

Aline Ribeiro Passos

**Preparação de aluminas porosas hierarquicamente
estruturadas**

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Química.**

**Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli
Co-Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins**

**Araraquara
2011**

FICHA CATALOGRÁFICA

P289p Passos, Aline Ribeiro
Preparação de aluminas porosas hierarquicamente
estruturadas / Aline Ribeiro Passos. – Araraquara : [s.n], 2011
92 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Celso Valentim Santilli
Coorientador: Leandro Martins

1. Físico-química. 2. Estrutura hierárquica de poros.
3. Processo sol-gel. 4. Alumina. I. Título.

ALINE RIBEIRO PASSOS

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

Araraquara, 21 de julho de 2011.

BANCA EXAMINADORA



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



Profª Drª Valérie Briois
Université de Paris Sud XI / França



Dr. Léo Ricardo Bedore dos Santos
Centro Rhodia de Pesquisas e Tecnologia da Rhodia Poliamida e Especialidades
LTDA / Rhodia / Paulínia - SP

Dados Pessoais

Nome: Aline Ribeiro Passos
Filiação: Afonso Guilhermino Passos
Júnia Ribeiro Passos
Data de nascimento: 15 de março de 1986
Naturalidade: Poço Fundo/MG
Nacionalidade: Brasileira
Estado civil: Solteira

Formação Acadêmica

- Ensino Fundamental

E.E. Dr. Lélío de Almeida no período de 1993 -1996.
E.E. São Marcos no período de 1997-2000

- Ensino Médio

E.E. São Marcos no período de 2001 - 2003.

- Ensino Superior

Graduada no curso de Licenciatura Plena em Química pela Universidade Federal de Lavras em Lavras/MG no período de 2005 a 2009.

Estágios e Bolsas auxílio

- Estágio de Atividade Vivencial desenvolvendo o projeto de pesquisa “*Remoção de contaminantes nitrogenados e sulfurados utilizando diferentes suportes impregnados com estanho*” sob a orientação do Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo no Departamento de Química na Universidade Federal de Lavras, no período de 2006 a 2007.

- Estágio de Iniciação Científica com projeto intitulado “*Síntese e uso do compósito Sn/Nb₂O₅ para adsorção e degradação de compostos nitrogenados*” sob a orientação do Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo no Departamento de Química na Universidade Federal de Lavras, no período de 2007 a 2009 com auxílio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq).

- Bolsa de Mestrado, no período de 2009 a 2011, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Apresentação de Trabalhos em Congressos

PASSOS, A. R.; MARTINS, L.; SANTILLI, C. V. Aluminas macro/mesoporosas preparadas pela associação de tensoativos, emulsões e pelo processo sol-gel. 2 Curso sobre Zeólitas e Materiais Mesoporosos: Desafios e Perspectivas, 2010, São Carlos.

PASSOS, A. R.; MARTINS, L.; SANTILLI, C. V. Preparação de aluminas porosas hierarquicamente estruturadas. 54 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu.

PASSOS, A. R.; MARTINS, L.; SANTILLI, C. V. Síntese de aluminas macro-mesoporosa utilizando o processo sol-gel. IX Encontro Regional de Catálise, 2010, Lavras.

PASSOS, A. R.; MARTINS, L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Aluminas hierarquicamente estruturadas produzidas pela conjugação do processo sol-gel, tensoativos e emulsões. 2º Encontro sobre Estruturas Auto-organizadas em Soluções e Interfaces, 2010, São Pedro.

PASSOS, A. R.; CANTAO, F. O.; MELO, W. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Degradação de compostos nitrogenados: evidências de reação radicalar via estudos por ESI-MS. XXII Congresso de iniciação científica da UFLA, 2009, Lavras.

TEIXEIRA, M. C.; PASSOS, A. R.; MARTINS, P. F. Q. ; MARTINS, A. P. ; CASTRO, I. A. ; MAGRIOTIS, Z. Uso de um experimento simples para o estudo de conceitos físico-químicos. 31ª Reunião anual da sociedade brasileira de química, 2008, Águas de Lindóia.

CANTAO, F. O.; PASSOS, A. R.; MELO, W. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e caracterização de catalisador com estanho para adsorção de azul de metileno. XXII Encontro regional da sociedade brasileira de química, 2008, Belo Horizonte.

CANTAO, F. O.; PASSOS, A. R.; MELO, W. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Modificação de nióbia com estanho para adsorção de azul de metileno. XXII Encontro regional da sociedade brasileira de química, 2008, Belo Horizonte.

PASSOS, A. R.; CANTAO, F. O.; MELO, W. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Análise da influência do estanho impregnado em carvão ativado. XXII Encontro regional da sociedade brasileira de química, 2008, Belo Horizonte.

PASSOS, A. R.; CANTAO, F. O.; MELO, W. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Estudo da capacidade de adsorção da alumina impregnada com estanho. XXII Encontro regional da sociedade brasileira de química, 2008, Belo Horizonte.

PASSOS, A. R.; CANTAO, F. O.; MELO, W. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Remoção do corante têxtil azul de metileno pelo compósito estanho/carvão ativado. XXI Congresso de iniciação científica da UFLA, 2008, Lavras.

PASSOS, A. R.; CANTAO, F. O.; MELO, W. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Utilização do compósito estanho/nióbia para remoção de quinolina e azul de metileno. 31ª Reunião anual da sociedade brasileira de química, 2008, Águas de Lindóia.

MARTINS, P. F. Q.; PASSOS, A. R.; TEIXEIRA, M. C.; FONSECA, E. M. B.; ROCHA, C. L.; GARCIA, A. P.; OLIVEIRA, L. C. A.; SACZK, A. A. Tratamento de

resíduo: uma ferramenta para o ensino de química analítica. 30ª Reunião anual da sociedade brasileira de química, 2007, Águas de Lindóia.

CANTAO, F. O.; MELO, W. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; PASSOS, A. R.; SILVA, A. C. Utilização do compósito Sn/Nb₂O₅ para remoção de compostos nitrogenados. II Simpósio mineiro de ciência dos materiais, 2007, Ouro Preto.

PASSOS, A. R.; MARTINS, P. F. Q.; SILVA, R. C.; SANTOS, V. C.; PINTO, L. M. A.; FREITAS, M. P. Funcionalização da sílica e sua aplicação no tratamento de efluentes de indústria têxtil. XXI Encontro regional da sociedade brasileira de química, 2007, Uberlândia.

CANTAO, F. O.; PASSOS, A. R.; SILVA, A. C.; MELO, W. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Utilização do compósito estanho/zeólita para adsorção de compostos nitrogenados. XXI Encontro regional da sociedade brasileira de química, 2007, Uberlândia.

CANTAO, F. O.; PASSOS, A. R.; MELO, W. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparo e caracterização do catalisador estanho/óxido de nióbio para adsorção de quinolina. In: XVII Congresso de Pós-graduação da UFLA, 2008, Lavras.

Publicações

- Artigos completos publicados em periódicos

CANTAO, F. O.; MELO, W. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; PASSOS, A. R.; SILVA, A. C. Utilization of Sn/Nb₂O₅ composite for the removal of methylene blue. Química Nova, v. 33, p. 528-531, 2010.

- Artigos aceitos para publicação

PASSOS, A. R.; MARTINS, L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Construção de uma câmara para monitoramento in situ do processo de secagem de géis e sólidos porosos. Química Nova, 2011.

Participação em Eventos

2º Encontro sobre Estruturas Auto-organizadas em Soluções e Interfaces, 2010.

2º Course on novel advances on zeolites and mesoporous materials: challenges and perspectives, 2010.

IX Encontro Regional de Catálise, 2010.

54 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010.

XXII Congresso de iniciação científica da UFLA, 2009.

III Semana Acadêmica da UFLA, 2009.

31ª Reunião anual da sociedade brasileira de química, 2008.

XXI Congresso de iniciação científica da UFLA, 2008.

5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, 2008.

XXII Encontro regional da sociedade brasileira de química, 2008.

Workshop: Algumas contribuições da catálise para a biorefinaria, 2008.
I Jornada de inverno de química da Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2007.
XX Congresso de iniciação científica da UFLA, 2007.
I Fórum de química ambiental, 2007.
I Semana acadêmica da UFLA, 2007.
XX Encontro Regional da SBQ-MG, 2006.

Cursos

Fundamentos de equilíbrio químico aplicados a problemas ambientais. Carga horária: 6 h, durante a 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia. 2008.

Espectrometria de massas: fundamentos e perspectivas. Carga horária: 4h 30min, durante o XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG. Uberlândia. 2007.

Eletroforese capilar: princípios e aplicações. Carga horária: 6h, durante a I Jornada de Inverno de Química. Belo Horizonte. 2008.

Materiais poliméricos avançados: estrutura, propriedades e aplicações. Carga horária: 4h, durante o XXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG. Belo Horizonte. 2008.

Introdução à bioinorgânica. Carga horária 4h, durante o XX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG. São João del-Rei. 2006.

Reologia de sistemas particulado. Carga horária: 4h, durante o 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Foz do Iguaçu. 2010.

Química ambiental. Carga horária: 4h, durante o XX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG. São João del-Rei. 2006.

Organização de eventos

- I Semana Acadêmica da UFLA. Universidade Federal de Lavras. 2007
- III Semana Acadêmica da UFLA. Universidade Federal de Lavras. 2009

“Plante seu jardim e decore sua alma, ao invés de esperar que
alguém lhe traga flores.”

William Shakespeare

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Afonso e Júnia, aos meus irmãos Samuel e Thiago e ao meu amado namorado Fillipe.

Agradecimentos

À Deus por esta vida maravilhosa e por todas as oportunidades.

Ao professor Celso Santilli pela oportunidade, orientação, dedicação e por todo ensinamento. Ao professor Leandro Martins pelas sugestões, ensinamentos e pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais que não pouparam esforços para minha formação, seja pessoal ou profissional, agradeço por todo apoio e amor. Aos meus irmãos pela amizade, apoio e carinho.

Ao meu namorado que esteve sempre ao meu lado e mesmo na distância foi companheiro em todos os momentos, pela paciência, incentivo, amor e compreensão.

Aos amigos do Grupo de Físico-Química de Materiais, Nalva, Vanessa, Renata L., Renata K., Flávia, Bianca, Marlon, Hudson, Eduardo, Bruno, Celso, Roberto, Leandro L., Peter, Davi, Lívia, Fábio, Leandro e Ana por toda ajuda e pela amizade e alegria que tornava o trabalho ainda mais prazeroso.

À Nalva pela ajuda especial em algumas técnicas, pelas discussões, ensinamentos e amizade. À Vanessa, Renata, Flávia e Bianca pela companhia de almoço, amizade e apoio.

À professora Sandra H. Pulcinelli pela convivência e por toda ajuda.

Às minhas companheiras de república pela amizade, convivência e paciência.

Aos funcionários Ricardo e Ione pela ajuda, amizade e alegria. E a todos os funcionários do Instituto de Química, da biblioteca e da seção de pós-graduação pela receptividade, paciência e dedicação dispensada.

Ao Laboratório de Apoio e Uso Geral do DEMa/UFSCAR pelas medidas de microscopia.

À CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

Sumário

Motivações e Objetivos	20
CAPÍTULO 1	23
Revisão da literatura	23
1.1 Espumas cerâmicas	24
1.1.1 Estrutura hierárquica de poros	25
1.1.2 Processos de obtenção de cerâmicas porosas	26
1.2 Processo sol-gel	28
1.2.1 Envelhecimento	30
1.2.2 Sinérise	31
1.2.3 Secagem	30
1.3 Emulsões	33
1.3.1 Tensoativos	34
1.3.2 Micelas	35
1.3.3 Copolímeros em bloco	38
1.4 Aluminas	40
1.4.1 Transformações de fase da alumina	40
CAPÍTULO 2	40
Procedimento experimental	40
2.1 Materiais e métodos	43
2.1.1 Preparação do sol	43
2.1.2 Emulsificação e gelatinização	43
2.1.3 Secagem e calcinação	44
2.2 Definição dos parâmetros estudados	44
2.2.1 Efeito da quantidade de tensoativo	44
2.2.2 Efeito da quantidade de cotensoativo	44
2.2.3 Efeito do tempo de envelhecimento	45
2.2.4 Efeito da temperatura de secagem	45
2.2.5 Efeito da quantidade de água	45
2.2.6 Efeito da temperatura de calcinação	46
2.3 Caracterizações	46
2.3.1 Emulsões	46
2.3.2 Aluminas meso-macroporosas	46

2.3.2.1 Porosimetria de mercúrio.....	46
2.3.2.2 Picnometria de hélio	46
2.3.2.3 Picnometria de fluido seco.....	46
2.3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	47
2.3.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão.....	47
2.3.2.6 Difração de raios X	47
2.3.2.7 Termogravimetria.....	47
2.3.2.8 Isotermas de Adsorção / Dessorção de Nitrogênio.....	48
2.3.2.9 Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS).....	48
2.3.2.10 Câmara de secagem.....	48
CAPÍTULO 3.....	50
Resultados e discussão	50
3.1 Introdução	51
3.2 Formação dos poros	51
3.3 Efeito da quantidade de tensoativo	54
3.3.1 Efeito da quantidade de tensoativo na textura porosa	58
3.4 Efeito da quantidade de cotensoativo	60
3.5 Efeito do tempo de envelhecimento	65
3.6 Efeito da temperatura de secagem	66
3.7 Efeito da quantidade de água	70
3.8 Efeito da temperatura de calcinação	71
4. Conclusões.....	85
Referências.....	87

Lista de Figuras

- Figura 1** - Exemplos de espuma cerâmica à base de alumina [8], titânia [16] e sílica [17]. 24
- Figura 2** - Alumina porosa hierarquicamente estruturada com macro e mesoporos. 26
- Figura 3** - Esquema de produção de espuma cerâmica por réplica [1]. 27
- Figura 4** - Esquema de formação de espuma cerâmica pelo processo sol-gel, emulsão e tensoativos. (A) Gotas da fase apolar (analogia com óleo em água) e micelas do tensoativo estabilizadas em um sol, (B) após a gelatinização e calcinação um sólido poroso é obtido [5]. 28
- Figura 5** - Esquema das evoluções estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel [24]. 29
- Figura 6** - Possíveis estágios após a formação de um gel (a) o gel como formado e seco, durante a secagem formam-se pequenos poros, (b) o gel molhado é envelhecido e aumenta a coalescência, ocorre pequeno encolhimento durante a secagem, mas são formados poros maiores, (c) envelhecimento aquecido ou em autoclave os poros tem diâmetro bem maiores do que em (b) porém há menor volume de poros, (d) ocorre rachaduras e formação de blocos isolados irregulares e sem poros [24]. 31
- Figura 7** - Encolhimento resultante da interação entre grupos vizinhos presentes na superfície da rede sólida [26]. 31
- Figura 8** - Esquema da formação de fraturas na secagem de um material com diferentes tamanhos de poros. Após o ponto crítico, poros maiores esvaziam primeiro e a elevada tensão nos poros menores pode levar a formação de fraturas nas paredes entre eles [26]. 32
- Figura 9** - Esquema da formação e da quebra de uma emulsão. 34
- Figura 10** - Representação de uma molécula de tensativo. 35
- Figura 11** - Efeito da micelização nas propriedades de soluções de tensoativos [42]. 36
- Figura 12** - Micela esférica, lamelar e cilíndrica. 36
- Figura 13** - Esquema da formação de fase lamelar e hexagonal [47]. 39
- Figura 14** - Parte do diagrama de fases ternário P123/água/etanol em temperatura ambiente. Região denota L1 uma solução isotrópica (rico em água), I1 denota géis isotrópicos com mistura de estrutura cúbica e um arranjo de esferas com empacotamento hexagonal, H1 denota micelas cilíndricas

dispostas em 2D hexagonais e La indica micelas lamelares. Os limites das regiões são as linhas sólidas. Pontos indicam as composições de P123/água/etanol na mistura ternária [47]. 39

Figura 15 - Sequência aproximada de transformação de aluminas de transição via tratamento térmico [49]. 41

Figura 16 - Molécula de decahidronaftaleno (DHN). 43

Figura 17 - Esquema dos principais componentes da câmara de secagem [62]. 49

Figura 18 - Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina preparadas sem tensoativo e DHN (a), somente tensoativo (b) e com tensoativo e DHN (c). 52

Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros das amostras de referência, somente com tensoativo e com tensoativo e DHN. 53

Figura 20 - Esquema de formação de alumina meso e macroporosa. (a) gotas de DHN e micelas de tensoativo em meio ao sol de alumínio, (b) após a gelatinização, secagem e calcinação é obtido óxido de alumínio poroso. 54

Figura 21 - Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina sintetizadas com diferentes quantidades de tensoativo. 55

Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (a) e distribuição de tamanho de poros (b) das amostras com diferentes quantidades de tensoativo. 56

Figura 23 - Variação do volume de poros e área superficial específica das aluminas preparadas com diferentes teores de tensoativo. 58

Figura 24 - Padrão de difração de SAXS para um sol de alumínio variando o teor molar de tensoativo (a); representação do espaçamento calculado a partir da posição dos picos (b). 59

Figura 25 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para a amostra Al-15 calcinada a 600 °C. 60

Figura 26 - Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina preparadas com diferentes cotensoativos. 61

Figura 27 - Micrografia ótica das amostras (a) sem cotensoativo, (b) 1-pentanol e (c) 1-hexanol. 62

Figura 28 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (a) e distribuição de tamanho de poros (a) das amostras preparadas com diferentes tipos de

cotensoativo.	63
Figura 29 - Variação do volume de poros e da área superficial com a natureza do cotensoativo.	64
Figura 30 - Esquema da incorporação dos diferentes cotensoativo no sistema.	65
Figura 31 - Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina envelhecidas por diferentes períodos.	66
Figura 32 - Perda de massa (a) e retração linear (b) do gel em função do tempo de secagem a 40, 50 e 60 °C.	68
Figura 33 - Evolução com o tempo da perda de massa e retração linear do gel (A) e taxa de secagem e temperatura da estufa e da amostra (B).	70
Figura 34 - Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina secas a diferentes temperaturas.	70
Figura 35 - Micrografia da emulsão antes da gelatinização (a), distribuição de tamanho das gotas de DHN.	71
Figura 36 - Perda de massa e retração linear em função do tempo da amostra Al-22.	72
Figura 37 - Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina com diferentes quantidades de água.	73
Figura 38 - Curva termogravimétrica e termodiferencial da amostra de alumina parcialmente seca a 50 °C.	74
Figura 39 - Difrátogramas de raios X das aluminas calcinadas em diferentes temperaturas.	75
Figura 40 - Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina calcinadas a diferentes temperaturas.	75
Figura 41 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (a) e Distribuição de tamanho de poros BJH (b) para as amostras calcinadas a diferentes temperaturas.	77
Figura 42 - Variação do volume de poros e área superficial específica das aluminas tratadas em diferentes temperaturas.	78
Figura 43 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de alumina seca a 100 °C e de amostras de aluminas calcinadas a diferentes temperaturas.	79

Figura 44 - Evolução das curvas de SAXS com a temperatura do tratamento térmico.	81
Figura 45 - Aproximação de Guinier para um sistema de plaquetas.	82
Figura 46 - Microscopia eletrônica de transmissão da amostra tratada a 300 °C.	83
Figura 47 - Esquema dos porosidade hierárquica das aluminas.	84

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades texturais das aluminas.	53
Tabela 2 - Diâmetro médio, volume de poros e área superficial específica das aluminas sintetizadas com diferentes quantidades de tensoativo.	55
Tabela 3 - Densidade aparente, porosidade e volume total de poros das espumas de alumina.	57
Tabela 4 - Posição dos picos (q_n) e distância de Bragg das reflexões observadas por SAXS nos sois contendo diferentes quantidades de tensoativo.	60
Tabela 5 - Diâmetro médio, volume de poros e área superficial específica das aluminas sintetizadas com diferentes cotensoativo.	62
Tabela 6 - Densidade aparente e porosidade das aluminas envelhecidas por diferentes períodos.	66
Tabela 7 - Diâmetro médio e volume das diferentes famílias de poros e porosidade das amostras de aluminas secas a diferentes temperaturas.	71
Tabela 8 - Diâmetro médio e volume das famílias de poros de amostras de aluminas calcinadas a diferentes temperaturas.	76

Resumo

Cerâmicas porosas possuem resistência a altas temperaturas e a ambientes corrosivos, permitindo sua utilização em uma variedade de aplicações. A distribuição de tamanho, forma e volume dos poros é determinante na definição do desempenho da função desejada. Estruturas hierárquicas de poros vêm atraindo o interesse de pesquisadores que procuram desenvolver materiais com elevadas taxas de transferência de massa e calor bem como elevada área superficial específica. A combinação das propriedades texturais das aluminas, suas intrínsecas características ácido-base e a estrutura hierárquica de poros, pode ser de grande interesse para o desenvolvimento de novos materiais. Neste trabalho aluminas com meso e macroporos foram produzidas pela conjugação do processo sol-gel e direcionadores de estrutura porosa baseados em tensoativos e emulsões. Foi realizado um estudo sistemático das condições de preparação das aluminas e estabelecidos alguns parâmetros determinantes na formação e estabilidade destes materiais. Além disso estabeleceram-se as correlações entre a composição da emulsão, os tratamentos após a gelatinização e a estrutura porosa do material cerâmico final. Alterando a quantidade de tensoativo na síntese, a área superficial específica, o volume e diâmetro dos mesoporos podem ser ajustados, sem grandes alterações na estrutura macroporosa. A adição de cotensoativo altera a estrutura de meso ou macroporos dependendo do tamanho da cadeia do álcool utilizado. Durante a etapa de secagem dos materiais ocorre retração e formação de fraturas, no entanto quando as amostras são secas a 50 °C esses efeitos são menos pronunciados. Os materiais obtidos apresentam elevada estabilidade térmica, a estrutura bimodal e estreita distribuição de tamanho de poros foi mantida após a calcinação entre 500 °C e 1000 °C. Em 1100 °C ocorre a sinterização dos mesoporos devido a transição de fase de γ -alumina para α -alumina, porém os macroporos permanecem com estreita distribuição de tamanho. A estrutura hierárquica de poros associado a possibilidade de controlar característica estruturais da alumina, como volume e diâmetro de poros, área superficial específica, porosidade e a elevada estabilidade térmica tornam esses materiais potenciais para aplicações, como adsorventes, catalisadores e suporte de catalisadores.

Palavras-chaves: estrutura hierárquica de poros, alumina, processo sol-gel.

Abstract

Porous ceramics are resistant to high temperatures and corrosive environments, enabling their use in a variety of applications. The distribution of size, shape and pore volume are very important in definition of the performance function. Hierarchical structures of pores are attracting interest from researchers seeking to develop materials with high rates of mass transfer and heat as well as high surface area. The combination of the textural properties of alumina, its intrinsic acid-base characteristics and the hierarchical structure of pores, can be of great interest for the development of new materials. In this context alumina with meso and macropores were produced through the conjugation of the sol-gel route as well as dual soft template technique that consists of surfactants and emulsion. In this work a systematic study was conducted about the preparation conditions of alumina and some parameters determining the formation and stability of these materials were set. The correlation between the compositions of the emulsion, the gel aging, drying conditions and porous structure of the final ceramic material was studied. Changing the amount of surfactant in the synthesis, the specific surface area, volume and diameter of the mesopores can be adjusted without major changes in the macroporous structure. The addition of a co-surfactant changes the structure of meso- or macropores depending on the chain size of the used alcohol. During the drying step the material shrinkages and the formation of crack occurs, however when the samples are dried at 50 °C these effects are less pronounced. The obtained materials exhibit high thermal stability, structure and narrow bimodal size distribution of pores which are retained after calcination between 500 °C and 1000 °C. At 1100 °C occurs sintering of mesoporous due to phase transition of γ -alumina to α -alumina, but the macropores remain with narrow size distribution. The hierarchical structure of pores associated with the possibility of controlling structural features of alumina, such as volume and pore diameter, surface area and porosity and high thermal stability make these materials potential for applications as adsorbents, catalysts and catalyst support.

Key-words: hierarchical structure of pores, alumina, sol-gel process.

Motivações e Objetivos

Espumas cerâmicas apresentam elevada porosidade e área superficial específica e baixa condutividade térmica e densidade [1]. Essas características tornam esses materiais promissores para diversas aplicações, principalmente as que envolvem condições extremas de temperatura e pressão, ambientes corrosivos, entre outros [2].

Nesses materiais a distribuição de tamanho, forma e volume dos poros é determinante na definição do desempenho na função desejada. Essas espumas podem apresentar apenas uma família de poros ou porosidade hierárquica, isto é, poros interligados ou isolados com mais de uma distribuição de tamanho, organizados na forma de subestruturas ou superestruturas.

Materiais hierarquicamente estruturados constituídos de poros com distribuição de tamanho multimodal têm atraído a atenção de muitos pesquisadores. Tais estruturas são particularmente úteis para aplicações que exigem transporte rápido e eficiente no interior de uma estrutura porosa com elevada área superficial específica, como em adsorção, catálise, meios de separação, entre outros [3]. Em materiais com macro e mesoporos, os macroporos (tamanho de poro > 50 nm) são ideais para facilitar o acesso de substâncias aos sítios internos. Por outro lado os mesoporos (2 a 50 nm) melhoram a seletividade e aumentam a área superficial [4]. Para otimizar e combinar essas funções em um único material, é essencial desenvolver rotas de produção reprodutíveis, versáteis, de fácil controle da estrutura e de baixo custo.

