71	-2	3	3	1,16059	2,3
72	2	4	0	1,15781	1,9
73	-1	4	2	1,15377	0,5
74	3	3	1	1,15209	1,7
75	-2	4	1	1,14839	1,7
76	4	2	0	1,14167	1,5
77	-3	0	4	1,12811	1,4
78	-2	2	4	1,12642	0,5
79	1	4	2	1,11848	0,3
80	2	4	1	1,11358	1,9
81	-4	2	2	1,10673	2,4
82	3	1	3	1,10367	3,5
83	2	0	4	1,09571	1,0
84	-4	1	3	1,09161	2,6

Stick Pattern



Anexo 3

Ficha ASTM-PDF nº 32-1162

Reference code: 32-1162
 PDF index name: Sodium Sulfate
 Empirical formula: $\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2$
 Chemical formula: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 a (Å): 6,2254
 b (Å): 6,2254
 c (Å): 6,2254
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Calculated density: 2,18
 Volume of cell: 241,27
 Z: 2,00

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Quality: Indexed (I)

Comments

General comments: Phase stable above 388 C.
 g phase.
 Temperature: Pattern taken at 406 C.

References

Primary reference: Nassau, K. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 503, (1979)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	I (%)
1	1	1	0	4,41000	100,0
2	2	0	0	3,11500	40,0
3	2	1	1	2,54400	11,0
4	2	2	0	2,20300	1,0
5	3	2	1	1,66500	2,0

Stick Pattern