Muitos materiais cerâmicos têm sido produzidos com estrutura hierárquica de poros, tais como sílica, alumina, titânia e zircônia [5-7]. Na literatura são descritos vários métodos para produção desses materiais. Os métodos mais usados atualmente exigem moldes pré-formados e assim uma síntese com várias etapas [8]. Há uma forte demanda por métodos sintéticos simples e adaptáveis, em uma só etapa, onde a forma, distribuição e as dimensões dos poros podem ser ajustados de acordo com a aplicação [9].

Métodos baseados no processo sol-gel têm-se mostrado promissores para a síntese de cerâmicas e vidros porosos [10]. A partir desses métodos é possível obter materiais com elevada pureza, homogeneidade e controle de tamanho e distribuição de partículas em escala nanométrica. A transição sol-gel é um

fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligação entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional [11].

Cerâmicas porosas hierarquicamente estruturadas foram produzidas em uma única etapa a partir da combinação do processo sol-gel com direcionadores de estrutura, baseados em emulsões e tensoativos [5,6]. Neste sistema as gotas da fase apolar agem como direcionadores dos macroporos. A estrutura porosa moldada pelas gotas de óleo é estabilizada cineticamente pela gelificação da emulsão formada a partir de um alcóxido de metal dissolvido na fase polar contínua. Além disso, os tensoativos formam micelas atuando como um direcionador para a formação de mesoporos [9]. Os moldes dos poros são removidos por calcinação formando uma cerâmica porosa com estrutura hierárquica definida por dois níveis de tamanho.

Estudos focados na produção de espumas cerâmicas pelo processo sol-gel indicam que a morfologia e propriedades estruturais do material poroso são fortemente influenciadas pelas condições de síntese, como pH, temperatura e composição [12]. Assim sendo, conhecer melhor a relação entre as condições de síntese e a nanoestrutura resultante é fundamental para desenvolver novas estratégias de produção de materiais com estrutura hierárquica e propriedades bem controladas.

A produção de espumas cerâmicas à base de alumina tem atraído atenção devido às suas potenciais aplicações [4]. A combinação das propriedades texturais das aluminas, suas intrínsecas características ácido-base e a estrutura hierárquica de poros, pode ser de grande interesse para o desenvolvimento de novos catalisadores, suportes de catalisadores e adsorventes.

Apesar do grande esforço feito para síntese de aluminas porosas com estrutura final controlada, muitos desafios ainda são encontrados. A estabilidade térmica das aluminas porosas pode ser relativamente baixa, devido ao colapso da estrutura porosa em altas temperaturas [2]. As aluminas geralmente exibem áreas superficiais baixas e a principal desvantagem está na ampla distribuição de tamanho de poros [11].

Este trabalho teve como objetivo a produção de espumas cerâmicas à base de alumina, com estrutura de poros hierárquica. Buscou-se um material que apresentasse estrutura porosa composta por meso e macroporos, tamanho e

volume de poros ajustáveis, elevada área superficial específica e grande volume de poros. Para isso foi utilizado a combinação do processo sol-gel com agentes direcionadores da porosidade baseados em micelas e emulsões. O estudo deve estabelecer os parâmetros determinantes na formação e estabilidade destes materiais, além de colocar em evidência as correlações entre a composição da emulsão, os tratamentos após a gelatinização e a estrutura porosa do material cerâmico final. Para controlar as propriedades estruturais do material avaliou-se o efeito da concentração do tensoativo e da adição de um cotensoativo na estrutura porosa final. Também foram estudados as condições de envelhecimento, secagem e o tratamento térmico, avaliando a influência destes processos nas características estruturais e morfológicas dos materiais. As aluminas obtidas devem apresentar estrutura porosa organizada de maneira hierárquica, tamanho, forma e volume de poros ajustáveis, elevada área superficial específica e grande volume de poros.

Capítulo 1

Revisão da literatura

1.1 Espumas cerâmicas

Espumas são definidas como materiais contendo vazios gasosos rodeados por uma fase contínua, que geralmente é um líquido ou sólido [13]. As espumas cerâmicas são espumas sólidas que contêm ar em sua estrutura e a fase contínua é um material cerâmico.

Esses materiais apresentam elevada porosidade [1] e têm vantagens sobre componentes metálicos ou polímeros, especialmente quando as aplicações envolvem condições extremas como pressão e temperatura elevadas, ambientes corrosivos, além de compatibilidade biológica [2]. A vantagem em usar cerâmica nessas aplicações se deve a algumas características como, baixa condutividade térmica, baixa densidade, controle de permeabilidade e elevada área superficial específica [1,14]. Espumas cerâmicas à base de sílica, alumina, titânia e zircônia têm sido produzidas com sucesso conforme mostra a Figura 1.

As espumas podem ser classificadas de acordo com sua microestrutura, se possuem células abertas ou fechadas. Os materiais com células abertas têm uma estrutura formada pela interconexão de várias células através de grandes canais. Espumas cerâmicas contendo células fechadas possuem estruturas de poros isolados, e são aplicadas principalmente em sistemas de isolamento, como térmico ou acústico, enquanto aquelas formadas por células abertas são usadas em aplicações que necessitam de transporte de massa [15].

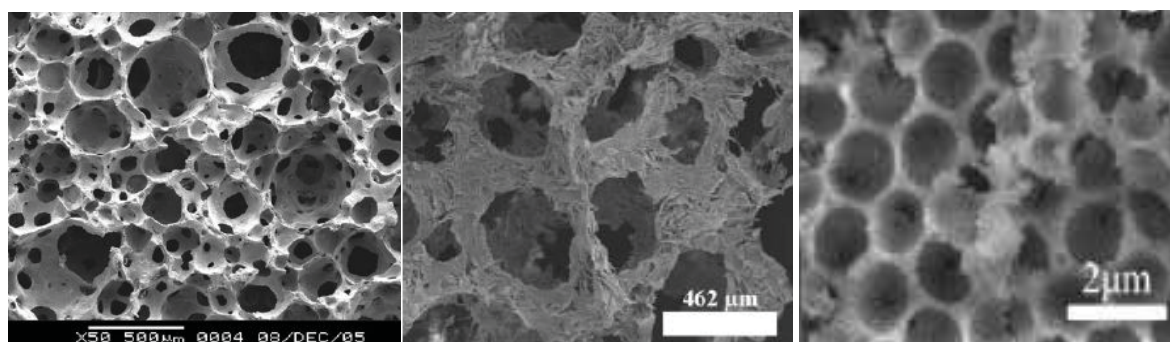


Figura 1 - Exemplos de espuma cerâmica à base de alumina [8], titânia [16] e sílica [17].

Devido a elevada porosidade das espumas cerâmicas esses materiais apresentam elevadas taxas de transferência de massa. Essas cerâmicas porosas são amplamente utilizadas em aplicações tecnológicas e industriais, principalmente

como filtros (filtros de metal fundido e gás quente), em medicina (biomateriais, substitutos ósseos) e em catálise (suporte de catalisador) [8,18].

Dependendo da aplicação, espumas cerâmicas podem ser produzidas com apenas uma distribuição de tamanho de poros ou com porosidade hierárquica, isto é, poros interligados ou isolados com mais de um nível de tamanho.

1.1.1 Estrutura hierárquica de poros

Materiais porosos hierarquicamente estruturados são definidos como sólidos em que a estrutura porosa é constituída de poros com diferentes níveis de tamanho [3]. Tais estruturas são comumente encontradas em muitos sistemas naturais e artificiais. Esses sólidos porosos são de interesse científico e tecnológico devido a sua capacidade de interagir com átomos, íons e moléculas em grande parte do volume do material [4]. Essas estruturas são particularmente úteis em aplicações que exigem transporte rápido e eficiente dentro de um material poroso com elevada área superficial específica, como nas operações de separação, armazenamento de energia, liberação de medicamentos, catálise e sensores químicos [19].

Os materiais porosos são classificados de acordo com o tamanho dos poros: abaixo de 2 nm são chamados de microporos, de 2 nm a 50 nm são denominados mesoporos, e aqueles acima de 50 nm são os materiais macroporosos [4]. Sólidos macroporosos com mesoporos nas paredes (Figura 2), são altamente desejáveis, especialmente em aplicações onde a eficiência é limitada pelo transporte de massa [20]. Macroporos são ideais para facilitar o acesso a sítios internos, enquanto os poros pequenos, micro e mesoporos, melhoram a seletividade e aumentam a área superficial específica. Por exemplo, em catalisadores, os macroporos funcionam como canais interligados e facilitam o transporte de substância até aos sítios ativos geralmente localizados na estrutura mesoporosa [7].

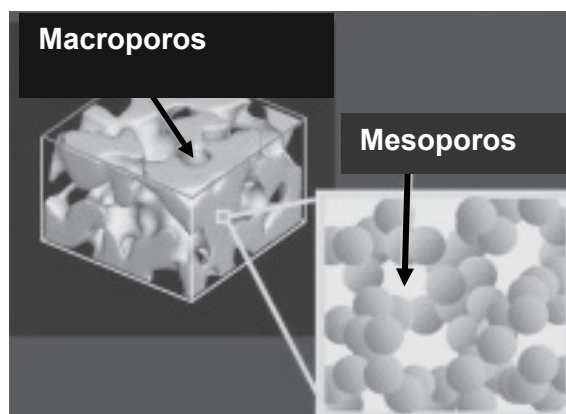


Figura 2 - Alumina porosa hierarquicamente estruturada com macro e mesoporos [12].

Para otimizar e combinar essas funções em um único material, é essencial que estes materiais sejam concebidos de forma ajustável com controle de tamanho, forma e a posição relativa dos poros [19]. Os principais métodos para produção de cerâmicas com porosidade hierárquica são descritos a seguir.

1.1.2 Processos de obtenção de cerâmicas porosas

Alguns progressos nos processos de fabricação de cerâmicas porosas têm ampliado consideravelmente a gama de morfologias e propriedades, resultando em uma variedade cada vez maior de aplicações [2]. Na literatura são descritos vários métodos para produção de materiais hierarquicamente estruturados. Os métodos atuais normalmente exigem moldes pré-formados e assim uma síntese em várias etapas [8].

Um dos métodos mais utilizados é baseado na réplica de um molde natural ou sintético. Uma matriz porosa é impregnada com uma suspensão cerâmica ou solução precursora para produzir um material que tenha a morfologia análoga ao negativo do molde original (Figura 3) [1]. Uma desvantagem deste método é a dificuldade na impregnação uniforme da matriz pela suspensão o que pode comprometer a resistência do material obtido devido a formação de vazios em seu interior [8].

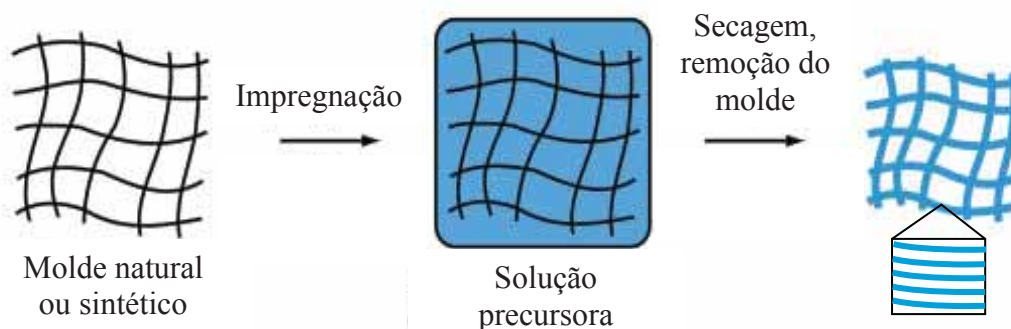


Figura 3 - Esquema de produção de espuma cerâmica por réplica [1].

Há uma forte demanda por métodos sintéticos em uma só etapa, onde a forma, distribuição e as dimensões dos poros podem ser ajustados de acordo com a aplicação [9]. Dentre esses métodos se destacam o *gelcasting* e os métodos baseados no processo sol-gel.

O método *gelcasting* envolve o emprego de uma suspensão cerâmica e uma solução de monômeros orgânicos. A polimerização é promovida *in situ* utilizando catalisadores e consequentemente partículas de cerâmica são aprisionadas na rede polimérica. As principais vantagens deste método são a baixa quantidade de aditivos orgânicos e a versatilidade de aplicação para uma ampla variedade de materiais cerâmicos [21]. No entanto, o processo deve ser realizado em atmosfera inerte para evitar a inibição da polimerização dos radicais livres do monômero pelo oxigênio. Além disso, alguns monômeros muito utilizados, como acrilamida, são neurotóxicos [22].

Os métodos baseados no processo sol-gel têm-se mostrado promissores para a síntese de cerâmicas e vidros porosos [10]. Para produzir cerâmicas porosas hierarquicamente estruturadas o processo sol-gel pode ser combinado com direcionadores de estrutura baseados em emulsões e tensoativos [6]. Neste sistema as gotas da fase apolar agem como direcionadores dos macroporos. Os materiais porosos são então formados pela gelificação da emulsão formada a partir de um alcóxido de metal dissolvido na fase polar em torno das gotas de óleo. Os tensoativos formam micelas atuando como um direcionador mole para a formação de mesoporos (Figura 4) [5].

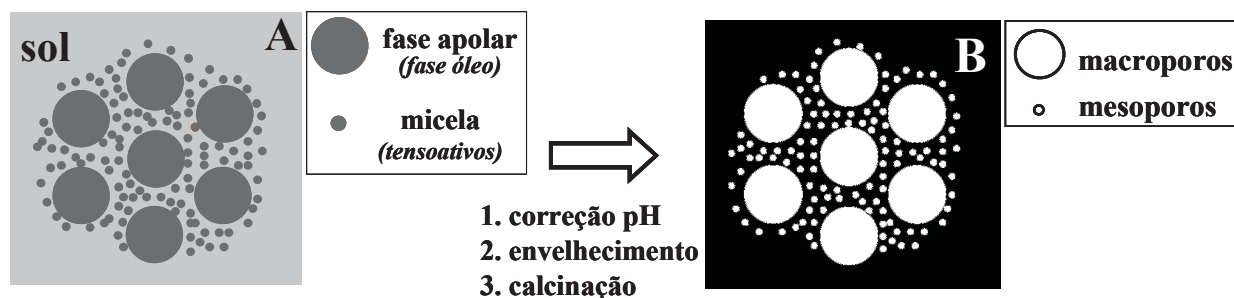


Figura 4 - Esquema de formação de espuma cerâmica pelo processo sol-gel, emulsão e tensoativos. (A) Gotas da fase apolar (analogia com óleo em água) e micelas do tensoativo estabilizadas em um sol, (B) após a gelatinização e calcinação um sólido poroso é obtido [5].

1.2 Processo sol-gel

O termo sol é utilizado para definir uma dispersão de partículas coloidais em uma fase fluida contínua [11]. No sol a fase dispersa pode ser constituída por partículas de um sólido ou um líquido e o meio de dispersão pode ser uma fase contínua de um líquido ou gás [23]. O gel é formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida em seus interstícios [11].

A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligação entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional [11]. As mudanças ocorridas durante a transição sol-gel são representadas na Figura 5, segundo a abordagem fenomenológica de Iler [24] sobre a agregação. O passo inicial para a formação do gel é a agregação de algumas partículas de cadeia curta. O comprimento das cadeias aumenta pela adição de partículas aos lados e as extremidades da cadeia, criando redes ramificadas. Partículas do sol vão se agregando a rede do microgel até que este ocupe todo o volume [24].

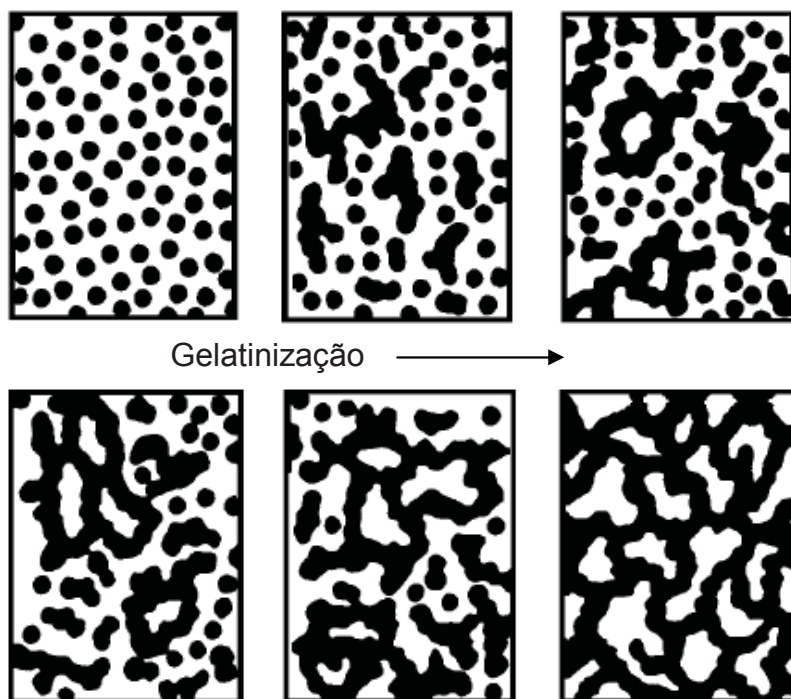
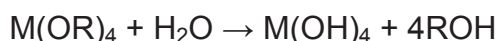
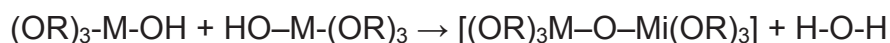


Figura 5 - Esquema das evoluções estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel [24].

O processo sol-gel é baseado em reações de hidrólise e condensação de precursores moleculares como alcóxidos metálicos, sais, íons metálicos hidroxilados em solução aquosa. A rede do óxido é formada por reações de polimerização inorgânica [25]. Na hidrólise o alcóxido reage rapidamente com água, essa reação ocorre principalmente pela alteração do pH da solução aquosa:



As espécies hidrolisadas podem ligar entre si a partir de reações de condensação:



A condensação libera pequenas moléculas, como água ou álcool. Esse tipo de reação pode continuar e construir grandes blocos pelo processo de polimerização [26].

A partir do processo sol-gel é possível obter materiais com elevada pureza, homogeneidade e controle de tamanho de partículas em escala nanométrica [10], sendo a síntese geralmente realizada em temperaturas próximas a ambiente [25]. A

partir destes métodos são produzidos vidros, cerâmicas, filmes finos, materiais híbridos, etc [27].

Um aspecto importante do processo sol-gel é a possibilidade de produzir corpos monolitos pela secagem convencional. Contudo a elevada perda de massa na evaporação dos voláteis leva a retração do corpo, podendo provocar a formação de fraturas que não são fáceis de serem evitadas ou controladas [28]. Nos tópicos seguintes serão abordadas as principais etapas após a gelatinização e os eventos que ocorrem em cada uma delas.

1.2.1 Envelhecimento

As reações químicas que levam a formação do gel continuam após a gelatinização causando mudanças na composição, estrutura e propriedades do material [29]. O termo envelhecimento é aplicado a esse processo de mudança da estrutura e propriedades do gel após a gelatinização e antes da secagem [30].

Durante o envelhecimento podem ocorrer reações de condensação, dissolução e reprecipitação dos monômeros ou oligômeros. Além disso podem ocorrer simultaneamente vários processos como a policondensação, sinérise, engrossamento da rede do gel e transformação de fase [30]. O que determina a ocorrência ou não desses processos são as características iniciais do gel, temperatura, tempo e pH do envelhecimento.

Após a formação do gel a estrutura pode passar por alguns dos estágios ilustrados na Figura 6 [24]. Alguns géis exibem retração espontânea, chamada sinérise, causada pela formação de ligações ou atração entre as partículas que induzem a contração da rede e a expulsão do líquido dos poros [26]. Com o envelhecimento a estrutura do gel pode se tornar mais resistente e não retrair ou fraturar durante a etapa de secagem [30].

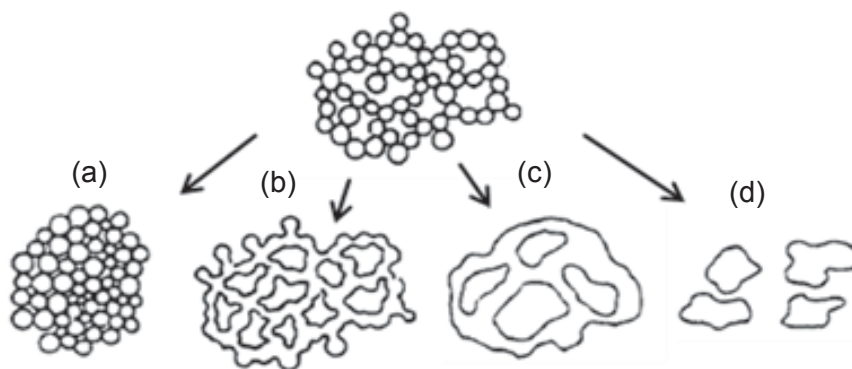


Figura 6 - Possíveis estágios após a formação de um gel (a) o gel como formado e seco, durante a secagem formam-se pequenos poros, (b) o gel molhado é envelhecido e aumenta a coalescência, ocorre pequeno encolhimento durante a secagem, mas são formados poros maiores, (c) envelhecimento aquecido ou em autoclave os poros tem diâmetro bem maiores do que em (b) porém há menor volume de poros, (d) ocorre rachaduras e formação de blocos isolados irregulares e sem poros [24].

1.2.2 Sinérise

Sinérise é a contração espontânea do gel resultante da expulsão do líquido dos poros [26]. O encolhimento do gel pode ocorrer durante a sinérise e/ou na evaporação do líquido na secagem e é causado pela deformação da rede do gel e pelo transporte de líquido através dos poros [26,30]. Em muitos sistemas a sinérise é atribuída a formação de novas ligações através de reações de condensação ou ligações de hidrogênio. A força motriz desse processo é a diminuição do excesso de energia livre associado a interface sólido-líquido. A Figura 7 é um exemplo ilustrativo desse fenômeno, onde a reação entre grupos OH terminais leva à formação de ligações oxo e a retração do gel [26]. A sinérise também pode ocorrer durante a etapa de secagem dos géis o que leva a formação e propagação de fraturas nos corpos, podendo resultar no colapso da estrutura porosa.

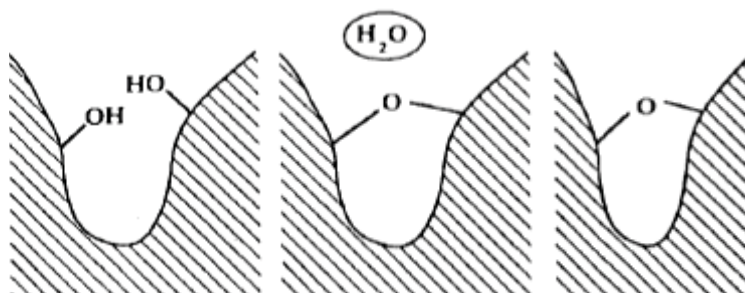


Figura 7 - Encolhimento resultante da interação entre grupos vizinhos presentes na superfície da rede sólida [26].

1.2.3 Secagem

No processo sol-gel a remoção do solvente do gel é uma etapa muito crítica e determina a estrutura e as propriedades do material final [31]. O fluxo de líquido através dos poros do sólido é impulsionado por um gradiente de pressão capilar ($P = 2\gamma k$, onde γ é a tensão da interface líquido vapor e $k = -(1/r)\cos\theta$, sendo θ o ângulo de contato) que causa a retração do material e pode originar tensões responsáveis pelas fraturas [32]. O mecanismo e a velocidade de deslocamento do líquido do interior para a superfície do corpo variam de acordo com a própria estrutura do material [33].

Devido à pequena proporção de sólido que constitui a rede contínua dos géis a evaporação da fase líquida causa considerável retração do corpo [34,35]. A retração durante a secagem exerce um efeito decisivo sobre a estrutura final do material, pois a intensidade das tensões capilares nos sistemas nanoestruturados pode atingir valores suficientemente elevados para causar o colapso do corpo [36].

O aparecimento de fraturas é mais freqüente em corpos grandes e, se a velocidade de secagem for muito alta. As fraturas geralmente aparecem no ponto crítico, observado quando a retração para e a interface líquido/vapor se move para o interior do corpo [26]. Depois do ponto crítico ocorre o esvaziamento dos poros maiores, enquanto os poros pequenos são submetidos a tensões capilares crescentes devido à presença do menisco (Figura 8).

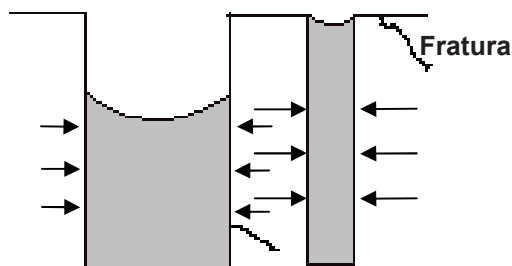


Figura 8 - Esquema da formação de fraturas na secagem de um material com diferentes tamanhos de poros. Após o ponto crítico, poros maiores esvaziam primeiro e a elevada tensão nos poros menores pode levar a formação de fraturas nas paredes entre eles [26].

Próximo ao ponto crítico a pressão de vapor do líquido (P_v) diminui com o aparecimento de meniscos na superfície de evaporação dos poros. Esta redução na

pressão de vapor do líquido contido em sistemas capilares é prevista pela Equação de Kelvin:

$$P_v = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{RT} \cdot \frac{1}{r}\right) \quad (1)$$

sendo P_v a pressão de vapor do líquido no interior de um poro de raio r , P_0 a pressão de vapor do líquido em uma superfície plana, γ a tensão da interface líquido vapor, V_m o volume molar do líquido, R a constante dos gases e T a temperatura. Isto causa a diminuição na taxa de evaporação que é tanto menor quanto menor é o raio do poro e do menisco. A existência de poros grandes e pequenos leva ao surgimento de regiões com diferentes taxas de evaporação e conseqüentemente o aparecimento de tensões residuais, que também causam a formação de fraturas [35]. Evitar fraturas muitas vezes requer taxas de secagem inconvenientemente lentas [32].

1.3 Emulsões

Emulsões são uma classe de sistemas dispersos constituídos de dois líquidos imiscíveis. As gotas de um líquido (fase dispersa) são dispersados em outro meio líquido (fase contínua) [37]. Para dispersar dois líquidos imiscíveis é necessário um terceiro componente, o emulsificante. Os emulsificantes geralmente são moléculas anfipáticas, ou seja possuem uma região hidrofílica e outra hidrofóbica, podem ser tensoativos ou polímeros. Essas moléculas se posicionam na interface óleo/água e diminuem a tensão interfacial e dificultam a deformação e ruptura das gotas [38].

As emulsões são sistemas termodinâmicos instáveis, isso significa que com o passar do tempo a fase contínua e dispersa podem formar fases macroscopicamente segregadas [13]. Considerando um sistema formado por uma única gota grande de área A_1 e se essa gota for dividida em gotas menores com área total A_2 , $A_2 \gg A_1$ (Figura 9). A tensão interfacial (γ) é a mesma para a gota grande e para as gotas pequenas. Na mudança do estado I para o II, ocorrem duas contribuições para a energia livre (ΔG): um termo de energia de superfície $\Delta A\gamma$ (que é positivo) e um termo da entropia da dispersão ($T\Delta S$) que também é positivo, pois a

produção de grande quantidade de gotas é acompanhada pelo aumento da entropia.

$$\Delta G = \Delta A_{\gamma} - T\Delta S \quad (2)$$

Na maioria dos casos, $\Delta A_{\gamma} \gg -T\Delta S$, com isso ΔG é positivo, assim a formação de uma emulsão não é espontânea e o sistema é termodinamicamente instável [38]. Sem a presença de um emulsificante há a quebra da emulsão e separação de fases. Vários processos podem ocorrer no sentido de diminuir o excesso de energia livre a partir da diminuição da área de interface A_2 como por exemplo: flotação, floculação, amadurecimento de Ostwald, coalescência e inversão de fases [39].

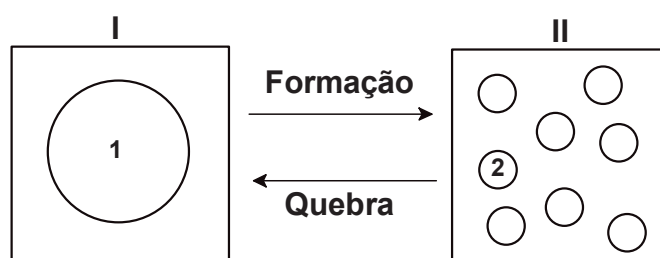


Figura 9 - Esquema da formação e da quebra de uma emulsão.

Na presença de um emulsificante, uma barreira energética é criada em volta das gotas por repulsão eletrostática e/ou estérica (devido a presença de camadas de tensoativos adsorvidos) que irá superar a atração de van der Waals. Na presença dessa barreira energética não ocorre a reversão do sistema II para I (Figura 9) e o sistema torna-se cineticamente estável [38]. Para aumentar a estabilidade cinética de uma emulsão podem ser adicionados cotensoativos, geralmente álcoois de cadeia média, que se associam ao tensoativo aumentando a estabilidade do sistema [40].

1.3.1 Tensoativos

Tensoativos são moléculas anfipáticas, possuem uma porção apolar (hidrofóbica), geralmente uma cadeia de hidrocarbonetos e uma porção polar

(hidrofílica), pode ser iônica ou não iônica (Figura 10). Em solução aquosa, a cadeia hidrofóbica evita interagir com as moléculas de água, enquanto a porção polar interage fortemente com as moléculas água por associações do tipo dipolo ou íon-dipolo [41].



Figura 10 - Representação de uma molécula de tensoativo.

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a natureza do grupo hidrofílico, que pode ser altamente polar ou iônico [38]:

- 1) aniônicos: carga negativa. Exemplo: carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos;
- 2) catiônicos: carga positiva. Exemplo: amônio e derivados, imidazols;
- 3) não iônico: não possui carga iônica. Exemplo: derivados de óxido de etileno, aminas e copolímeros em bloco;
- 4) zwitterionicos: são anfotéricos possuem grupos catiônicos e aniônicos. Exemplo: $-N^+(CH_3)_2-CH_2-CO_2^-$.

O entendimento das propriedades e o comportamento dos tensoativos em solução são de grande importância para o controle do sistema envolvido [38]. As propriedades físicas dos tensoativos diferem de moléculas menores ou moléculas não anfipáticas em vários aspectos pois sofrem mudanças abruptas acima de uma concentração crítica [38].

1.3.2 Micelas

Micelas são agregados de moléculas de tensoativos, formados como resultado de interações entre o solvente e o tensoativo [41]. A concentração em que o fenômeno de agregação ocorre é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Cada tensoativo tem uma CMC característica que depende da temperatura e da concentração de eletrólito [38].

Em baixas concentrações, a maioria das propriedades das soluções de tensoativos são similares a de um simples eletrólito. Porém em uma concentração particular essas propriedades sofrem mudanças abruptas, que é consistente a

associação intermolecular e a formação dos agregados [38]. Por exemplo, acima da CMC a tensão superficial fica constante, também há aumento da turbidez da solução devido a formação das micelas. Há redução da condutividade molar, que é causada pela redução da mobilidade das micelas. (Figura 11) [38].

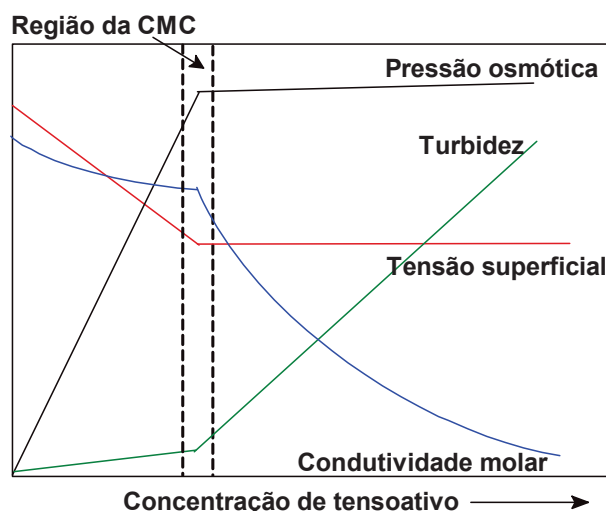


Figura 11 - Efeito da micelização nas propriedades de soluções de tensoativos [42].

Nas micelas em meio aquoso a porção hidrofóbica do tensoativo fica direcionada para o interior do agregado e a parte polar é direcionada para o solvente. O interior das micelas tem as propriedades de um líquido de hidrocarboneto. Por isso as micelas têm a capacidade de solubilizar compostos orgânicos insolúveis em água [38].

Os agregados micelares podem apresentar diversas formas e tamanhos dependendo da natureza e concentração de tensoativo e de outros parâmetros termodinâmicos [42]. Os agregados podem ser esféricos, cilindros alongados, lamelas ou vesículas, alguns formatos são apresentados na Figura 12 [43].

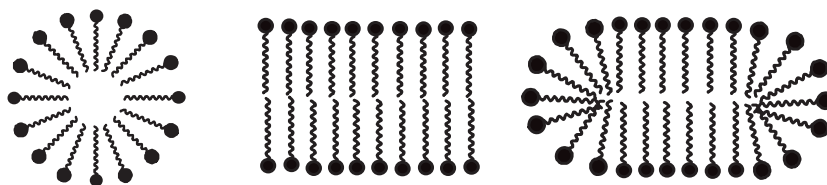


Figura 12 - Micela esférica, lamelar e cilíndrica.

A força motriz da formação das micelas é a redução do contato entre a parte hidrofóbica do tensoativo e a água, além disso há diminuição da energia livre do sistema, é um processo espontâneo [38]. A micelização é um fenômeno dinâmico

em que as moléculas de tensoativo estão em um equilíbrio de associação-dissociação. A energia livre molar padrão da micelização (ΔG°_m) é dada por [38] :

$$\Delta G^{\circ}_m = RT \ln[\text{CMC}] \quad (3)$$

A formação das micelas envolve uma pequena mudança na entalpia. A entalpia (ΔH°) pode ser calculada pela variação da CMC com a temperatura:

$$-\Delta H^{\circ} = RT^2 \left(\frac{d \ln [\text{CMC}]}{d T} \right) \quad (4)$$

A entropia (ΔS°) pode ser calculada pela relação entre a ΔG° e ΔH° pela relação:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (5)$$

A energia livre negativa na micelização é resultado da grande entropia positiva. Isso indica que a micelização é dirigida por um processo entrópico. O aumento na entropia pode ser causado pela transferência do grupo hidrofóbico do tensoativo de um meio polar para um líquido com características de hidrocarboneto, com isso ocorre o aumento da flexibilidade da cadeia apolar do tensoativo. A orientação e a curvatura da cadeia apolar são provavelmente mais restritas na fase aquosa do que na fase orgânica [38].

Mudanças na temperatura, concentração, aditivos e os grupos estruturais do tensoativo podem causar mudança no tamanho, formato e número de agregação de moléculas de tensoativo na micela [43]. O número de agregação micelar (N) em solução aquosa aumenta com o aumento do comprimento do grupo hidrofóbico e com a presença de contra-íons e diminui com o aumento no grupo hidrofílico. Em tensoativos não iônicos formados por PEO (óxido de polietileno) N aumenta com a concentração de tensoativo e pode atingir várias centenas ou mais [43].

O formato das micelas pode ser calculado a partir de fatores geométricos e da área ocupada pelos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos empregando o parâmetro de empacotamento crítico (CPP):

$$\text{CPP} = V/l_c \alpha_0 \quad (6)$$

onde V é o volume do grupo hidrofóbico, l_c é o comprimento máximo da cadeia hidrofóbica e α_0 é a área do grupo hidrofílico. O intervalo de valor do CPP indica o

formato da micela: (1) $CPP < 1/3$ micela esférica; (2) $1/3 < CPP < 1/2$ micela cilíndrica; (3) $1/2 < CPP < 1$ micela lamelar; (4) $CPP > 1$ micela invertida [38, 44].

As micelas crescem com o aumento do tamanho da cadeia alquil e com o aumento na concentração de tensoativo. Substâncias apolares como alcanos inibem o crescimento micelar, enquanto álcoois e compostos aromáticos induzem o crescimento micelar [38]. A adição de um álcool pode diminuir a CMC, o álcool é menos polar que a água e fica distribuído entre a solução e as micelas. Quanto maior for a atração das moléculas de álcool pelas micelas, mais ele vai estabilizá-las. Uma cadeia alquil maior leva a uma menor interação com a água e favorece a localização dessas moléculas na parte hidrofóbica das micelas [38].

Uma classe particular de tensoativos que em solução formam micelas com grande variedade de formatos são os copolímeros em bloco.

1.3.3 Copolímeros em bloco

Uma classe interessante de tensoativos não iônico foi desenvolvida com o avanço das técnicas de polimerização em bloco resultando nos copolímeros em bloco [41]. Os copolímeros em bloco são definidos geralmente como macromoléculas com arranjo linear e/ou radial de dois ou mais blocos de diferentes oligômeros [45].

O caráter anfipático dos copolímeros em bloco favorece o comportamento de auto-montagem semelhante a de tensoativos de baixo peso molecular em solução [46]. Copolímeros formado por blocos de óxido de polietileno (PEO) e óxido de polipropileno (PPO), $(PEO)_x-(PPO)_y-(PEO)_x$ (disponíveis comercialmente como poloxâmeros ou Pluronic) são uma classe importante de tensoativos promissores em ciência dos materiais, como direcionadores de estrutura e na indústria farmacêutica para armazenamento e liberação de fármacos [46].

A formação de agregados de PEO-PPO-PEO em água tem sido estudada com o objetivo de examinar suas propriedades associativas. Eles apresentam uma facilidade de associação em diferentes fases (Figura 13), cuja estrutura depende da composição, massa molecular, razão dos blocos PEO/PPO, tipo de solvente e razão copolímero em bloco/solvente.

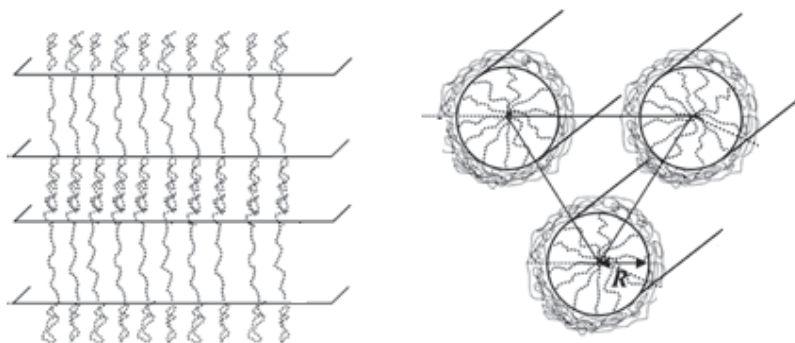


Figura 13 - Esquema da formação de fase lamelar e hexagonal [47].

Recentemente os chamados Plurônicos, em particular o P123 ((PEO)₂₀-(PPO)₇₀-(PEO)₂₀) têm sido utilizado como molde para direcionar a formação de poros em estruturas organizadas. Soni et al. [47] determinou parte do diagrama de fase do sistema P123/água/etanol usando a técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) (Figura 14). Esse tensoativo pode formar micelas com diferentes formatos dependendo da composição da solução. Além disso devido a elevada massa molecular, o P123 forma micelas volumosas, por exemplo as micelas esféricas tem diâmetro hidrodinâmico variando de 20 a 80 nm e número de agregação de 10 a centenas de moléculas de tensoativos [48].

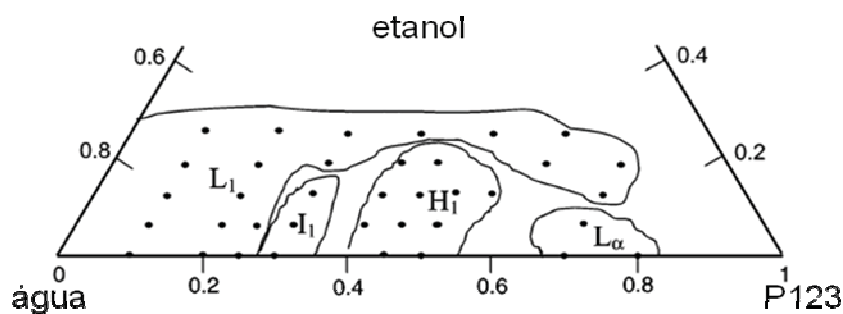


Figura 14 - Parte do diagrama de fases ternário P123/água/etanol em temperatura ambiente. Região denota L_1 uma solução isotrópica (rico em água), I_1 denota géis isotrópicos com mistura de estrutura cúbica e um arranjo de esferas com empacotamento hexagonal, H_1 denota micelas cilíndricas dispostas em 2D hexagonais e L_α indica micelas lamelares. Os limites das regiões são as linhas sólidas. Pontos indicam as composições de P123/água/etanol na mistura ternária [47].

1.4 Aluminas

O termo alumina não se refere a um único composto, mas a uma série de óxidos e hidróxidos de alumínio. Essas espécies diferem entre si pela composição química e pela estrutura cristalina [49].

As aluminas são representantes importantes do grupo dos materiais cerâmicos, pois apresentam uma série de propriedades favoráveis a aplicações tecnológicas, tais como: alta dureza, boa resistência ao desgaste, excelente estabilidade contra ataque químico e oxidação e boa estabilidade térmica [50, 51]. Além disso apresentam propriedades catalíticas, ópticas e biomédicas [20,52] é um material barato e disponível em grande quantidade, tornando-o adequado a uma vasta gama de aplicações [53].

Na indústria são amplamente utilizadas como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador, revestimento de superfícies e em vários outros campos, sendo um dos materiais inorgânicos mais usados na indústria química [54-57]. As aluminas têm a particularidade de existir em varias estruturas metaestáveis, que são chamadas de aluminas de transição.

1.4.1 Transformações de fase da alumina

As estruturas metaestáveis da alumina são formadas durante o tratamento térmico de diferentes hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio. Este polimorfismo pode ser classificado em termos da estrutura de subcamadas de oxigênio e da distribuição entre essas subcamadas de íons de alumínio nos interstícios em sítios octaédricos e tetraédricos [55,58].

Sete fases cristalinas são relatadas para a alumina: η , γ , χ , δ , κ , θ , e α . Delas apenas α -alumina pode ser sempre obtida em tratamentos térmicos acima de 1000 °C. A formação das outras fases pode variar em função do precursor, da temperatura e da presença de impurezas. Além disso essas fases podem aparecer mistas porque a faixa de temperatura de transição é muito estreita [59]. A Figura 15 mostra a sequência de transição geralmente observada com o aumento da temperatura.

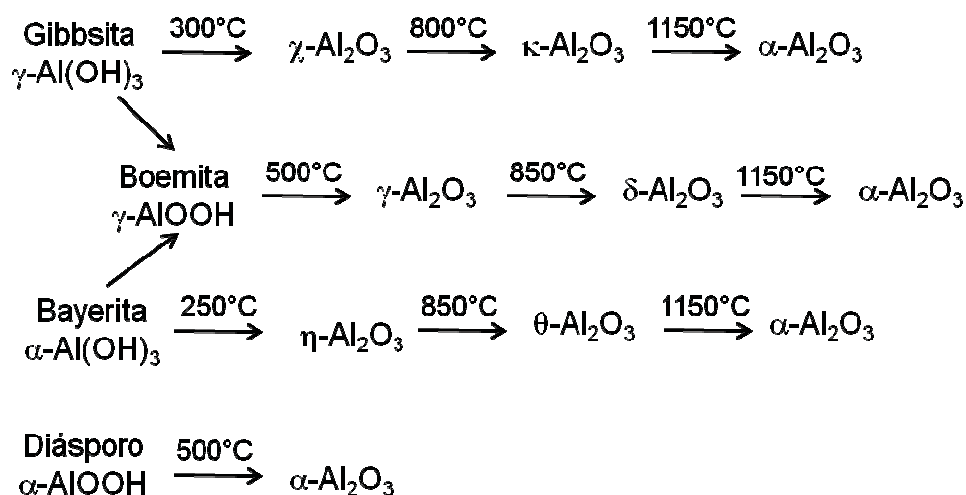


Figura 15 - Sequência aproximada de transformação de aluminas de transição via tratamento térmico [49].

A γ -alumina tem sido amplamente utilizada como suporte catalisador [60]. Geralmente são produzidas pelo aquecimento de pseudo-boehmita e tem área superficial entre $150\text{-}300\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, volume específico de poros entre $0,5\text{-}1\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e tamanho de poros de $3\text{-}12\text{ nm}$ [49]. Apesar dessas aluminas serem amplamente empregadas em catálise, possuem baixa área superficial e ampla distribuição de tamanho de poro [61]. Para minimizar essas limitações têm sido sintetizadas espumas cerâmicas à base de aluminas que são materiais com elevada área superficial e grande volume de poros. Com o sucesso na síntese de aluminas de elevada porosidade acredita-se que será ampliado ainda mais as aplicações desses materiais [54].

Capítulo 2

Procedimiento experimental

2.1 Materiais e métodos

Este capítulo apresenta os materiais e a metodologia utilizada para a produção das aluminas porosas. Também são apresentadas as técnicas utilizadas para caracterização do sol, da emulsão e da espuma cerâmica.

Os reagentes utilizados na síntese das aluminas foram: isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$, Sigma-Aldrich), tensoativo não-iônico Pluronic P123[®] $((-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_{20}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_{70}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_{20}$, MM=5900 g/mol, Sigma-Aldrich), decahidronaftaleno como fase apolar (DHN, Sigma-Aldrich), ácido nítrico 65 % (HNO_3 , Vetec), n-pentanol como cotensoativo (Vetec) e hidróxido de amônio 29 % (Mallinckrodt).

2.1.1 Preparação do sol

O procedimento utilizado para síntese das aluminas meso-macroporosas foi baseado na metodologia proposta por Martins et al. [5]. 1,36 g de Pluronic P123[®] foi dissolvido em 8,31 g de água destilada em temperatura ambiente e sob agitação. Após a dissolução do tensoativo, um sol de alumina foi preparado pela adição de 2,94 g de isopropóxido de alumínio, 2,10 g de ácido nítrico (para catalisar a hidrólise do alcóxido) e 0,16 mL de n-pentanol (como co-tensoativo). O sistema permaneceu sob vigorosa agitação por 5 h. Ao final desta etapa um sol transparente foi obtido.

A composição molar dessa mistura reacional foi:



2.1.2 Emulsificação e gelatinização

Após a preparação do sol foi feita a emulsificação com a adição de 22,75 g da fase apolar decahidronaftaleno (Figura 16), sob vigorosa agitação.

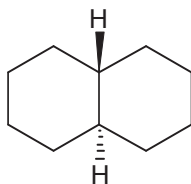


Figura 16 - Molécula de decahidronaftaleno (DHN).

A quantidade de DHN foi mantida constante em 60 % em todos os experimentos de acordo com a fórmula:

$$\%DHN = \frac{\text{massa}_{DHN}}{\text{massa}_{DHN} + \text{massa}_{sol}} \cdot 100 \quad (7)$$

A gelatinização foi induzida pela adição de 1,31 mL de hidróxido de amônio. A adição desta base elevou o pH da mistura de 3 para 4 e levou a condensação do hidróxido de alumínio em volta das gotas de DHN e das micelas.

2.1.3 Secagem e calcinação

O gel obtido foi seco em estufa a 50 °C durante 48 h.

A remoção dos direcionadores de estrutura (Pluronic P123[®] e DHN) foi realizada por calcinação das amostras de acordo com a programação de temperatura envolvendo dois patamares: (1) aquecimento (5 °C/min) até 190 °C e mantido nesta temperatura por 2 h e (2) de 190 até 600 °C (1 °C/min) e mantido por 2 h, depois resfriado até temperatura ambiente.

2.2 Definição dos parâmetros estudados

2.2.1 Efeito da quantidade de tensoativo

O efeito da adição de diferentes quantidades de tensoativos na formação de micelas e nas características estruturais das espumas foi analisado. Foram sintetizadas amostras com a razão molar de Pluronic P123[®] em 0,005; 0,010; 0,015; 0,020 e 0,025 em relação a 1 mol de isopropóxido de alumínio, essas amostras foram denominadas Al-5, Al-10, Al-15, Al-20 e Al-25, respectivamente.

2.2.2 Efeito da quantidade de cotensoativo

A influência da natureza do cotensoativo na estabilidade da emulsão, e na estrutura das espumas foi estudada. Para isso foram sintetizadas amostras sem

cotensoativo (Al-0) e com diferentes álcoois como cotensoativos: 1-butanol (Al-4), 1-pentanol (Al-5), 1-hexanol (Al-6) e 1-octanol (Al-8). Nessas amostras a razão molar de tensoativo foi fixada em 0,015.

2.2.3 Efeito do tempo de envelhecimento

As espumas sintetizadas com 1-pentanol como cotensoativo e com razão molar de tensoativo de 0,015, foram envelhecidas em frascos hermeticamente fechados à temperatura ambiente. Foram preparadas amostras sem envelhecimento, ao final da síntese a amostra foi imediatamente colocada na estufa para secagem. Após diferentes tempos de envelhecimento, 2, 4, 6 e 8 dias os frascos foram abertos e colocados na estufa para secagem. Essas amostras foram denominadas Al-0d, Al-2d, Al-4d, Al-6d e Al-8d.

2.2.4 Efeito da temperatura de secagem

Foram estudadas as principais mudanças ocorridas durante a secagem, bem como o efeito da temperatura deste processo na estruturas dos materiais. As amostras, sem envelhecimento, com 0,015 de tensoativo e 1-pentanol como cotensoativo foram secas por 48 h a diferentes temperaturas, 40 , 50 e 60 °C e foram denominadas Al-40, Al-50 e Al-60, respectivamente. Uma amostra de referência sem tensoativo e DHN (Al-ref) também foi seca a 50 °C.

2.2.5 Efeito da quantidade de água

Aluminas foram sintetizadas diminuindo a quantidade de água, a fim de diminuir a retração durante a secagem. A quantidade de água foi calculada em termos de proporção molar em relação a 1 mol de isopropóxido de alumínio. Foram preparadas amostras com proporção molar de água 37 (Al-37), 32 (Al-32) e 22 (Al-22)

2.2.6 Efeito da temperatura de calcinação

As amostras secas a 50 °C foram calcinadas a diferentes temperaturas e foram denominadas de acordo com a temperatura do tratamento térmico, AI-500, AI-600, AI-700, AI-800, AI-900, AI-1000 e AI-1100. A programação de temperatura foi a mesma para todas as amostras, variando apenas a temperatura máxima do tratamento.

2.3 Caracterizações

2.3.1 Emulsões

Antes da adição da solução de hidróxido de amônio para promover a gelatinização as emulsões foram observadas em um microscópio ótico (marca/modelo Olympus BX41). Uma pequena quantidade da emulsão foi depositada em uma lâmina de vidro borossilicato e observada diretamente no microscópio ótico.

2.3.2 Aluminas meso-macroporosas

2.3.2.1 Porosimetria de mercúrio

A distribuição de tamanho e volume de poros das amostras foram determinadas a partir da porosimetria por intrusão de mercúrio, utilizando o aparelho AUTOPOREIII, fabricado pela Micromeritics. Utilizou-se um porta amostras (penetrômetro) para sólidos com volume de 3,1831 mL e constante capacitiva de 10,79 $\mu\text{L/pF}$. Antes das análises, as amostras foram mantidas em estufa a 50 °C por 24 h. A pressão aplicada durante o ensaio foi controlada entre 0,5 e 40.000 psia.

2.3.2.2 Picnometria de hélio

A densidade real das espumas foi determinada com um picnômetro de hélio AccuPycc1330 da Micromeritics, utilizando-se porta amostras de 1,0 mL. Antes dos ensaios as amostras foram mantidas por 24 h em estufa a 60 °C, para eliminação de possíveis espécies adsorvidas.

2.3.2.3 Picnometria de fluido seco

A densidade aparente e a porosidade das espumas foi determinada através do picnômetro de fluido seco GeoPyc1360 fabricado pela Micromeritics, utilizando-se um porta amostras de 4,0 mL, força de compressão do fluido de 28 N.

2.3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura das espumas calcinadas em diferentes temperaturas foi observada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30 empregando-se uma tensão de 10 kV no Laboratório de Apoio e Uso Geral do DEMa/UFSCAR. As amostras foram fixadas em suporte de alumínio, utilizando-se uma pasta condutora à base de prata e recobertas por uma camada de ouro.

As microscopias com aumento de 100.000 vezes foram realizadas em um microscópio MEV-FEG marca Jeol, modelo JSM-7500F, empregando-se uma tensão de 2 kV no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica do IQ/Unesp.

2.3.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A nanoestrutura do material foi observada em um microscópio FEI TECNAI G2 F20 200 kV, do Laboratório de Apoio e Uso Geral do DEMa/UFSCAR. As amostras sólidas foram finamente divididas e dispersas em isopropanol.

2.3.2.6 Difração de raios X

A presença de fases cristalinas das aluminas foi analisada por um difratômetro de raios X para policristais D-5000 da Siemens, radiação $\text{CuK}\alpha$, com passo de $0,05^\circ$ (2θ).

2.3.2.7 Termogravimetria

O equipamento utilizado foi um SDT 600 Simultaneous DTA/TG da TA Instruments. As amostras acondicionadas em cadinho de alumina de 90 μL foram aquecidas com uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de ar de $100\text{ mL}/\text{min}$. As transformações térmicas foram monitoradas entre 25 e 1200°C .

2.3.2.8 Isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio

As amostras foram submetidas à 100 °C em vácuo de $\cong 1 \mu\text{mHg}$ para limpeza da superfície. As medidas foram realizadas a 77 K, usando o método volumétrico estático e intervalo de pressão relativa entre 0,002 e 0,998, utilizou-se o equipamento ASAP 2010 da Micromeritics.

2.3.2.9 Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (Campinas). A linha de SAXS é equipada com um monocromador ($\lambda = 1,488 \text{ \AA}$), duas câmaras de ionização, um detector bidimensional disposta a cerca de 2000 mm da amostra. O sol de alumínio e a emulsão foram depositados em uma folha de mica e secos a temperatura ambiente e a 50 °C respectivamente. As amostras foram aquecidas até 800 °C em um forno acoplado a linha de SAXS e foram realizadas medidas *in situ* durante o aquecimento.

2.3.2.10 Câmara de secagem

A perda de massa e retração das amostras durante a secagem foi estudada com o auxílio de uma câmara para monitoramento da secagem, com temperatura e umidade relativa do ar controlada, cerca de 10%. Os géis foram moldados na forma de cilindros de 1 cm de diâmetro e 1 cm de altura.

A câmara para monitoramento *in situ* do processo de secagem de géis e sólidos porosos foi desenvolvida pelo Grupo de Físico-Química de Materiais do IQ/Unesp. Os principais componentes do equipamento projetado e construído para o monitoramento de corpos durante o processo de secagem em condições programadas estão representados com detalhes na Figura 17.

Em uma estufa comercial (1) foram instalados sensores de umidade (2) e de temperatura (3), uma balança (4), um dispositivo de medição de tamanho a laser (5) e um gerador de vapor (6). Os componentes do equipamento estão ligados a uma interface (7) instalada em uma das saídas do microcomputador (8), que recebe as

instruções do programa de gerenciamento do sistema e comanda todas as funções da estufa e seus periféricos. A medição da temperatura é feita por sensores do tipo Pt100, um deles mede a temperatura no interior da estufa (3 na Figura 17) e o outro monitora a temperatura na superfície da amostra (3a). O controle da umidade relativa é feito com o auxílio de um sensor do tipo capacitivo (3). A umidade é regulada através de uma válvula que permite a entrada de vapor para a estufa.

A medição da massa da amostra é efetuada utilizando-se uma balança eletrônica analítica instalada na parte superior da estufa (4). Uma haste termicamente isolada conecta o porta-amostra ao prato suspenso da balança (4a). A medida de tamanho da amostra é feita com o auxílio de um apontador *laser* (*laser point*) e uma célula fotosensível, montados sobre uma estrutura móvel que se desloca com o auxílio de um motor de passo (5), fazendo movimento de vai e vem horizontal com percurso superior ao tamanho da amostra. Um espelho normal ao feixe laser (5a) localizado atrás da amostra reflete a luz sobre a fotocélula. A amostra impede a reflexão de luz para o detector, permitindo determinar o início e o fim da amostra em relação ao percurso do laser. Desta maneira é possível efetuar a medida da dimensão do corpo depositado no prato da balança sem outro tipo de contato mecânico. Um programa de computador monitora a posição do motor de passo através da interface, verificando o número de passos entre o início e o fim da amostra.

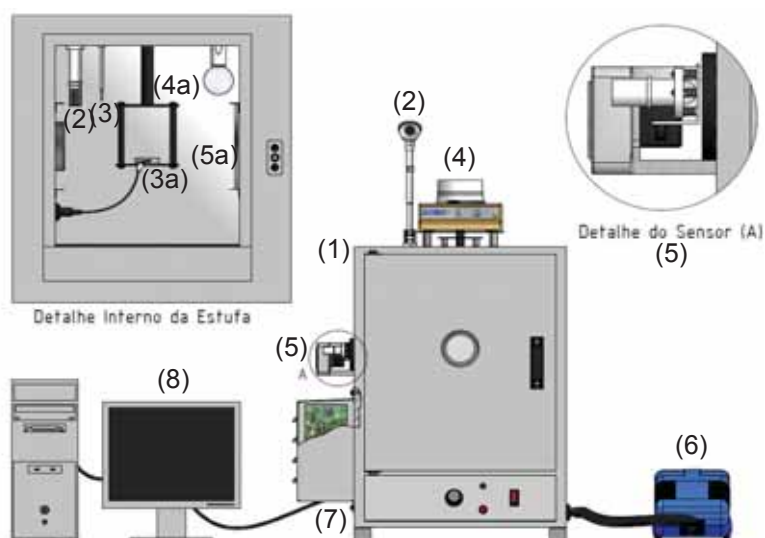


Figura 17 - Esquema dos principais componentes da câmara de secagem [62].

Capítulo 3

Resultados e discussão

3.1 Introdução

As aluminas foram sintetizadas pela combinação do processo sol-gel com tensoativos e emulsões. Neste método moldes dos poros são formados no próprio meio reacional (micelas de tensoativos e gotas de óleo), isso permite controlar a morfologia e as propriedades estruturais do material final, através das condições de síntese [63]. Estabelecer a relação entre as condições de síntese e a nanoestrutura resultante é fundamental para obter materiais com propriedades projetadas e bem controladas [7].

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados de um estudo sistemático da relação entre a composição e a estrutura final do material, visando determinar as melhores condições de síntese e entender o papel de alguns parâmetros de processamento na estrutura das aluminas.

3.2 Formação dos poros

Na síntese das aluminas foram utilizados tensoativos e emulsões como moldes dos poros. A fim de verificar se os moldes eram realmente responsáveis pela formação das famílias de poros, foram sintetizadas aluminas sem a presença das substâncias formadoras dos moldes, apenas com tensoativos e com tensoativos e emulsão.

O volume e a distribuição do tamanho de poros das aluminas foram avaliados por porosimetria de mercúrio. Na Figura 18 são mostrados os resultados para uma amostra de referência preparada sem tensoativo e sem DHN (Figura 18a), uma com tensoativo e sem DHN (Figura 18b) e uma amostra padrão com tensoativo e DHN (Figura 18c). A amostra de referência apresenta um pequeno volume de intrusão de mercúrio na região de 8 a 40 μm . Porém as outras amostras apresentam um volume de intrusão na mesma região, isto indica que esta família de poros não surgiu do processo de moldagem por micelas ou gotas de DHN da emulsão. As amostras analisadas por porosimetria de mercúrio estavam na forma de agregados, portanto essa pequena intrusão de mercúrio é provavelmente devido ao preenchimento dos espaços entre os agregados [64].

A amostra sintetizada com tensoativo e sem DHN (Figura 18b) possui uma distribuição de tamanho de poros na região dos mesoporos ($D_{\text{meso}} < 0,03 \mu\text{m}$),

indicando que as micelas são os responsáveis pela formação dessa família de poros. A amostra com tensoativo e DHN apresenta uma distribuição de poros na mesma região dos mesoporos e uma na região dos macroporos ($6 < D_{\text{macro}} < 0,3 \mu\text{m}$), a partir destes resultados é possível atribuir a origem da família de macroporos à presença das gotas de DHN.

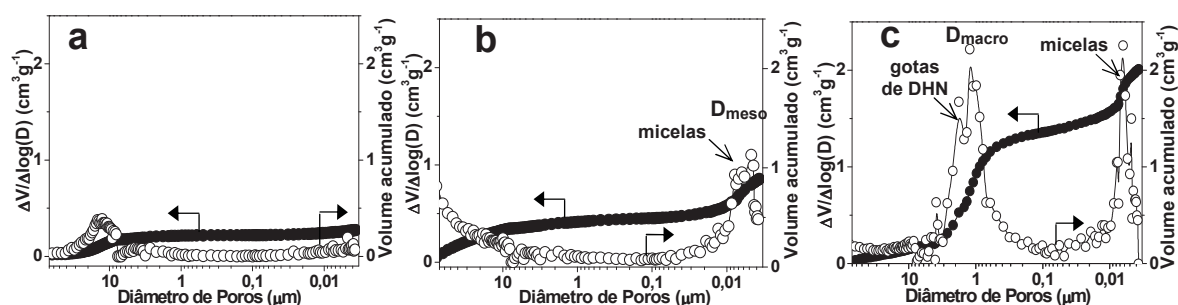


Figura 18 - Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina preparadas sem tensoativo e DHN (a), somente tensoativo (b) e com tensoativo e DHN (c).

Na Figura 19 são apresentados os resultados obtidos por adsorção/dessorção de nitrogênio. As isotermas são do tipo IV segundo classificação da IUPAC [65]. A histerese para as amostras com tensoativo e com tensoativo e DHN tem um formato típico de uma mistura do tipo H1 e H3 da classificação da IUPAC [66]. Essa mistura de formatos pode ser devido a presença de poros de diferentes geometrias.

Na Figura 19b é apresentada a distribuição de tamanho de poros determinada pelo método BJH para a isoterma de dessorção de nitrogênio. A amostra de referência apresenta uma pequena quantidade de pequenos mesoporos (volume de mesoporos de $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$) com diâmetro médio em torno de 2,5 nm. Esses poros devem ser formados nos interstícios entre as partículas de alumina, é comum a formação de pequenos poros em óxidos produzidos pelo processo sol-gel [26]. Com a adição do tensoativo surge uma família de mesoporos em torno de 8 nm moldada pelas micelas e nas amostras sintetizadas com tensoativo e DHN é observada uma família de poros na mesma região. Na amostra preparada somente com tensoativo também é possível observar pequenos mesoporos em torno de 3,5 nm, que também são notados na amostra de referência e podem resultar dos interstícios entre as partículas.

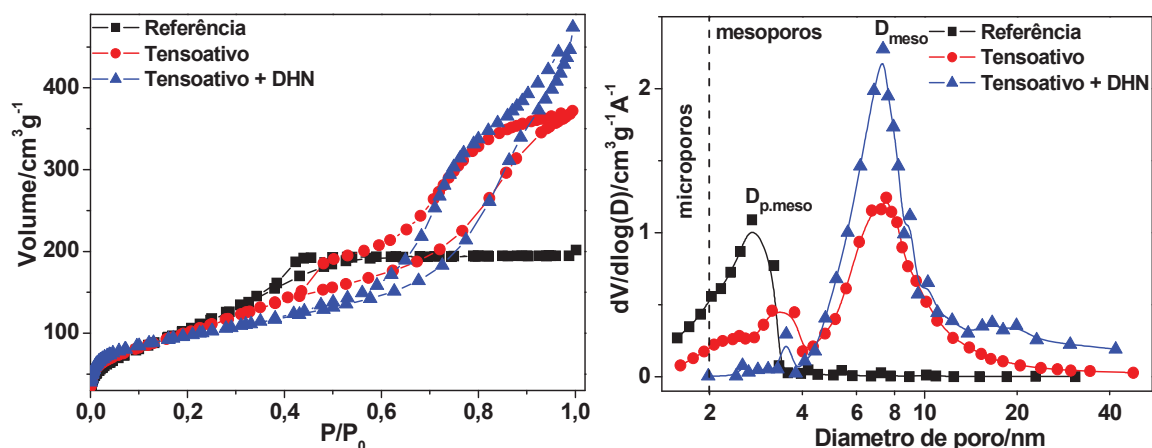


Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros das amostras de referência, somente com tensoativo e com tensoativo e DHN.

Algumas tendências na variação da textura porosa das aluminas podem ser observadas na Tabela 1. Com a adição de tensoativo e DHN ocorreu um aumento na quantidade de poros das aluminas, consequentemente há diminuição na densidade aparente. As amostras com tensoativo e DHN apresentaram elevada porosidade em torno de 90%. A amostra de referência e com tensoativo tem valores de área superficial bem próximos, apesar da amostra de referência ter uma pequena quantidade de poros, esses pequenos mesoporos tem diâmetro médio próximo da região de microporos (2,5 nm) e conferem a elevada área superficial específica dessa amostra. Com a adição do DHN há o aumento da área superficial específica, provavelmente pela formação de um grande volume de macroporos.

Tabela 1 - Propriedades texturais das aluminas.

Amostra	Densidade aparente ^a (gcm ⁻³)	Porosidade ^a (%)	V _{total} ^a (cm ³ g ⁻¹)	A _{BET} ^b (m ² g ⁻¹)	D _{p.meso} ^b (nm)	D _{meso} ^b (nm)	D _{macro} ^c (μm)
Referência	1,37	54,6	0,40	362	2,5	-	-
Tensoativo	0,75	73,5	0,98	353	3,4	7,6	-
Tensoativo + DHN	0,53	90,7	1,70	434	-	7,5	1,8

Determinado por ^apicnometria de fluido seco, ^badsorção/dessorção de N₂, ^cporosimetria de mercúrio.

Um esquema para representar o processo de moldagem de poros pelas micelas e gotas de DHN é mostrado na Figura 20. Uma emulsão é formada pelas gotas de DHN dispersas em um sol de alumina (Figura 20a). Para dispersar os dois líquidos imiscíveis é necessário um terceiro componente, o emulsificante que é o tensoativo. O tensoativo também forma as micelas que serão os moldes dos

mesoporos. O aumento no pH promove a condensação do hidróxido de alumínio em volta das gotas de DHN e das micelas. Após a secagem e calcinação os direcionadores orgânicos são removidos dando origem aos mesoporos e macroporos (Figura 20b).

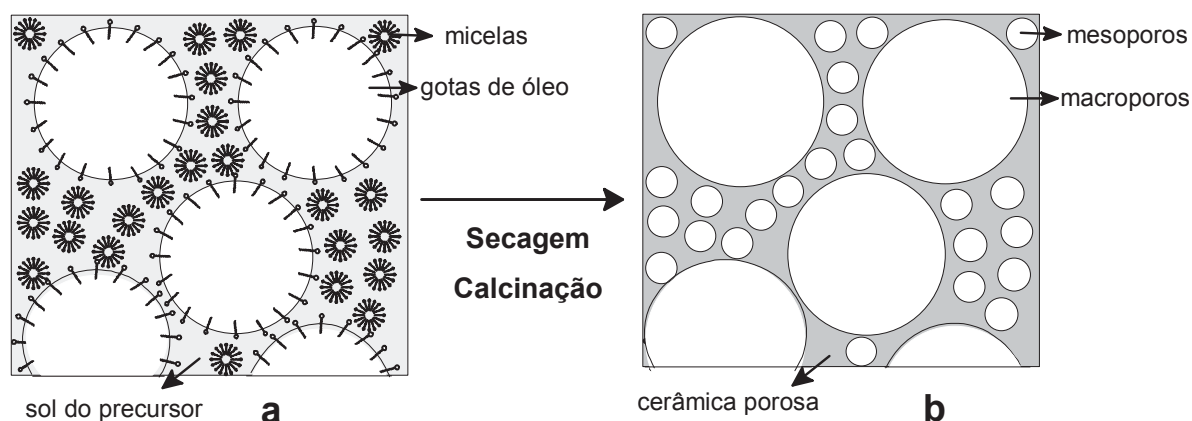


Figura 20 - Esquema de formação de alumina meso e macroporosa. (a) gotas de DHN e micelas de tensoativo em meio ao sol de alumínio, (b) após a gelatinização, secagem e calcinação é obtido óxido de alumínio poroso.

3.3 Efeito da quantidade de tensoativo

Vários fatores influenciam o tamanho, formato e número de moléculas de tensoativo nas micelas. O tamanho pode ser modificado com o aumento do tamanho da cadeia do tensoativo e com o aumento na concentração de tensoativo [38]. A influência da concentração do tensoativo foi analisada tanto na estrutura porosa das aluminas quanto na formação das micelas.

Uma série de amostras foi sintetizada variando o teor molar de tensoativo e mantendo os outros parâmetros fixos (1 $\text{Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$: 0,1 n-pentanol : 1,5 HNO_3 : 37 H_2O , 60 % de DHN, seca a 50 °C e calcinada a 600 °C). A distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros obtidas por porosimetria de mercúrio (Figura 21) apresentam três etapas distintas de intrusão: duas no domínio micrométrico de macroporos (1) > 8 μm ; (2) de 0,1 a 7 μm e uma no domínio nanométrico de mesoporos (3) de 3 a 50 nm.

Quando uma pequena quantidade de tensoativo é adicionada ao sistema (amostra Al-5) há formação de pequena quantidade de mesoporos e maior quantidade de macroporos. Com o aumento da concentração há maior quantidade de meso e macroporos, indicando que o tensoativo estabiliza a interface óleo/água e o excesso de tensoativo em solução forma as micelas que originarão os mesoporos.

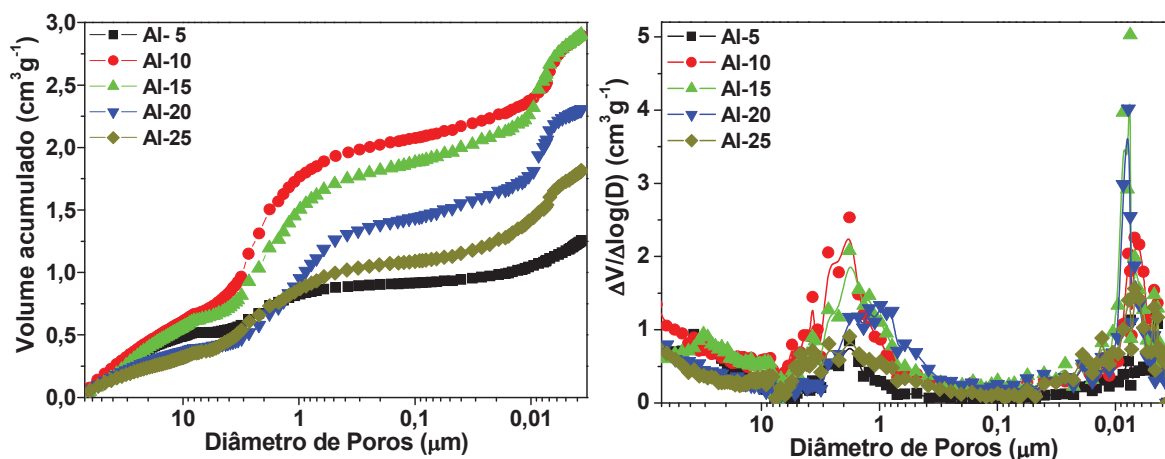


Figura 21 - Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina sintetizadas com diferentes quantidades de tensoativo.

Algumas propriedades texturais das aluminas porosas são apresentadas na Tabela 2. Os resultados evidenciam que o diâmetro médio dos macroporos não é significativamente alterado pela concentração de tensoativo, permanece entre 1 e 2 μm , enquanto, o diâmetro dos mesoporos aumenta até a amostra Al-20. Isso pode ser resultado do aumento do tamanho das micelas [38].

As aluminas apresentam elevadas áreas superficiais específicas ($436 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e volume de poros quando comparadas com trabalhos na literatura relatando a produção de aluminas com estrutura hierárquica de poros por outras rotas de síntese. Zhang e colaboradores [17] produziram aluminas pelo método baseado em réplica com área superficial específica de no máximo $251 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e volume de mesoporos de $0,38 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Bian e colaboradores [67] utilizaram o Pluronic P123 como molde dos mesoporos e esferas de poliestireno como molde dos macroporos, a área superficial específica obtida foi de $167 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tabela 2 - Diâmetro médio, volume de poros e área superficial específica das aluminas sintetizadas com diferentes quantidades de tensoativo.

Amostra	D_{macro}^a (μm)	D_{meso}^b (nm)	V_{meso}^a (cm^3/g)	V_{macro}^a (cm^3/g)	$V_{\text{macro}}/V_{\text{meso}}$	A_{BET}^a (m^2g^{-1})
Al-5	2,1	-	-	0,39	-	-
Al-10	2,0	7,8	0,80	1,38	1,73	413
Al-15	1,8	8,6	0,84	1,16	1,38	436
Al-20	1,2	9,4	0,85	1,02	1,20	428
Al-25	1,8	7,4-18	0,72	0,71	0,99	324

Determinado por ^aporosimetria de mercúrio e ^badsorção/dessorção de N_2

Os resultados obtidos a partir de análise por adsorção/dessorção de nitrogênio são apresentados na Figura 22. A ausência de patamar na região de pressão relativa próximo de 1 caracteriza a presença de poros na região dos macroporos. As histereses obtidas são uma mistura dos tipos H1 e H3 da classificação da IUPAC (Figura 23b) [66]. O tipo H1 é característico de poros com paredes paralelas, como em forma de cilindros. O tipo H3 é característico de poros com paredes não paralelas, como poros cônicos ou piramidais. Isto sugere a coexistência de poros com formatos alongados (cilindros) e cônicos ou piramidais. O formato das histereses é invariante com o aumento da quantidade de tensoativo até a amostra AI-20. Já na amostra AI-25 o formato da histerese do tipo H3 se torna mais dominante, indicando a presença de maior quantidade de poros piramidais e diminuição na quantidade de dos poros cilíndricos.

Na Figura 22b é apresentada a distribuição de tamanho de poros determinada pelo método BJH para a dessorção de nitrogênio. É possível identificar duas famílias de poros, uma família com uma distribuição estreita de tamanho entre 5 - 12 nm, provavelmente formada pelos poros com paredes paralelas em que o diâmetro praticamente não varia com o comprimento do poro. E outra família com ampla distribuição de tamanho, entre 12 - 50 nm provavelmente formada pelos poros com paredes não paralelas em que o diâmetro varia com o comprimento do poro. Observa-se a tendência de aumento do tamanho médio dos mesoporos e da sua quantidade com o aumento da quantidade de tensoativo. Na amostra AI-25 surge outra família de mesoporos em torno de 18 nm, que deve ser consequência da formação de micelas com outros formatos ou tamanhos.

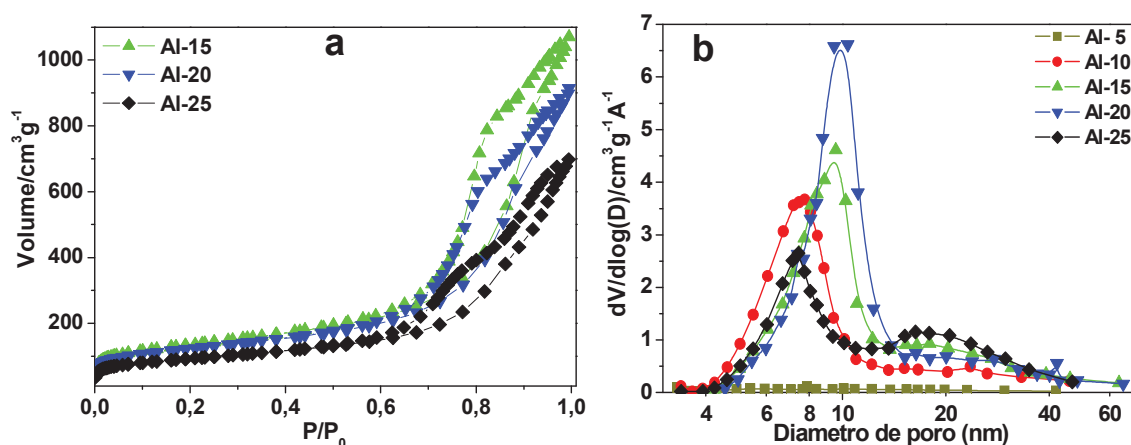


Figura 22 - Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (a) e distribuição de tamanho de poros (b) das amostras com diferentes quantidades de tensoativo.

A porosidade e a densidade aparente também são influenciadas pela concentração do tensoativo (Tabela 3). As espumas à base de alumina apresentam elevada porosidade, chegando a quase 90 % nas amostras Al-10 e Al-15. Como era esperado as amostras que possuem maior volume de poros apresentam menor densidade aparente.

Tabela 3 - Densidade aparente, porosidade e volume total de poros das espumas de alumina.

Amostra	Densidade aparente ^a (gcm ⁻³)	Porosidade ^a (%)	V _{Total} ^a (cm ³ g ⁻¹)
Al-5	1,12	63,2	0,57
Al-10	0,33	89,6	2,74
Al-15	0,35	89,6	2,58
Al-20	0,38	86,7	2,26
Al-25	0,44	85,0	1,94

^aDeterminado por picnometria de fluido seco

Como foi mostrado anteriormente, a área superficial específica e o volume de poros são dependentes da concentração do tensoativo. Este efeito é destacado na Figura 23 que ilustra a tendência de variação desses parâmetros com a concentração de tensoativo. O volume total de poros foi determinado por picnometria de hélio, o volume de mesoporos e macroporos foi determinado por porosimetria de mercúrio. A amostra Al-10 apresenta maior volume de macroporos e volume total de poros. Porém a área superficial específica e o volume de mesoporos passa por um máximo na amostra Al-15. Em concentrações maiores de tensoativo há queda no volume de poros e na área superficial, nessas concentrações são formados poros maiores e em menor quantidade, consequentemente há diminuição da área superficial específica.

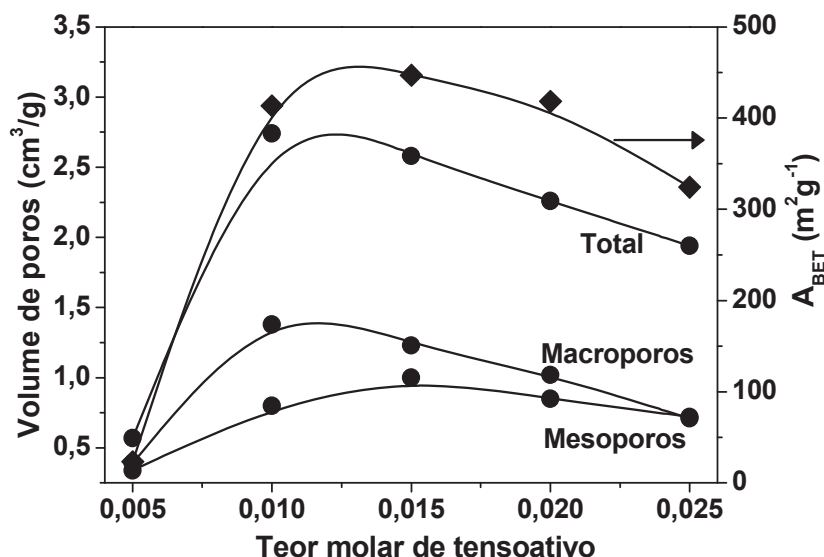


Figura 23 - Variação do volume de poros e área superficial específica das aluminas preparadas com diferentes teores de tensoativo.

3.3.1 Efeito da quantidade de tensoativo na textura porosa

Afim de correlacionar a estrutura dos mesoporos com a estrutura formada pelas micelas, uma alíquota de sol de alumina com tensoativo, foi retirada durante a síntese e analisada por espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS). As amostras também foram analisadas por SAXS em outros estágios do processo ou seja: após a gelatinização, as emulsões líquidas, secas e calcinadas.

As curvas de espalhamento do sol apresentam dois picos (Figura 24). O vetor de espalhamento (q) correspondente a posição dos picos de difração foram utilizados para determinar a distância de Bragg da estrutura periódica formada pelo tensoativo. As posições relativas dos dois primeiros picos obedecem a proporção 2:1, que é indicativo de estruturas com arranjo lamelar [68] [47].

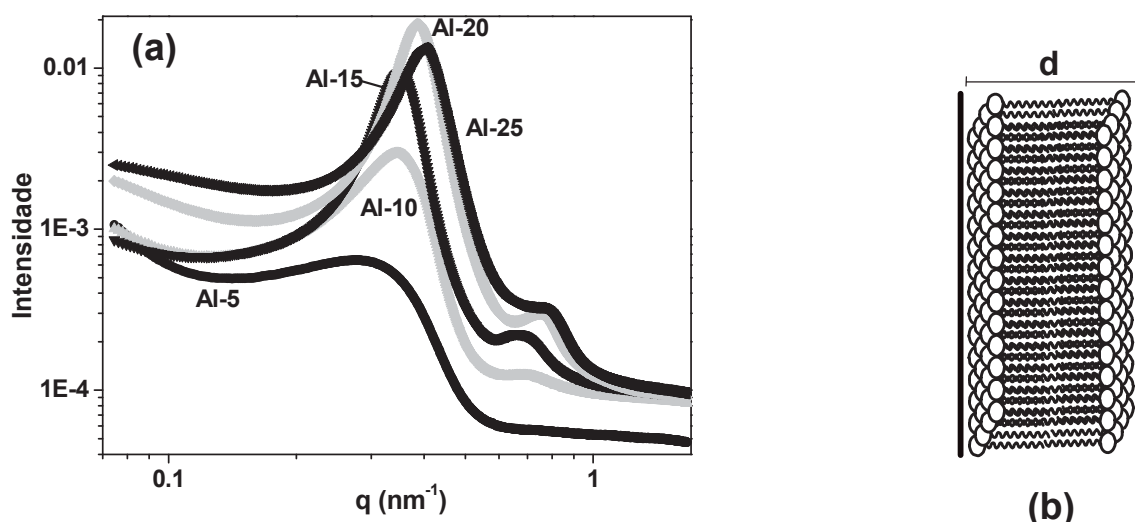


Figura 24 - Padrão de difração de SAXS para um sol de alumínio variando o teor molar de tensoativo (a); representação do espaçamento calculado a partir da posição dos picos (b).

A Tabela 4 mostra os valores da distância (d) calculados a partir da relação [68]:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (8)$$

Com o aumento da concentração de tensoativo não há alteração na estrutura micelar, porém há uma diminuição no espaçamento, na espessura das lamelas. Nas amostras obtidas após a gelatinização e nas emulsões não foi possível observar os picos correspondentes a estrutura micelar periódica. Isto indica que com a gelatinização do sistema e com a adição de DHN as micelas perdem a organização periódica.

Ao comparar a estrutura micelar observada no sol e os mesoporos obtidos após a calcinação a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ é possível identificar uma tendência parecida na variação de tamanho com a concentração de tensoativo. Nos dois casos o tamanho aumenta com a quantidade de tensoativo e acima de 0,020 há diminuição das dimensões. O tamanho dos mesoporos obtidos no final (8 a 10nm) é bem menor que as micelas (16 a 19nm), essa diminuição pode ser causada pela grande retração que ocorre durante a etapa de secagem e calcinação. Esse efeito será discutido na seção 3.6.

Tabela 4 - Posição dos picos (q_n) e distância de Bragg das reflexões observadas por SAXS nos sois contendo diferentes quantidades de tensoativo.

Amostras	q_1	d_1 (nm)	q_2	d_2 (nm)
Al-5	-	-	-	-
Al-10	0,35	17,9	0,7	9,0
Al-15	0,34	18,5	0,68	9,2
Al-20	0,38	16,5	0,75	8,4
Al-25	0,40	15,7	0,78	8,1

A morfologia dos mesoporos na amostras Al-15 pode ser observada na Figura 25. Os poros não têm formato bem definido, provavelmente essas geometrias alongadas foram formadas pela estrutura lamelar das micelas. Essas fendas têm espessura média em torno de 9 nm este valor está de acordo com o tamanho médio dos mesoporos obtido utilizando o método BJH para a isoterma dessorção de nitrogênio (8,4 nm).

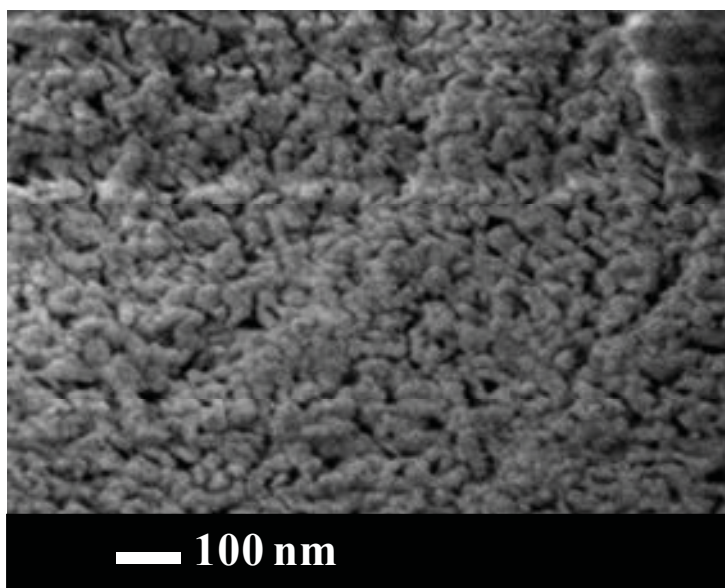


Figura 25 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para a amostra Al-15 calcinada a 600 °C.

3.4 Efeito da quantidade de cotensoativo

A adição de um álcool ao sistema pode influenciar na estrutura micelar e na emulsão. As moléculas de álcool podem ficar distribuídas entre a solução e as micelas e quanto maior for a atração dessas moléculas pelas micelas, mais elas vão estabilizá-las. No caso das emulsões as moléculas de álcool podem aumentar a estabilidade cinética das gotas, através da interação com as moléculas de

tensoativo presentes na interface água/óleo [40]. Diferentes álcoois com a função de cotensoativos foram adicionados ao sistema e foi verificada a influência destas substâncias na estrutura final do material.

Foram preparadas amostras utilizando a mesma concentração de álcool o único parâmetro alterado foi o tamanho da cadeia carbônica dos álcoois, de 4 a 8 carbonos. Os outros parâmetros de síntese foram fixados em 1 $\text{Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$: 0,015 tensoativo : 0,1 cotensoativo : 1,5 HNO_3 : 32 H_2O e 60 % de DHN. As amostras foram secas a 50 °C e calcinadas a 600 °C. A distribuição volumétrica cumulativa e diferencial de poros das aluminas é apresentada na Figura 26. Os parâmetros da textura porosa estão agrupados na Tabela 5.

Ao se adicionar o cotensoativo no sistema ocorreram efeitos mais acentuados nos macroporos observa-se o aumento do diâmetro médio dos macroporos com o aumento da cadeia do álcool. A amostra Al-6 (1-hexanol) apresentou maior diâmetro médio de macroporos, porém com uma distribuição de tamanho de poros mais larga. Álcoois de cadeia maior são mais apolares tem maior afinidade com as gotas de óleo do que os álcoois de cadeia menor. A incorporação de moléculas de cotensoativo no interior das gotas de óleo e entre as regiões apolares das moléculas de tensoativo na interface água/óleo pode explicar o aumento do tamanho dos macroporos com o aumento da cadeia carbônica do álcool.

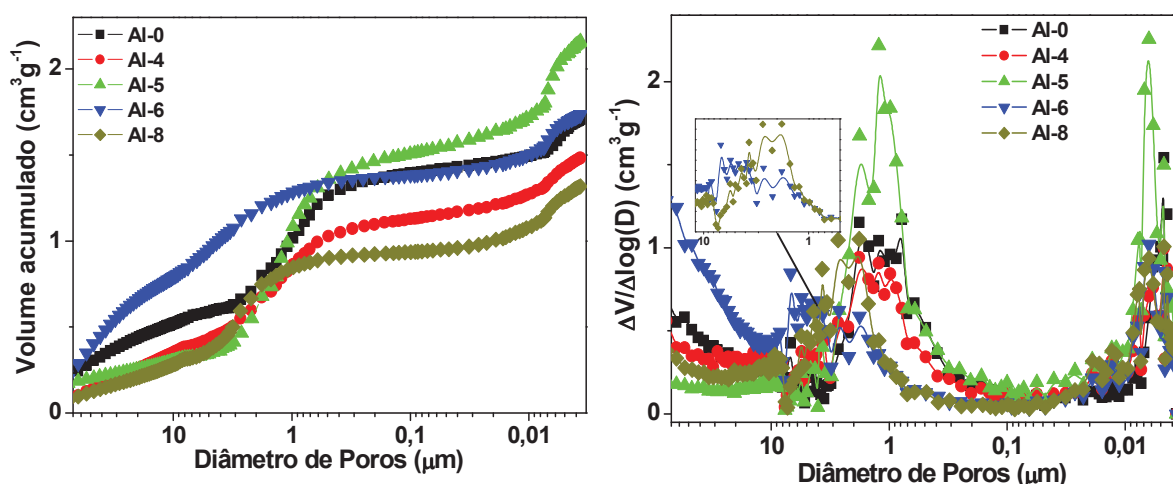


Figura 26 – Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina preparadas com diferentes cotensoativos.

Tabela 5 - Diâmetro médio, volume de poros e área superficial específica das aluminas sintetizadas com diferentes cotensoativo.

Amostra	D_{macro}^a (μm)	D_{meso}^b (nm)	V_{meso}^a (cm^3/g)	V_{macro}^a (cm^3/g)	$V_{\text{macro}}/V_{\text{meso}}$	A_{BET}^b (m^2g^{-1})
Al-0	1,2	4,5	0,31	0,83	2,71	304
Al-4	1,3	6,5	0,35	0,73	2,09	232
Al-5	1,5	7,3	0,82	1,13	1,38	425
Al-6	3,2	6,6	0,35	0,53	1,53	243
Al-8	2,4	6,6	0,38	0,61	1,60	196

Determinado por ^aporosimetria de mercúrio e ^badsorção/dessorção de N_2

As emulsões, antes da gelificação, foram observadas em um microscópio ótico. Na Figura 27 é possível observar as gotas de DHN em meio ao sol de alumina. O diâmetro médio das gotas segue a mesma tendência da variação do diâmetro médio dos macroporos. A amostra sem cotensoativo apresenta gotas menores e na amostra com 1-hexanol as gotas são cerca de 3 vezes maior. Isso está de acordo com a proposta de que álcoois de cadeia maior favorecem a existências de gotas grandes e consequentemente são formados macroporos maiores.

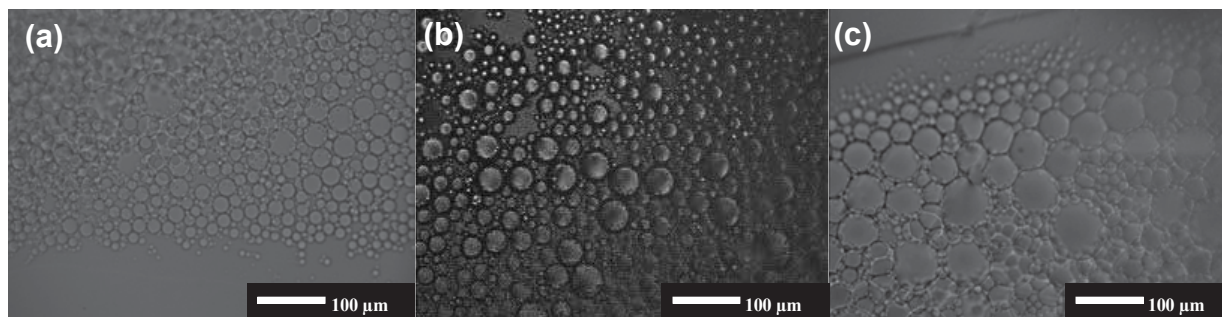


Figura 27 - Micrografia ótica das amostras (a) sem cotensoativo, (b) 1-pentanol e (c) 1-hexanol.

O diâmetro dos mesoporos também aumenta com a adição do cotensoativo, porém com os álcoois de cadeia menor, a amostra Al-5 (1-pentanol) tem o maior valor. Nas amostras com álcoois de cadeia maior praticamente não há influência no diâmetro dos mesoporos. Isso indica que os cotensoativos de cadeia menor 1-butanol e 1-pentanol incorporam preferencialmente nas micelas de tensoativo aumentando o tamanho das micelas e consequentemente dos mesoporos.

Além da alteração no diâmetro dos poros a adição do cotensoativo pode alterar o formato dos mesoporos. O formato da histerese das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (Figura 28a) para a amostra sem cotensoativo apresenta um laço quase horizontal que é característico do tipo H3 da classificação

da IUPAC [66]. Nas amostras com cotensoativo o formato das histereses é uma mistura de componente horizontal (tipo H3) e vertical (tipo H1) evidenciando a mudança no formato dos poros, que adquirem a forma alongada (cilindrica) com o aumento da cadeia carbônica do cotensoativo.

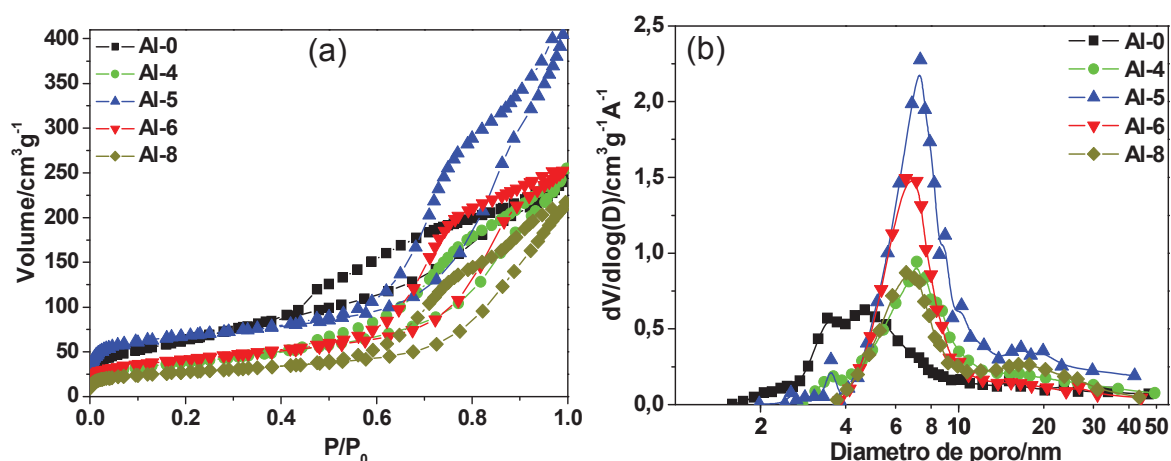


Figura 28 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (a) e distribuição de tamanho de poros (a) das amostras preparadas com diferentes tipos de cotensoativo.

Além do diâmetro o volume dos poros foi influenciado pela adição do cotensoativo. Na Figura 29 é possível observar a variação de volume de poros e da área superficial com a natureza do cotensoativo. O volume de mesoporos aumenta com a adição de 1-butanol e 1-pentanol, com adição de cotensoativos de cadeia maior o volume permaneceu praticamente igual a amostra sem cotensoativo. O volume de macroporos é maior na amostra Al-5, nas amostras Al-6 e Al-8 o volume de macroporos diminui e é menor do que na amostra sem cotensoativo. Como em todas as amostras a quantidade de DHN foi a mesma e o diâmetro dos macroporos foi bem maior nas amostras Al-6 e Al-8, nessas amostras foram formados macroporos maiores, porém em menor quantidade, apresentando assim menor volume de poros.

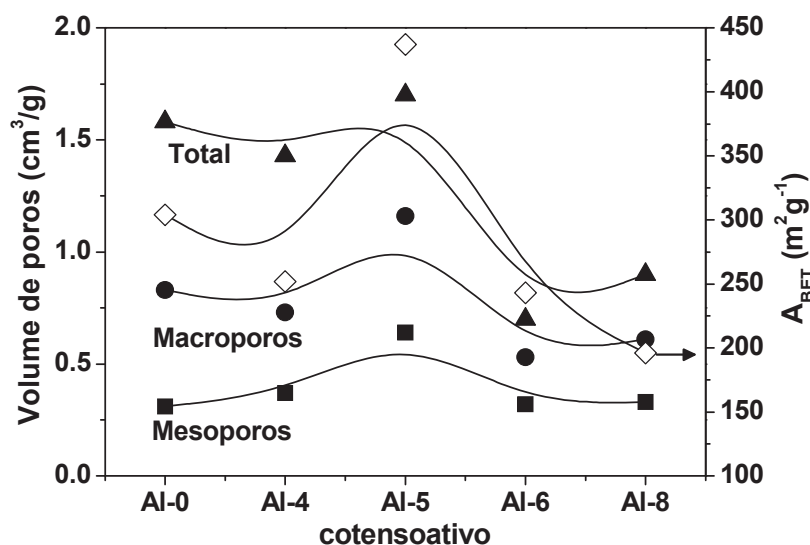


Figura 29 - Variação do volume de poros e da área superficial com a natureza do cotensoativo.

Na Figura 30 é apresentado um esquema para ilustrar as propostas feitas para explicar a mudança na estrutura porosa. Alguns estudos mostram que a incorporação do cotensoativo na micela é diretamente dependente da hidrofobicidade do álcool [40]. Além disso tem o efeito estérico, que impede que álcoois de cadeias grandes incorporem nas micelas de tensoativo. Devido a esses dois efeitos álcoois de cadeia maior não incorporam nas micelas e incorporam preferencialmente nas paredes e no interior das gotas de óleo. Os álcoois de cadeia menor incorporam preferencialmente nas micelas. Porém o 1-pentanol, que tem tamanho intermediário, pode incorporar nas micelas e nas gotas. Isso pode ser o motivo que as amostras sintetizadas com 1-pentanol apresentaram maior volume tanto de meso quanto de macroporos.

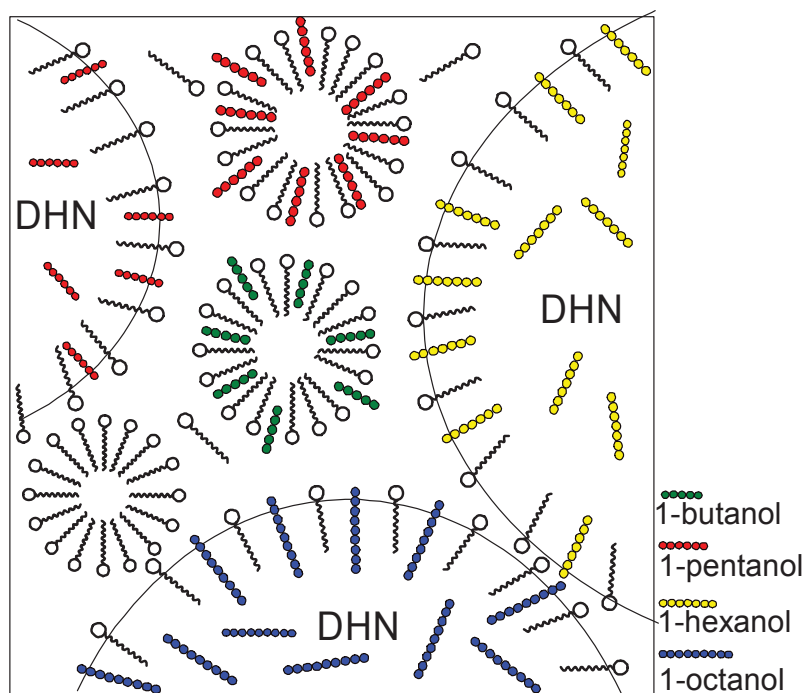


Figura 30 - Esquema da incorporação dos diferentes cotensoativo no sistema.

3.5 Efeito do tempo de envelhecimento

Durante o envelhecimento de um gel ainda podem ocorrer diversas reações, por exemplo, reações de condensação, dissolução e reprecipitação dos monômeros ou oligômeros. Além disso o envelhecimento pode consolidar a rede do gel e torná-la mais resistente a formação de fraturas durante a secagem.

A fim de obter um material com maior resistência a fratura durante a etapa de secagem, os géis de alumina foram envelhecidos por até 8 dias. As amostras possuem a seguinte composição: 1 $\text{Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$: 0,015 tensoativo : 0,1 1-pentanol : 1,5 HNO_3 : 32 H_2O e 60 % de DHN. Após o envelhecimento os géis foram secos a 50 °C e calcinados a 600 °C. Conforme ilustra a Figura 31 o volume e a distribuição de diâmetros de poros praticamente não muda com o envelhecimento dos géis. As curvas de volume acumulado de poros estão praticamente sobrepostas, indicando que o envelhecimento não afeta a estrutura final da alumina. Algumas propriedades estruturais dessas amostras obtidas por picnometria de fluido seco são apresentadas na Tabela 6, e também praticamente não sofrem alterações.

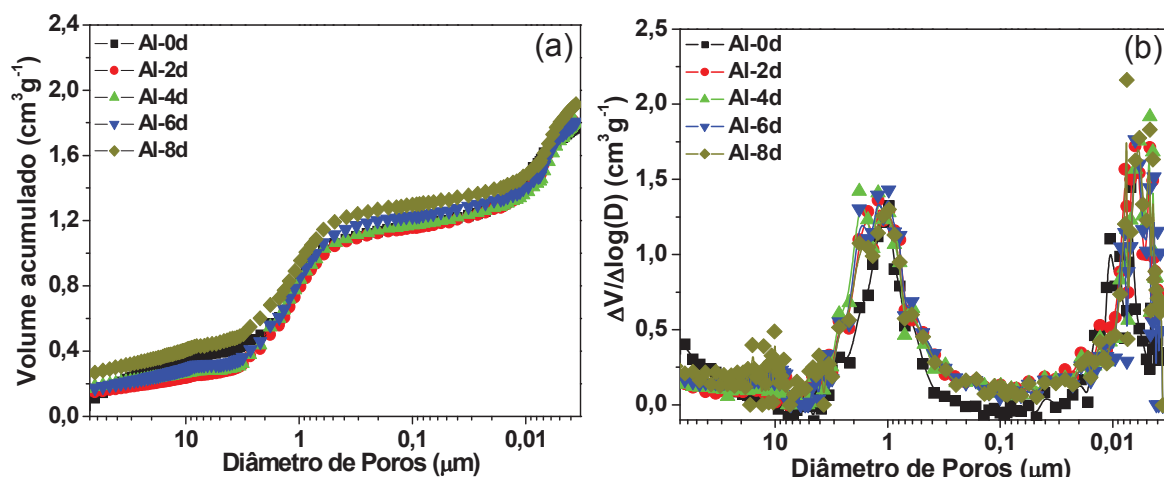


Figura 31 - Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina envelhecidas por diferentes períodos.

Tabela 6 - Densidade aparente e porosidade das aluminas envelhecidas por diferentes períodos.

Amostra	Densidade aparente (gcm ⁻³)	Porosidade (%)
Al-0	0,65	89,2
Al-2	0,53	90,4
Al-4	0,60	88,5
Al-6	0,61	88,9
Al-8	0,55	88,8

Os alcóxidos de alumínio, tais como isopropóxido ou tri-sec-butóxido de alumínio são altamente reativos, portanto, o desenvolvimento estrutural durante a hidrólise e policondensação é geralmente difícil de controlar devido à rápida polimerização [12]. Essa rápida polimerização pode ser o motivo do envelhecimento não influenciar a estrutura das aluminas, pois ao final da síntese quase todas as espécies podem estar policondensadas. O fato dessas amostras não necessitarem de envelhecimento pode ser uma vantagem, pelo fato da síntese ser feita em um único dia. Porém pode ser o motivo de se obter estruturas frágeis que fraturam e fraturam durante a etapa de secagem e calcinação.

3.6 Efeito da temperatura de secagem

Uma etapa muito importante na produção de materiais porosos é a secagem. Nessa etapa pode ocorrer retração e deformação no material, devido a evaporação do solvente. Assim, pode ocorrer a formação de fraturas, rachaduras e a estrutura dos géis pode colapsar.

O processo de secagem das aluminas foi acompanhado em uma câmara de monitoramento *in situ* da secagem [62]. Para determinar o efeito da temperatura de secagem sobre as propriedades do material final amostras com composição 1 $\text{Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$: 0,015 tensoativo : 0,1 1-pentanol : 1,5 HNO_3 : 32 H_2O ; 60 % de DHN e sem envelhecimento foram secas a 40, 50 e 60 °C. A evolução temporal da massa relativa e a retração linear medida durante a secagem do gel estão apresentadas na Figura 32.

A temperatura de secagem influencia a velocidade da perda de massa (Figura 32a). A amostra seca a 60 °C perde massa continuamente até 200 min, após esse período não há mais perda de massa. Já na amostra seca a 50 °C o fim da perda de massa ocorre após 350 min. As duas amostras perdem em torno de 87 % da massa, esse valor corresponde a saída de toda água presente na amostra e provavelmente ao isopropanol (decorrente do isopropóxido de alumínio) e DHN. A amostra seca a 40 °C perde 64 % de massa ao final de 500 min de secagem, esse tempo não foi suficiente para concluir o processo de evaporação.

Os géis, de forma geral, apresentam plasticidade, ou seja, têm baixa resistência mecânica à deformação irreversível e podem retrair sob efeito da pressão capilar. Desta maneira a secagem deste tipo de material é acompanhada por uma grande diminuição no tamanho do corpo. A Figura 32b indica como varia o diâmetro do corpo de formato cilíndrico durante a secagem em diferentes temperaturas. Na amostra seca a 40, 50 e 60 °C ocorreu retração total de 27, 40 e 45 % respectivamente.

Na amostra mantida a 50 °C nota-se que a partir de 210 min a perda de massa ocorre sem causar retração macroscópica do corpo, indicando que resistência à deformação plástica do material tornou-se superior à tensão capilar. Nesta condição, chamada de ponto crítico, o raio do menisco iguala-se ao raio dos poros e a tensão capilar atinge intensidade máxima. Desta maneira, no ponto crítico encontra-se a maior probabilidade de formação e propagação de fraturas durante a secagem. Na amostra seca a 60 °C o ponto crítico ocorre aproximadamente em 180 min.

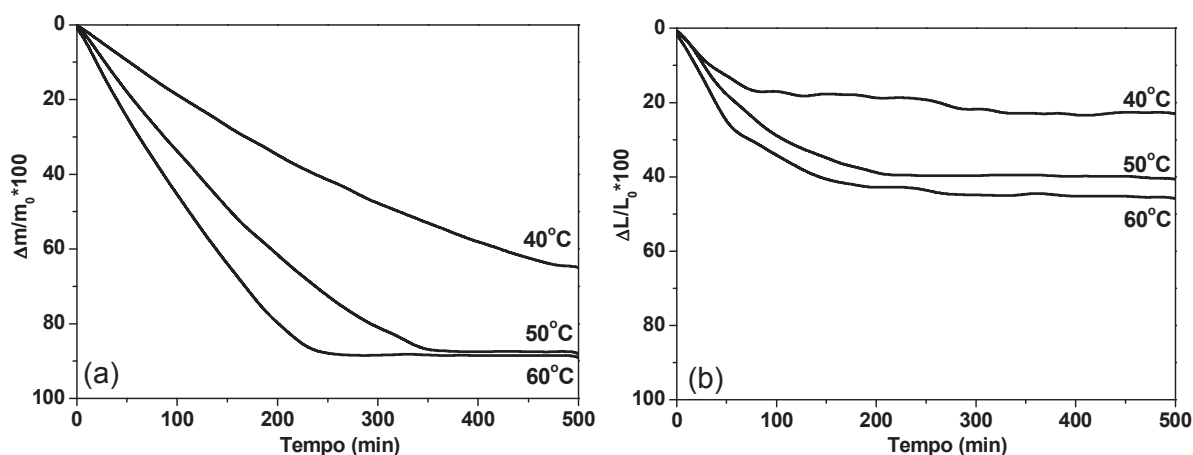
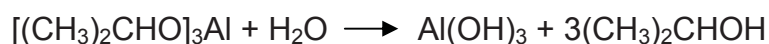


Figura 32 - Perda de massa (a) e retração linear (b) do gel em função do tempo de secagem a 40, 50 e 60 °C.

A secagem de uma amostra de referência (Al-ref) sem DHN, cotensoativo e tensoativo, com composição 1 $\text{Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$: 1,5 HNO_3 : 32 H_2O também foi acompanhada na câmara de secagem a 50 °C (Figura 33a). Mesmo sem a presença de óleo e tensoativo a amostra retrai cerca de 40 % e perde aproximadamente 80 % de massa. Esses valores são muito próximos ao observado na Figura 32, indicando que a presença de grande quantidade de óleo no sistema (60% em massa) e a adição de álcoois e tensoativo não são responsáveis pela grande retração do material. Assim sendo nessas condições de secagem ocorre predominantemente a eliminação da água presente nos interstícios do gel de alumina e isopropanol formado durante a reação de hidrólise do isopropóxido de alumínio:



Os fenômenos de transferência de calor, remoção de umidade e alterações de dimensões envolvidos em uma operação de secagem são geralmente complexos. No entanto, as mudanças que ocorreram durante a secagem do gel de alumina puderam ser agrupadas em três regiões distintas designadas como a, b e c que representam a velocidade de secagem em regime transiente, regime decrescente e constante próximo de zero [26]. Estes três períodos estão apresentados na Figura 33b, que representa a temperatura da estufa e superfície da amostra juntamente com a velocidade de secagem v_s (em $\text{gcm}^{-2}\text{min}$) calculada de acordo com a equação (9).

$$v_s = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (9)$$

onde, A = área externa do corpo (cm^2)

dm/dt = perda de massa / tempo (gmin^{-1})

O transiente observado no início do monitoramento deve-se a diferença de temperatura entre a amostra de alumina que estava armazenada em temperatura ambiente, e a estufa mantida a 50 °C. Nesse período a velocidade de secagem aumenta devido ao aumento da pressão do vapor do líquido contido no gel em decorrência do aumento da temperatura. A curva de velocidade de secagem v_s em função do tempo passa por um máximo em 60 min, indicando o fim do regime transiente. Aproximadamente 80 min após o início do processo de secagem a temperatura da amostra cai para 48 °C, evidenciando a absorção do calor latente de evaporação do líquido. Este início da queda na temperatura da amostra coincide com a máxima velocidade de secagem v_s . A temperatura do líquido em evaporação é chamada de temperatura de bulbo úmido, que é função da velocidade de evaporação. Com o decréscimo de v_s a temperatura da amostra tende a se igualar à da estufa.

Como consequência dessas variações de temperatura não se observa um período de velocidade constante de perda de massa durante a secagem do gel. Por outro lado, mesmo após atingir o equilíbrio térmico ($t > 125$ min) a taxa de evaporação diminui continuamente. Este comportamento não é esperado para a evaporação a partir da superfície contínua de uma camada líquida, onde a evaporação ocorre à taxa constante sempre que a diferença entre a pressão de vapor do líquido (P_v) e a sua pressão parcial na atmosfera é mantida fixa. Como a umidade relativa no interior da câmara foi mantida constante durante o experimento, a diminuição de v_s observada no estágio avançado de secagem deve resultar da diminuição de P_v . No caso de materiais porosos nanoestruturados, P_v diminui com o aparecimento de meniscos na superfície de evaporação dos poros. Esta redução na pressão de vapor do líquido contido em sistemas capilares é prevista pela equação de Kelvin (Equação 1).

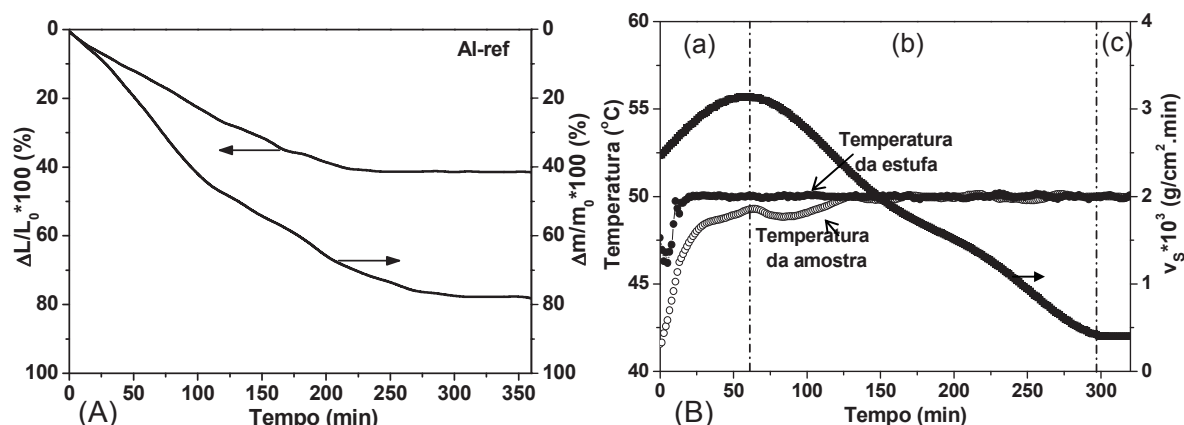


Figura 33 - Evolução com o tempo da perda de massa e retração linear do gel (A) e taxa de secagem e temperatura da estufa e da amostra (B).

As aluminas secas a diferentes temperaturas foram calcinadas a 600 °C e a influência da temperatura de secagem foi analisada na estrutura final das amostras. A variação na estruturas de poros é mostrada na Figura 34 e na Tabela 7. O volume e diâmetro dos mesoporos são maiores para a amostra seca a 50 °C. Por outro lado, o diâmetro dos macroporos diminui com o aumento da temperatura de secagem. Isso pode estar relacionado com a retração e a velocidade de secagem do material. Na amostra seca a 60 °C ocorreu maior retração, esse fato pode ser responsável pela diminuição no diâmetro e volume de poros.

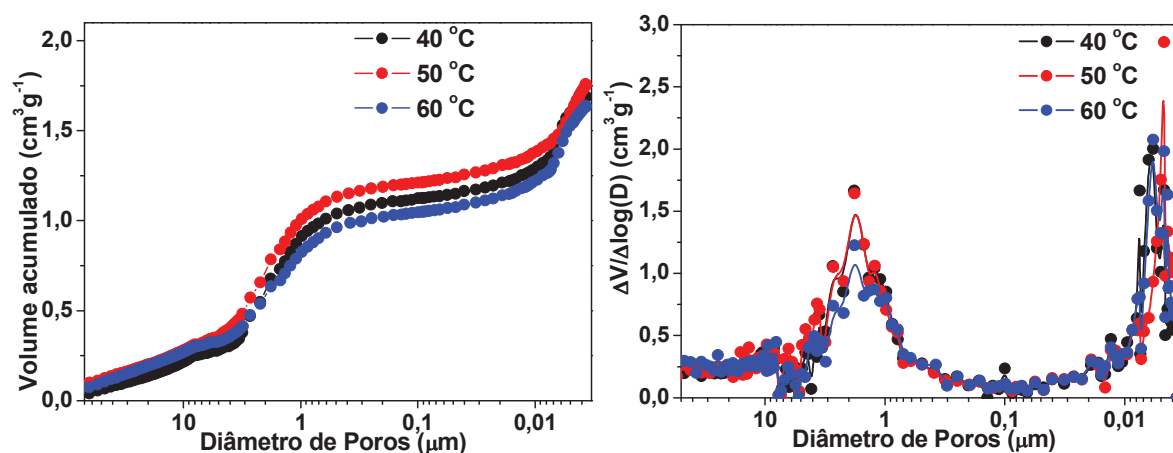


Figura 34 - Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina secas a diferentes temperaturas.

Tabela 7 - Diâmetro médio e volume das diferentes famílias de poros e porosidade das amostras de aluminas secas a diferentes temperaturas.

Amostra	$D_{\text{macro}} (\mu\text{m})^a$	$D_{\text{meso}} (\text{nm})^b$	$V_{\text{meso}}^a (\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{macro}}^a (\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{macro}}/V_{\text{meso}}$	Porosidade ^c (%)
Al-40	1,9	7,2	0,61	0,85	1,55	82,5
Al-50	1,8	7,8	0,67	1,01	1,38	89,7
Al-60	1,4	6,7	0,65	0,73	1,33	88,9

Determinado por ^aporosimetria de mercúrio, ^bdistribuição BJH isoterma de dessorção de N_2 , ^cpicnometria de fluido seco.

Para as amostras mantidas a 40 °C o período de tempo foi insuficiente para evaporação e isso fez com que a eliminação dos voláteis ocorresse durante o tratamento seguinte podendo romper as paredes dos poros do material e levar ao colapso da estrutura [36]. Essa amostra apresentou macroporos maiores, porém porosidade menor. Quando as amostras foram secas a 50 °C, o processo foi suficiente rápido para impedir o colapso da estrutura, mas não foi capaz de evitar a propagação de fraturas devido aos efeitos da pressão capilar. Apesar de todas as amostras apresentarem retração e o desenvolvimento de fraturas durante a secagem, esse efeito foi menos pronunciado quando a amostra foi seca a 50 °C, visto que nessas condições se observa maior porosidade e volume de poros.

As emulsões foram analisadas em um microscópico ótico antes da gelatinização e o resultado pode ser visto na Figura 35, gotas de DHN em meio ao sol de alumínio. A maioria das gotas tem entre 5 e 25 μm , porém os macroporos, após a calcinação, tem diâmetro bem menores que as gotas em torno de 2 μm . A diferença de tamanho entre as gotas e a estrutura final deve ser causada pela grande retração do material durante a etapa de secagem e calcinação. Durante a secagem o material retraiu cerca de 40 %, após a calcinação foi possível observar visualmente que ocorreu uma grande retração e formação de fraturas no material.

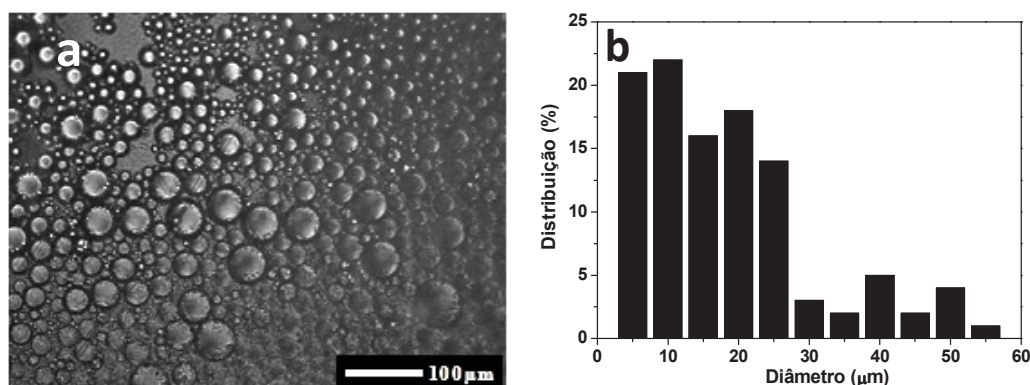


Figura 35 - Micrografia da emulsão antes da gelatinização (a), distribuição de tamanho das gotas de DHN.

3.7 Efeito da quantidade de água

Para tentar diminuir a grande retração que a alumina sofre durante a etapa de secagem foram sintetizadas amostras com menor quantidade de água. A amostra Al-32 tem a mesma proporção molar de água das amostras apresentadas nos outros estudos anteriores ($1 \text{ Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3 : 0,015 \text{ tensoativo} : 0,1 \text{ 1-pentanol} : 1,5 \text{ HNO}_3 : 32 \text{ H}_2\text{O}$ e 60 % de DHN, sem envelhecimento, seca a 50°C e calcinada a 600°C). Foi sintetizada uma amostra com proporção molar de água de 22 (Al-22). A secagem da amostra Al-22 foi acompanhada na câmara de secagem a 50°C (Figura 36). A retração dessa amostra foi menor (cerca de 32%) quando comparada com as amostras com maior quantidade de água. Porém apesar dessa amostra apresentar menor retração, ainda ocorre a formação de fraturas.

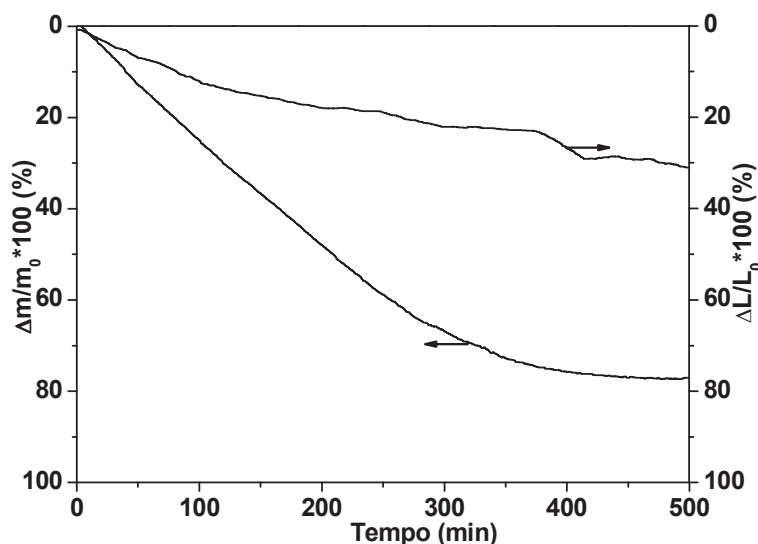


Figura 36 - Perda de massa e retração linear em função do tempo da amostra Al-22.

Na Figura 37 são apresentados o volume acumulado e distribuição do diâmetro de poros de amostras com diferentes teores de água. Com a diminuição da proporção molar de água ocorre grande diminuição do volume de poros. O diâmetro dos macroporos aumenta e a distribuição do diâmetro dos mesoporos se torna mais larga. Neste sistema a água não é apenas solvente, também é reagente durante a hidrólise do alcóxido de alumínio. Além disso a quantidade de água pode influenciar a formação e estabilidade das micelas e das gotas de óleo.

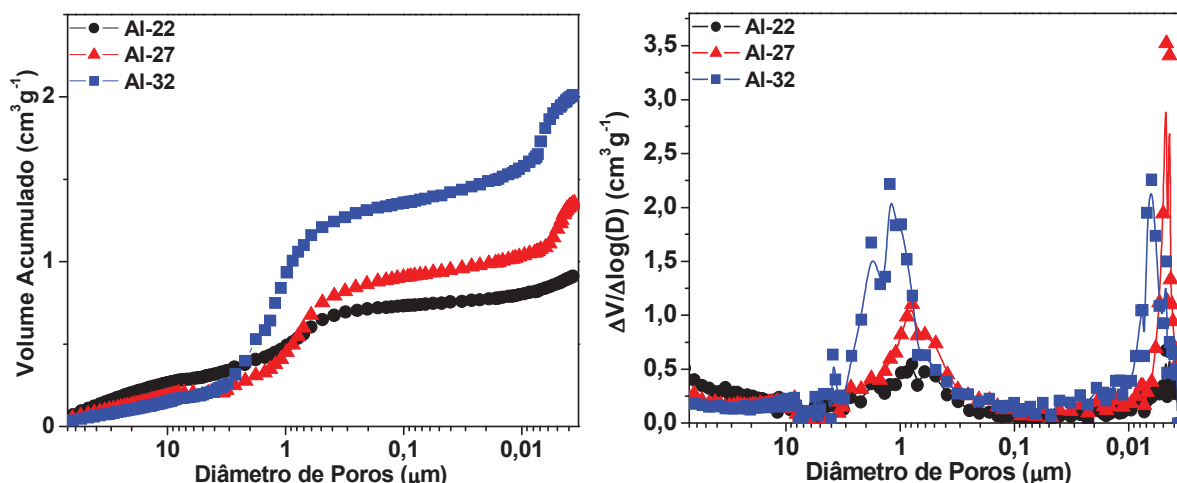


Figura 37 - Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina com diferentes quantidades de água.

3.8 Efeito da temperatura de calcinação

Durante a calcinação, dependendo da natureza do gel e das condições da calcinação, qualquer uma das seguintes reações podem ocorrer: (1) dessorção de solvente absorvido das paredes dos poros, (2) desidratação (3) formação de microporos, (4) colapso de microporos e (5) densificação [69]. As aluminas com a composição 1 $\text{Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$: 0,015 tensoativo : 0,1 1-pentanol : 1,5 HNO_3 : 32 H_2O e 60 % de DHN, sem envelhecimento e secas a 50 °C foram calcinadas a diferentes temperaturas e foi analisada a influencia deste processo na estrutura do material.

A Figura 38 mostra as curvas termogravimétrica e termodiferencial da amostra de alumina parcialmente seca a 50 °C. A perda de massa abaixo de 130 °C corresponde a eliminação de água e isopropanol (liberado na hidrólise e condensação do isopropóxido de alumínio). Em torno de 200 °C há uma grande perda de massa, aproximadamente 50 % da massa total da amostra correspondente à evaporação do DHN, cujo ponto de ebulição é de 190 °C. Em torno de 300 °C há uma pequena perda de massa atribuída a decomposição do tensoativo Pluronic P123[®]. As regiões de perda de massa acima de 300 °C são devido a eliminação de água e isopropanol formados em condensação secundárias do hidróxido de alumínio e/ou do isopropóxido de alumínio [5]. Acima de 900 °C há uma pequena perda de massa que pode ser devido a transição de fase e perda de água de desidroxilação dos oxohidróxidos de alumina.

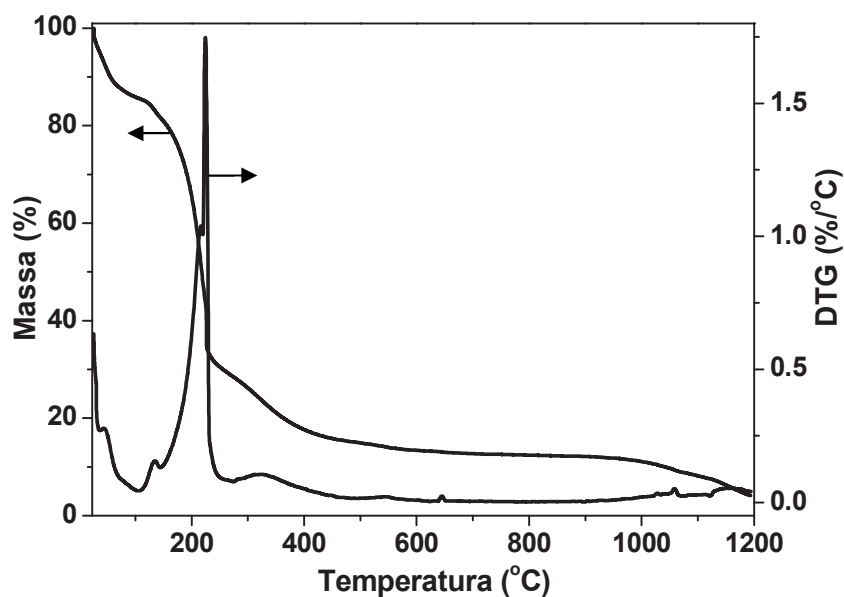


Figura 38 - Curva termogravimétrica e termodiferencial da amostra de alumina parcialmente seca a 50 °C.

A partir dos resultados da análise térmica foi definida a programação de temperatura utilizada na calcinação das amostras (aquecimento (5 °C/min) até 190 °C e mantido nesta temperatura por 2 h, aquecimento de 190 até 600 °C (1 °C/min) e mantido por 2 h). As amostras foram aquecidas lentamente (taxa de 1 °C/min), para evitar o colapso da estrutura durante a eliminação do DHN e do tensoativo.

Na Figura 39 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras calcinadas a diferentes temperaturas. A amostra calcinada a 500 °C não apresentou picos de difração, indicando que a estrutura é amorfa [3]. Quando a amostra é calcinada a 600 °C há a formação da estrutura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de baixa cristalinidade, com o aumento da temperatura há um aumento no grau de cristalinidade. Nas amostras tratadas até 1000 °C a fase cristalina presente é a γ -alumina e em 1100 °C a fase predominante é a α -alumina [12].

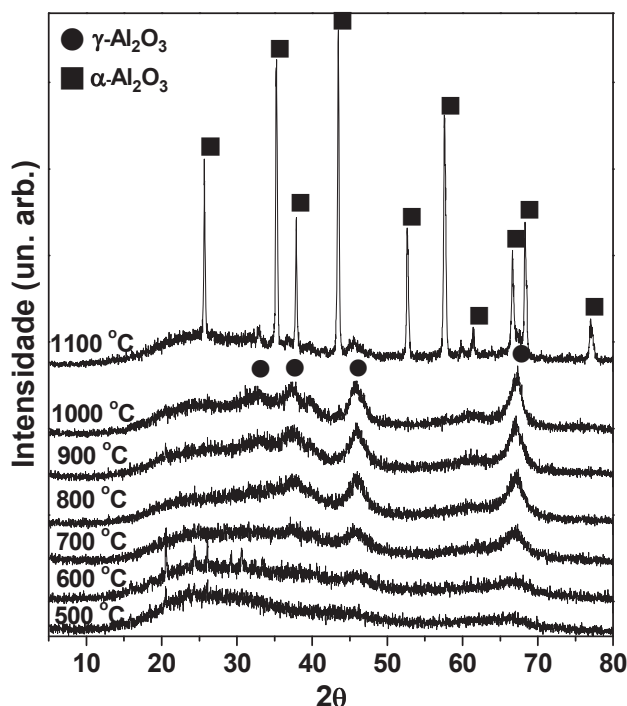


Figura 39 - Difratomogramas de raios X das aluminas calcinadas em diferentes temperaturas.

A influência da temperatura de calcinação na distribuição de tamanho e volume de poros das amostras de alumina é ilustrada na Figura 40. As aluminas sintetizadas nesse trabalho possuem uma elevada estabilidade térmica, em relação a estrutura porosa. Nas amostras tratadas até 1000 °C há duas famílias de poros com distribuição estreita de tamanho, uma família de macroporos e uma família de mesoporos. Na amostra tratada a 1100 °C é mantida a mesma distribuição de tamanho da família de macroporos, porém é formada uma família de mesoporos com diâmetro maior ($\cong 0,05 \mu\text{m}$).

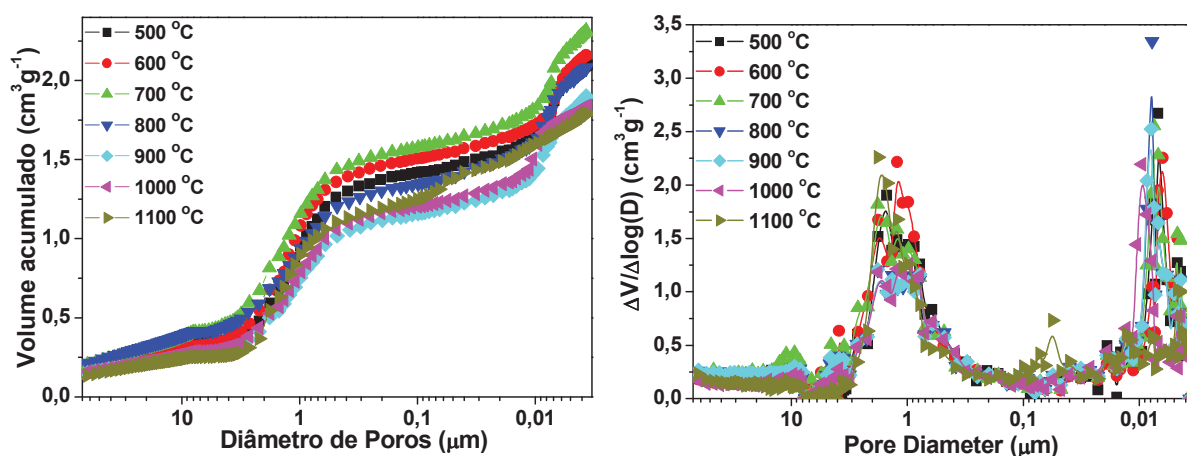


Figura 40. Distribuição volumétrica diferencial e cumulativa de diâmetro de poros das amostras de alumina calcinadas a diferentes temperaturas.

Na Tabela 8 são apresentadas algumas propriedades da estrutura porosa das aluminas, como diâmetro médio e volume de poros, área superficial específica, densidade aparente e porosidade. A estrutura macroporosa não apresenta grandes mudanças com a alteração da temperatura do tratamento térmico, o diâmetro dos macroporos permanece entre 1,2 e 1,5 μm em todas as amostras. Por outro lado o diâmetro e volume dos mesoporos são significativamente alterados com o aumento da temperatura, indicando uma reorganização da estrutura mesoporosa durante o tratamento térmico. Isso pode estar associado às mudanças que ocorrem na cristalinidade das paredes do material [70]. Quando a amostra é tratada a 1100 °C ocorre a redução da quantidade total de mesoporos e um engrossamento da estrutura formando uma nova família em torno de 50 nm (Figura 41b). Todas as amostras apresentam elevada porosidade e pequenos valores de densidade aparente.

Tabela 8 - Diâmetro médio e volume das famílias de poros de amostras de aluminas calcinadas a diferentes temperaturas.

Amostra	D_{macro}^a (μm)	D_{meso}^b (nm)	V_{meso}^a (cm^3/g)	V_{macro}^a (cm^3/g)	A_{BET}^b (m^2g^{-1})	Densidade aparente ^c (gcm^{-3})	Porosidade ^c (%)
Al-500	1,3	7,8	0,66	1,05	372,1	0,51	80,1
Al-600	1,5	8,3	0,84	1,16	434,8	0,53	90,7
Al-700	1,3	8,4	0,74	1,14	346,3	0,43	89,2
Al-800	1,2	8,4	0,72	0,91	359,8	0,48	86,2
Al-900	1,3	6,4	0,74	0,86	166,9	0,59	85,8
Al-1000	1,2	8,0	0,62	0,91	141,2	0,62	88,6
Al-1100	1,4	50,0	0,51	0,97	21,5	0,74	86,3

Determinado por ^aporosimetria de mercúrio, ^bisotermas de adsorção/dessorção de N_2 , ^cpicnometria de fluido seco.

O formato das histereses obtidas a partir de análises por adsorção/dessorção de nitrogênio são apresentadas na Figura 41a. A amostra tratada a 300 °C apresenta um laço quase horizontal que é característico do tipo H3, poros de formatos piramidais ou cônicos. Nas amostras tratadas a 500 e 700 °C há uma mistura do tipo H1 e H3 indicando a coexistência de poros alongados (cilíndricos) e cônicos/piramidais. A componente H3 diminui com o tratamento a 900 e 1000 °C e desaparece após calcinação a 1100 °C. Isto indica que a geometria cilíndrica torna-se mais acentuada a medida que a temperatura aumenta de 800 °C para 1100°C.

Os efeitos dessas mudanças na forma dos poros também se manifestam nas curvas de distribuição de tamanho de poros (Figura 41b). Os picos relativamente

estreitos centrado em $\cong 8$ a 10 nm com uma extensa calda entre 15 e 50 nm é um sinal característico da coexistência de poros cilíndricos e em fendas. A tendência de desaparecimento da calda com o aumento da temperatura de 800 °C para 1100 °C evidencia a diminuição da quantidade de poros em fenda.

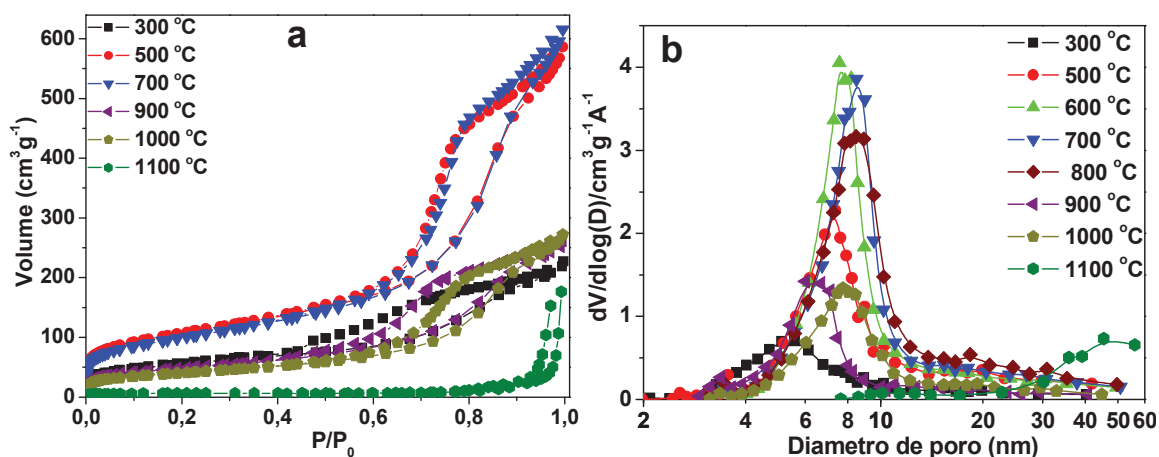


Figura 41 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (a) e distribuição de tamanho de poros BJH (b) para as amostras calcinadas a diferentes temperaturas.

As amostras tratadas até 800 °C apresentam elevada área superficial (Figura 42), após 800 °C há uma diminuição na área superficial. Isso pode estar associado a diminuição do volume total de poros e ao desaparecimento progressivo dos poros em forma de fenda. O valor de área superficial diminui drasticamente na amostra tratada a 1100 °C, provavelmente devido a sinterização dos mesoporos e ao pequeno volume da nova família de mesoporos com 50nm.

O volume de mesoporos não sofre grandes alterações até 900°C, após essa temperatura diminui, isso é devido as mudanças que começam a ocorrer na cristalinidade do material. Como mostrado por difratometria de raios X, a cristalinidade da γ -alumina aumenta na amostra tratada a 1000°C e após essa temperatura ocorre transição de fase formando α -alumina. Com a transição de fase da alumina as propriedades mais afetadas são o volume de poros, a área superficial e o diâmetro de mesoporos. O volume de macroporos sofre um pequeno aumento após ser tratado a temperaturas maiores que 1000 °C e o diâmetro dos macroporos não é alterado significativamente.

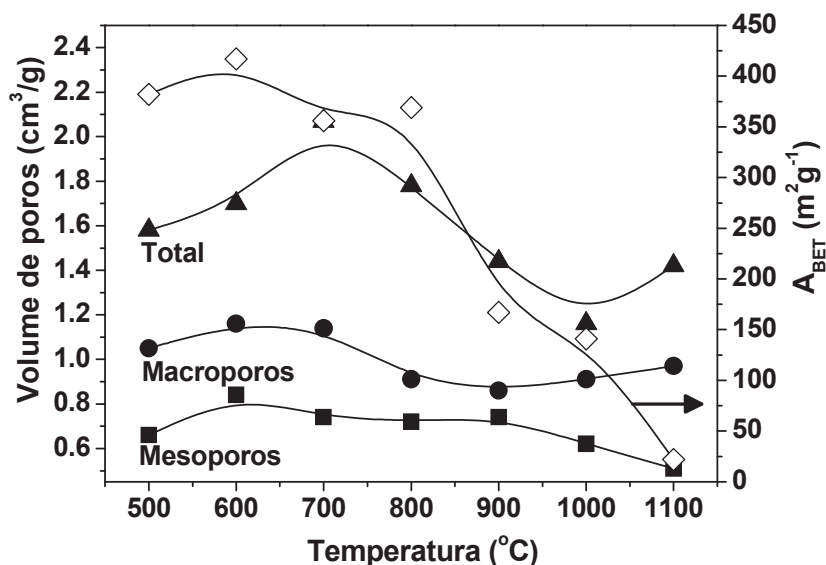


Figura 42 - Variação do volume de poros e área superficial específica das aluminas tratadas em diferentes temperaturas.

Em elevadas temperaturas ocorre a transformação das aluminas de transição e a formação da fase mais estável que é a α -alumina. Devido a sinterização e mudança de estrutura ocorre a redução da área superficial específica, como consequência a α -alumina geralmente apresenta baixas áreas superficiais específicas e tem baixa porosidade. Martin-Ruiz e colaboradores [61] sintetizaram α -alumina com macroporos, porém essas amostras apresentam pequeno volume de macroporos ($0,2 - 0,54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e área superficial específica entre $6 - 12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Comparando com os relatos na literatura a α -alumina obtida nesse trabalho apresentou elevado volume de macroporos ($0,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e maior área superficial específica ($21,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)

A microestrutura da amostra de referência (sem DHN, cotensoativo e tensoativo), de uma amostra seca a 100°C e das amostras calcinadas em diferentes temperaturas podem ser avaliadas a partir das micrografias eletrônica de varredura apresentadas na Figura 43. Na amostra de referência não há indícios da presença de macroporos, já na amostra com DHN e tensoativo seca a 100°C e nas tratadas termicamente pode se observar a presença de macroporos de seção circular, confirmando os resultados de porosimetria em que os macroporos resistem ao tratamento térmico. Na amostra tratada a 1100°C é possível observar a presença de fraturas nas paredes dos poros, isso pode ser resultado das mudanças

na cristalinidade das paredes. Nas outras amostras não há mudanças significativas na microestrutura dos macroporos, com a alteração da temperatura de calcinação.

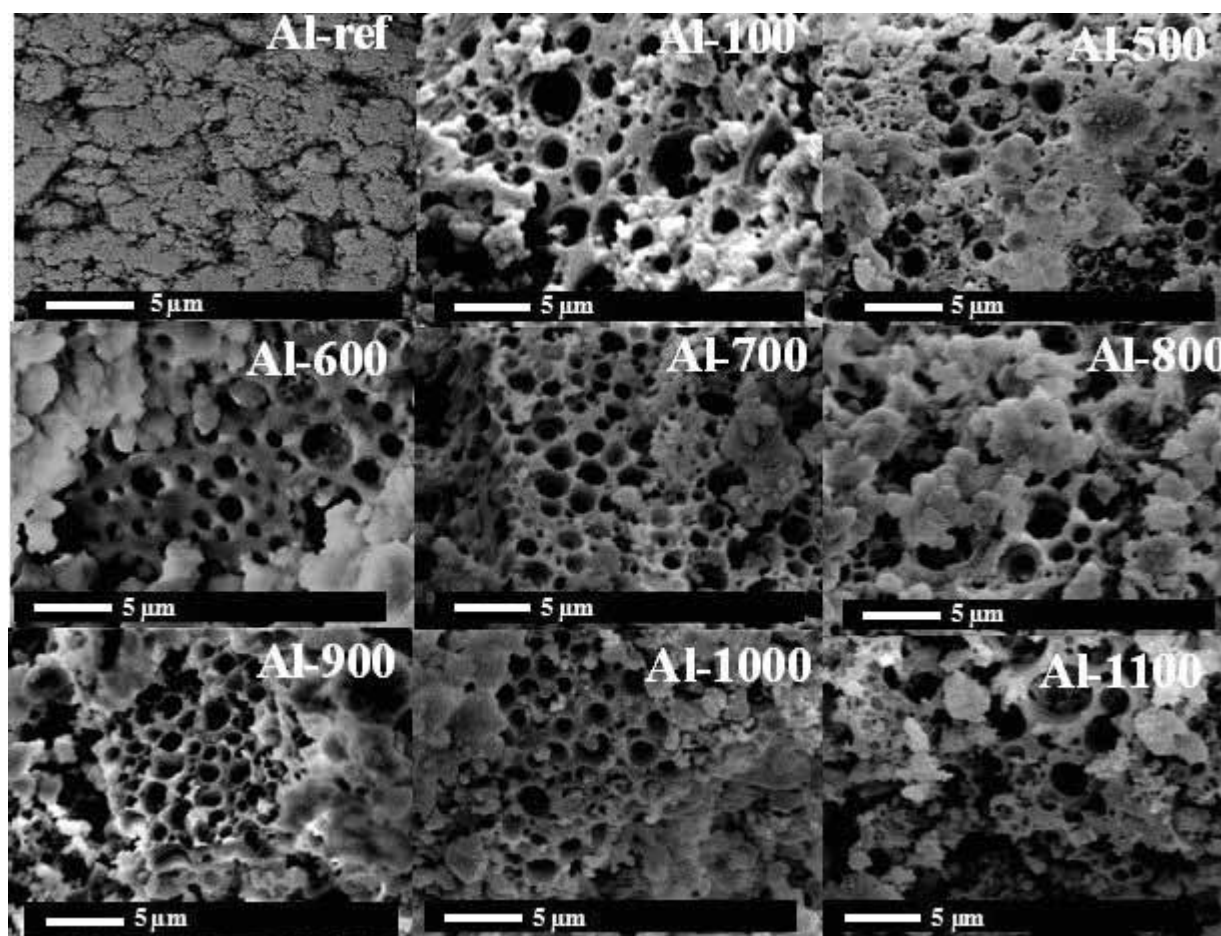
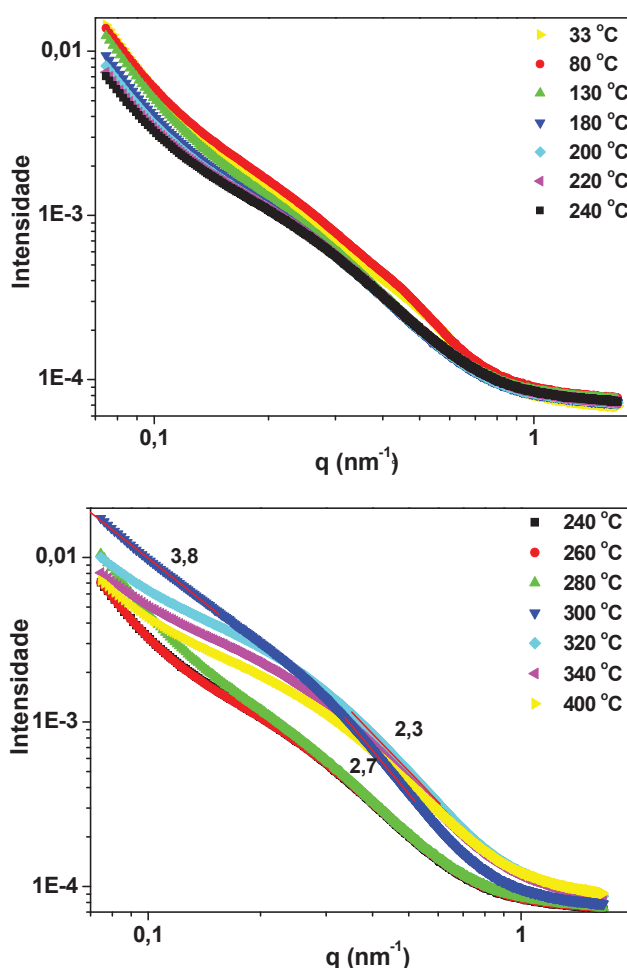


Figura 43 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de alumina seca a 100 °C e de amostras de aluminas calcinadas a diferentes temperaturas.

Na literatura são encontrados poucos trabalhos investigando a estabilidade térmica em aluminas com meso e macroporos. Tokume e colaboradores [12] sintetizaram aluminas meso e macroporosas utilizando outra rota sintética baseada em separação de fase. As amostras apresentaram estabilidade térmica menor do que as sintetizadas neste trabalho, além disso a área superficial e os mesoporos sofrem grandes alterações com o tratamento térmico. As amostras tratadas a 1000 °C apresentaram área superficial específica de $63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, além de uma grande variação no diâmetro dos mesoporos, nas amostras tratadas a 700 °C o diâmetro de mesoporos é 4 nm, nas amostras tratadas a 1000 °C o diâmetro é 12 nm. Comparando com alguns trabalhos da literatura as amostras apresentadas neste trabalho apresentam elevada estabilidade térmica.

Informações complementares sobre a evolução da nanoestrutura durante o processo de calcinação foram obtidas por SAXS. A emulsão com composição 1 $\text{Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$: 0,015 tensoativo : 0,1 1-pentanol : 1,5 HNO_3 : 32 H_2O , 60 % de DHN e sem envelhecimento foi depositada em folha de mica, seca à 50 °C e aquecida até 800 °C em um forno acoplado a linha de SAXS, foram realizadas medidas *in situ* durante o aquecimento. As curvas de SAXS medidas durante o aquecimento são mostradas na Figura 44, onde nota-se uma mudança acentuada nas curvas com o aumento da temperatura entre 280 e 340 °C, ou seja na região de eliminação do tensoativo. Abaixo e acima desta região de temperatura as curvas são praticamente invariantes. Isto demonstra que a nanoestrutura na região de tamanho avaliada por SAXS não é afetada pela evaporação do óleo, água e álcool que ocorre abaixo de 250 °C.



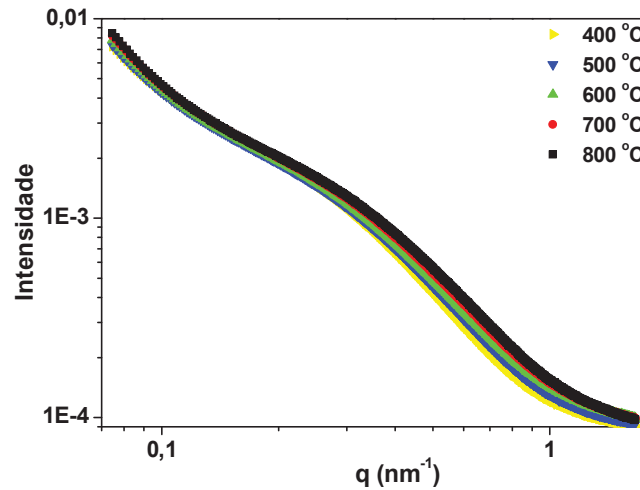


Figura 44 - Evolução das curvas de SAXS com a temperatura do tratamento térmico.

Considerando o fato do tensoativo induzir a formação de estruturas lamelares (Figura 25) é plausível supor a existência de partículas na forma de plaquetas. Para encontrar um modelo geométrico de partícula que seja consistente ao espalhamento das amostras foram aplicados as aproximações de Guinier para esferas, cilindros e plaquetas [71]. O modelo que melhor se ajustou aos dados foi a aproximação de Guinier para plaquetas:

$$I \approx \frac{1}{q^2 r^2} \cdot e^{-\left(\frac{q^2 h^2}{3}\right)} \quad (10)$$

$$\ln I q^2 \approx \ln \frac{1}{r^2} - \frac{q^2 h^2}{3} \quad (11)$$

Onde r é o raio e h é a espessura da plaqueta.

Em um gráfico de $\ln(Iq^2)$ vs q^2 a presença de uma região linear em um intervalo de q é uma evidência do espalhamento por plaquetas planas [71]. Na Figura 45 podemos observar que na temperatura de 100 °C a região linear é bastante limitada e aumenta em 300 °C. A partir da equação 11 foi calculada a espessura dessas plaquetas que é de 1,4 e 2,4 nm a 100 e 300 °C respectivamente. Com o aumento da temperatura esse arranjo não é mantido a inclinação da reta se torna praticamente infinita. Isso indica que a espessura ficou muito maior que o raio, provavelmente ocorreu a sinterização dessa estrutura e as plaquetas se juntaram.

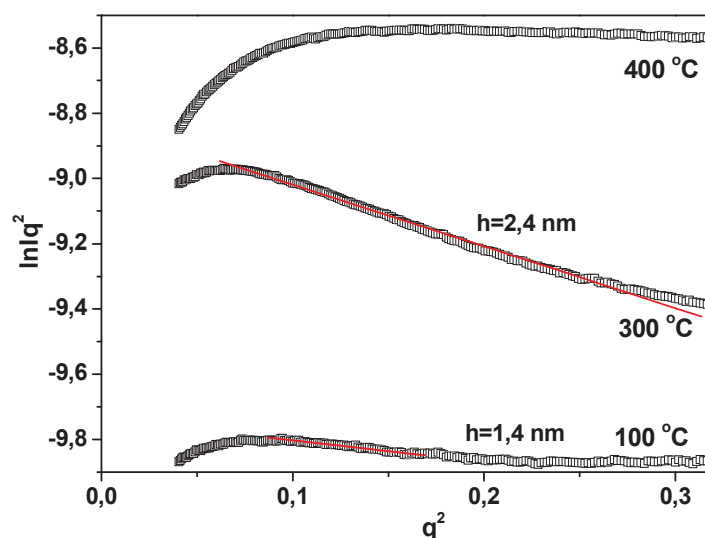


Figura 45 - Aproximação de Guinier para um sistema de plaquetas.

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão afim de caracterizar a morfologia da nanoestrutura formada. Nas micrografias da amostra tratada a 300 °C são observadas algumas estruturas piramidais com degraus formadas pelo empilhamento face-face de planos. Pode-se esperar que os poros resultantes do empilhamento dessas partículas terão a forma de fendas piramidais. A presença desses poros piramidais está de acordo com os resultados obtidos por adsorção/dessorção de nitrogênio onde os laços da histerese apresentam uma componente do tipo H3 que é característica desse formato de poros. Essas amostras têm uma distribuição de tamanho de poros larga, isso pode ser devido ao fato dos poros piramidais apresentarem diferentes distâncias entre as faces ao longo do comprimento como indicado na Figura 46. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico acima de 800 °C há diminuição da quantidade de dos poros piramidais, provavelmente pela coalescência das partículas.

O tratamento térmico de aluminas envolve uma série de etapas como: a desidratação, alterações na composição da fase, mudanças na forma de cristal, e outros. Essa estrutura de plaquetas presente na amostra tratada a 300 °C pode ser resultado da formação de outra fase de alumina, como boehmita que apresenta estrutura lamelar [63].

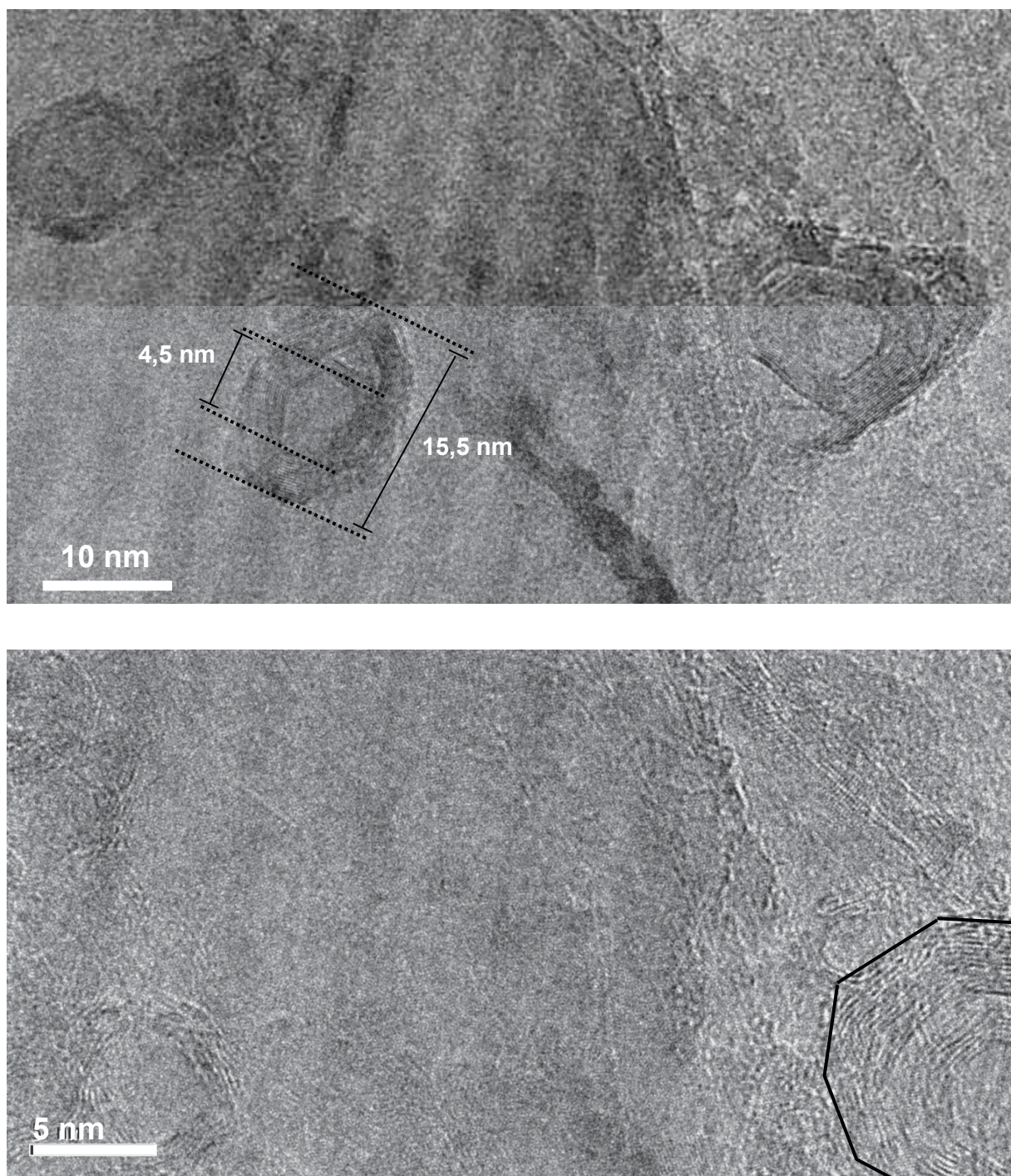


Figura 46 - Microscopia eletrônica de transmissão da amostra tratada a 300 °C.

Baseado nos resultados obtidos por SAXS, pela microscopia eletrônica de transmissão e pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 um modelo foi proposto para ilustrar as mudanças que ocorrem na estrutura dos mesoporos com o aumento da temperatura de calcinação. Até 400 °C nota-se a coexistência de poros na forma de cilindros e de fendas. Esses poros em fendas são formados por um empilhamento de plaquetas com faces não paralelas. Com o aumento da

temperatura o paralelismo entre as faces das plaquetas aumenta favorecendo a coalescência, a quantidade de poros na forma de fendas diminui, já os poros na forma de cilindros são mantidos. As formas observadas na microscopia da Figura 46 sugerem que os poros cilíndricos podem resultar do empilhamento aresta de plaquetas. Os mesoporos em forma de cilindros e fendas formam as paredes dos macroporos de seção circular. Essas diferentes estruturas e suas hierarquias são ilustradas na Figura 47.

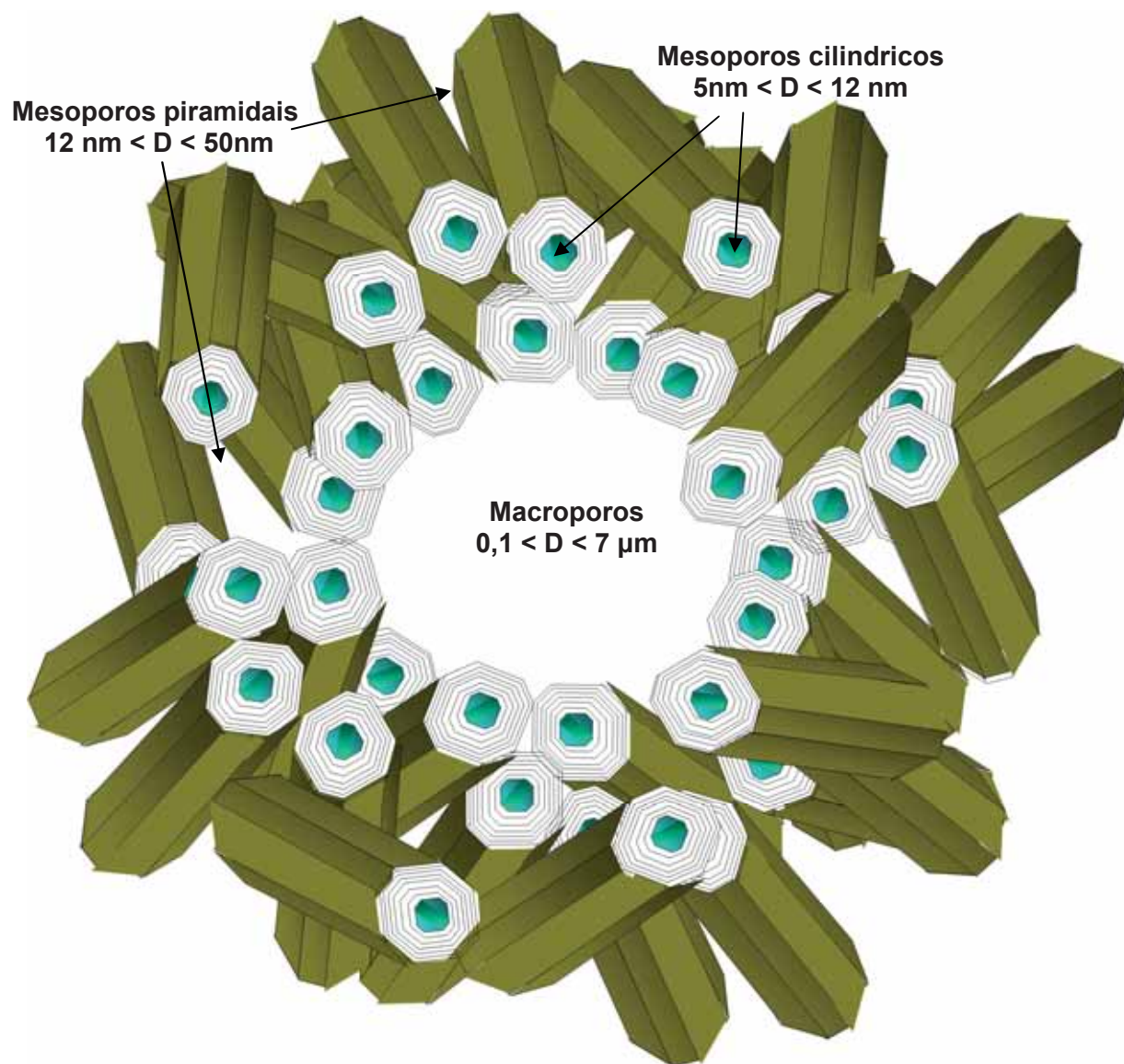


Figura 47 - Esquema da porosidade hierárquica das aluminas.

4. Conclusões

Aluminas com estrutura hierárquica de poros foram obtidas por um procedimento de síntese de etapa única, baseado no uso de micelas de tensoativos e de emulsões como direcionadores da estrutura de poros. Os materiais obtidos apresentam estrutura bem definida de meso e macroporos. Além disso, apresentaram elevada área superficial específica (até $437 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), volume de poros (até $2,74 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) e porosidade (até 90%). Esses valores são superiores à alguns trabalhos da literatura.

Alterando a quantidade de tensoativo na síntese, a área superficial específica, o volume e diâmetro dos mesoporos podem ser ajustados, sem grandes alterações na estrutura macroporosa. A adição de um cotensoativo altera a estrutura dos meso ou macroporos dependendo do álcool utilizado. A incorporação do cotensoativo nos moldes é influenciada principalmente pela hidrofobicidade e pelo tamanho da cadeia do álcool.

O tempo de envelhecimento não afeta a estrutura das aluminas, permitindo assim a síntese em um único dia. Porém são obtidas estruturas frágeis, que sofre grande retração na etapa de secagem favorecendo o desenvolvimento de fraturas. Esse efeito foi menos pronunciado quando a amostra foi submetida a secagem em 50°C , visto que nessa condição a alumina tem maior porosidade, área superficial e volume de poros. A redução da quantidade de água na síntese diminui a retração do material durante a secagem, porém há grande diminuição no volume dos poros.

As aluminas apresentam elevada estabilidade térmica em relação a estrutura porosa. A distribuição de tamanho de poros foi mantida após a calcinação de 500°C até 1000°C . A mudança na cristalinidade da amostra promoveu algumas alterações na estrutura mesoporosa. Acima dessa temperatura, em 1100°C ocorre a sinterização dos mesoporos devido a transição de fase de γ -alumina para α -alumina, os macroporos permanecem com estreita distribuição de tamanho.

Os mesoporos apresentam uma mistura de geometria cilíndrica e piramidal. Quando as amostras são tratadas a 300°C possuem maior quantidade de mesoporos piramidais que são formados pelo empilhamento de plaquetas de faces não paralelas. Com o aumento da temperatura de calcinação as plaquetas se tornam paralelas favorecendo a coalescências e a quantidade desses poros diminui, porém os poros com formatos cilíndricos permanecem e se tornam predominantes.

A estrutura hierárquica de poros associada a possibilidade de controlar características estruturais da alumina, como volume e diâmetro de poros, área superficial e porosidade e a elevada estabilidade térmica tornam esses materiais potenciais para diversas aplicações, como adsorventes, catalisadores e suporte de catalisadores.

Referências

- 1 STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p.1771-1789, 2006.
- 2 COLOMBO, P. In praise of pores. **Science**, v. 322, n. 5900, p. 381-382, 2008.
- 3 LEE, S.; PARK, H.; YI, G.; YANG, S. Hierarchically ordered structures by converging holographic lithography and surfactant templating. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 14, p. 4117-4119, 2010.
- 4 DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, p. 813-821, 2002.
- 5 MARTINS, L.; ROSA, M. A. 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.
- 6 ROSA, M. A. 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 Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4786-4789, 2008.
- 7 TOKUDOME, Y.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; FUJITA, K.; AKAMATSU, H. Structural characterization of hierarchically porous alumina aerogel and xerogel monoliths. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 338, p. 506-513, 2009.
- 8 MAO, X.; SHIMAI, S.; WANG, S. Gelcasting of alumina foams consolidated by epoxy resin. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 217-222, 2008.
- 9 DRISKO, G. L.; ZELCER, A.; LUCA, V.; CARUSO, R. A.; SOLER-ILLIA, G. One-pot synthesis of hierarchically structured ceramic monoliths with adjustable porosity. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 15, p. 4379-4385, 2010.
- 10 DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of sol-gel science and technology. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 43, n. 2, p. 181-192, 2008.
- 11 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- 12 TOKUDOME, Y.; FUJITA, K.; NAKANISHI, K.; MIURA, K.; HIRAO, K. Synthesis of monolithic Al_2O_3 with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 14, p. 3393-3398, 2007.
- 13 BRUN, N.; UNGUREANU, S.; DELEUZE, H.; BACKOV, R. Hybrid foams, colloids and beyond: from design to applications. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 771-788, 2011.

- 14 PENG, H. X.; FAN, Z.; EVANS, J. R. G.; BUSFIELD, J. J. C. Microstructure of ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 807-813, 2000.
- 15 COLOMBO, P. Ceramic foams: fabrication, properties and applications. **Key Engineering Materials**, v. 206, p. 1913-1918, 2002.
- 16 BACKOV, R. Combining soft matter and soft chemistry: integrative chemistry towards designing novel and complex multiscale architectures. **Soft Matter**, v. 2, p. 452-464, 2006.
- 17 ZHANG, Y.; LIANG, H.; ZHAO, C. Y.; LIU, Y. Macroporous alumina monoliths prepared by filling polymer foams with alumina hydrosols. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 931-938, 2009.
- 18 FAURE, R.; ROSSIGNOL, F.; CHARTIER, T.; BONHOMME, C.; MAÎTER, A.; ETCHEGOYEN, G.; GALLO, P. D.; GARY, D. Alumina foam catalyst supports for industrial steam reforming processes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 303-312, 2011.
- 19 ZHAO, B.; COLLINSON, M. M. Well-defined hierarchical templates for multimodal porous material fabrication. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 14, p. 4312-4319, 2010.
- 20 MORRIS, S. M.; FULVIO, P. F.; JARONIEC, M. Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 45, p. 15210-15216, 2008.
- 21 TULLIANI, J.; BARTULI, C.; BEMPORAD, E.; NAGLIERI, V.; SEBASTIANI, M. Preparation and mechanical characterization of dense and porous zirconia produced by gel casting with gelatin as a gelling agent. **Ceramics International**, v. 35, p. 2481-2491, 2009.
- 22 PRABHAKARAN, K.; GOKHALE, N. M.; SHARMA, S. C.; LAL, R. A novel process for low-density alumina foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2600-2603, 2005.
- 23 SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfície**. São Paulo: Edgar Blücher, 1975. 185 p.
- 24 ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: John Wiley & Sons, 1979. 866 p.
- 25 LIVAGE, J.; BETEILLE, F.; ROUX, C.; CHATRY, M.; DAVIDSON, P. Sol-gel synthesis of oxide materials. **Acta Materialia**, v. 43, p. 743-750, 1998.
- 26 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.
- 27 KOBAYASHI, Y.; ISHIZAKA, T.; KUROKAWA, Y. Preparation of alumina films by the sol-gel method. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 2, p. 263-283, 2005.

- 28 HENCH, L. L.; WILSON, M. J. R. Processing of gel-silica monoliths for optics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, p. 234-243, 1990.
- 29 SCHERER, G. W. Aging and drying of gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 77-92, 1988.
- 30 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.
- 31 KHALEEL, A.; AL-MANSOURI, S. Meso-macroporous γ -alumina by template-free sol-gel synthesis: the effect of the solvent and acid catalyst on the microstructure and textural properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 369, p. 272-280, 2010.
- 32 SCHERER, G. W. Theory of drying. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 3-14, 1990.
- 33 FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios de operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 670 p.
- 34 SANTOS, E. P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Formation of zirconia foams using the thermostimulated sol-gel transition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, p. 143-150, 2002.
- 35 ISMAIL, A. A.; IBRAHIM, I. A. Impact of supercritical drying and heat treatment on physical properties of titania/silica aerogel monolithic and its applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 346, p. 200-205, 2008.
- 36 PRADHAN, M.; BHARGAVA, P. Defect and microstructural evolution during drying of soapnut-based alumina foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 3049-3057, 2008.
- 37 ISRAELACHVILI, J. The science and applications of emulsion - an overview. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 91, p. 1-8, 1994.
- 38 TADROS, T. F. **Applied surfactants: principles and applications**. Weinheim: Wiley-VHC, 2005. 634 p.
- 39 SJÖBLOM, J. **Emulsions and emulsion stability**. 2nd ed. New York: Taylor & Francis, 2006. 668 p.
- 40 TOMŠIČ, M.; BESTER-ROGAC, M.; JAMNIK, A.; KUNZ, K.; TOURAUD, D.; BERGMANN, A.; GLATTER, O. Ternary systems of nonionic surfactant Brij 35, water and various simple alcohols: structural investigations by small-angle X-ray scattering and dynamic light scattering. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, p. 194-211, 2006.

- 41 MYERS, D. **Surfactant science and technology**. 3rd ed. New Jersey: Wiley, 2006. 380 p.
- 42 GELBART, W. M.; BEN-SHAUL, A.; ROUX, D. **Micelles, membranes, microemulsions, and monolayers**. New York: Springer, 1994. 608 p.
- 43 ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1989. 431 p.
- 44 PORTER, M. R. **Handbook of surfactants**. 2nd ed. London: Academic & Professional, 1994. 324 p.
- 45 RIESS, G. Micellization of block copolymers. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1107-1170, 2003.
- 46 ALEXANDRIDIS, P.; HATTON, T. A. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly (ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 96, p. 1-46, 1995.
- 47 SONI, S. S.; BROTONS, G.; BELLOUR, M.; NARAYANAN, T.; GIBAUD, A. Quantitative SAXS analysis of the P123/water/ethanol ternary phase diagram. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 31, p. 15157-15165, 2006.
- 48 PETROV, P.; YUAN, J.; YONCHEVA, K.; MÜLLER, A. H. E.; TSVETANOV, C. B. Wormlike morphology formation and stabilization of "pluronic P123" micelles by solubilization of pentaerythritol tetraacrylate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 30, p. 8879-8883, 2008.
- 49 AUGUSTINE, R. L. **Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist**. New York: Marcel Dekker, 1996. 647 p.
- 50 MARTINS, L.; CARDOSO, D.; HAMMER, P.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, p. 59-65, 2011.
- 51 YUAN, X.; XU, S.; LÜ, J.; YAN, X.; HUA, L.; XUE, Q. Facile synthesis of ordered mesoporous γ -alumina monoliths via polymerization-based gel-casting. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 138, p. 40-44, 2011.
- 52 LESAIN, C.; KLEPPA, G.; ARLA, D.; GLOMM, W. R.; ØYE, G. Synthesis and characterization of mesoporous alumina materials with large pore size prepared by a double hydrolysis route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, p. 245-251, 2009.
- 53 SUN, Z. X.; ZHENG, T. T.; BO, Q. B.; DU, M.; FORSLING, W. Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 247-251, 2008.

- 54 BOUMAZA, A.; FAVARO, L.; LÉDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH, J. B.; BERTHET, P.; HUNTZ, A. M.; ROY, P.; TÉTOT, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 1171-1176, 2009.
- 55 TOKUDOME, Y.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; HANADA, T. *In situ* SAXS observation on metal-salt-derived alumina sol-gel system accompanied by phase separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 352, v. 303-308, 2010.
- 56 AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; CASTRO, M. C. Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol-gel mesoporous γ -alumina synthesized with cationic surfactants. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 128, p. 48-55, 2010.
- 57 LIU, Q.; WANG, A.; WANG, X.; GAO, P.; WANG, X.; ZHANG, T. Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, p. 323-333, 2008.
- 58 DABBAGH, H. A.; ZAMANI, M.; DAVIS, B. H. Nanoscale surface study and reactions mechanism of 2-butanol over the γ -alumina (1 0 0) surface and nanochannel: a DFT study. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, p. 54-68, 2011.
- 59 LUCIO-ORTIZ, C. J.; ROSA, J. R.; RAMIREZ, A. H.; REYES HEREIDIA, J. A.; ANGEL, P. D.; MUNÓZ-AGUIRRE, S.; LEÓN-COVIÁN, L. M. Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al_2O_3 by sol-gel method and its use in trichloroethylene combustion. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 374-384, 2011.
- 60 HILL, M. R.; BASTOW, T. J.; CELOTTO, S.; HILL, A. J. Integrated study of the calcination cycle from gibbsite to corundum. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 11, p. 2877-2883, 2007.
- 61 MARQUEZ-ALVAREZ, C.; ZILKOVA, N.; PEREZ-PARIENTE, J.; CEJKA, J. Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas. **Catalysis Reviews-Science and Engineering**, v. 50, p. 222-286, 2008.
- 62 PASSOS, A. R.; MARTINS, L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Construção de uma câmara para monitoramento *in situ* do processo de secagem de geis e sólidos porosos. **Química Nova**, 2011. No prelo.
- 63 XIU, F.; LI, W. Morphologically controlled synthesis of mesoporous alumina using sodium lauroyl glutamate surfactant. **Materials Letters**, v. 64, p. 1858-1860, 2010.
- 64 WEBB, P. A. **Volume and density determinations for particle technologists: micromeritics instrument corporation**, 2001. Disponível em: <www.particletesting.com/docs/density_determinations.pdf>. Acesso em: 09 nov. 2010.

- 65 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2nd ed. London: Academic Press, 1997. 303 p.
- 66 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, p. 11-16, 1993.
- 67 BIAN, S.; ZHANG, Y.; HUI-LING, L. ; YU, Y.; SONG, Y.; SONG, W. γ -Alumina with hierarchically ordered mesopore/macropore from dual templates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, p. 289-293, 2010.
- 68 HOLMQVIST, P.; ALEXANDRIDIS, P.; LINDMAN, B. Modification of the microstructure in block copolymer-water-“oil” systems by varying the copolymer composition and the “oil” type: small-angle X-ray scattering and deuterium-NMR investigation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 7, p. 1149-1158, 1998.
- 69 DILSIZ, N.; AKOVAL, G. Study of sol-gel processing for fabrication of low density alumina microspheres. **Materials Science and Engineering**, v. A332, p. 91-96, 2002.
- 70 CEJKA, J.; KOOYMAN, P. J.; VESELÁ, L.; RANTHOUSKÝ, J.; ZUKAL, A. High-temperature transformations of organised mesoporous alumina. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, p. 4823-4829, 2002.
- 71 BERGAYA, F. **Handbook of clay science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. 1126 p.