

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"JULIO DE MESQUITA FILHO"

INSTITUTO DE QUÍMICA-CÂMPUS DE
ARARAQUARA

Estudo da formação de espumas cerâmicas à base de
zircônio a partir do processo sol-gel.

Eduardo Pena dos Santos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química-Araraquara
para a obtenção do título de Mestre em Química

Celso Valentim Santilli
Orientador
Sandra Helena Pulcinelli
Co-orientadora

-2001-

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr Celso Valentim Santilli (orientador)

Instituto de Química-UNESP/Araraquara

Prof^a. Dr^a. Marian Rosaly Davolos

Instituto de Química-UNESP/Araraquara

Prof. Dr. João Barros Valim

Departamento de Química-USP/Ribeirão

ÍNDICE DE ASSUNTOS

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I	5
ESPUMAS: REVISÃO DA LITERATURA	5
I.1 CONCEITOS GERAIS ^[6,7]	6
I.2 TIPOS DE ESPUMAS	7
I.2.1 <i>Espumas Líquidas</i>	7
I.2.2 <i>Espumas Sólidas</i>	7
I.2.2.1 Espumas Poliméricas ^[6]	7
I.2.2.2 Espumas Metálicas	8
I.2.2.3 Espumas Cerâmicas	9
I.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ESPUMAS CERÂMICAS	10
I.3.1 <i>Replicação</i>	10
I.3.2 <i>Produção de espuma via gelatinização</i>	11
I.3.2.1 Transição Sol-Gel	12
I.3.2.2-Sinérise	13
I.3.2.3-Secagem	14
I.3.2.3.1 Estágios da secagem	14
I.3.2.3.2 Forças responsáveis pela retração	16
I.3.2.3.3 Formação e propagação de trincas durante a secagem	19
I.4 ESTABILIDADE DAS ESPUMAS	19
I.4.1 <i>Elasticidade da Superfície Lamelar</i>	23
I.4.2 <i>Potenciais Elétricos de Superfície</i>	24
I.4.3 <i>Tensoativos</i>	25
I.4.3.1 Tensoativos Iônicos	26
I.4.3.2 Tensoativos Não-Iônicos	26
I.4.3.3 Propriedades dos Tensoativos	26
I.4.3.4 Concentração Micelar Crítica (C.M.C.) e Estabilidade das Espumas	28
I.4.3.5 Influência de Fases Adicionais	31
CAPÍTULO II	32
EXPERIMENTAL	32
II 1 MATERIAIS E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO	33
II.1.1 <i>Preparação de Suspensões Coloidais a Base de Zircônio</i>	33
II.1.2 <i>Preparação dos géis</i>	34
II.1.3 <i>Formação da espuma</i>	34
II.1.3.1 Efeito da quantidade de tensoativo e Freon11	35
II.1.4 <i>Envelhecimento e secagem das espumas</i>	36
II.1.5 <i>Tratamento térmico dos géis</i>	36
II.2 CARACTERIZAÇÃO	36
II.2.1 <i>Determinação da CMC</i>	36
II.2.2 <i>Reologia das Suspensões</i>	37
II.2.3 <i>Perda de Massa e Retração Durante a Secagem</i>	37
II.2.4 <i>Espectroscopia Vibracional no Infravermelho</i>	38
II.2.5 <i>Determinação da Densidade Real e Aparente das Espumas</i>	38
II.2.6 <i>Determinação da Porosidade da Espuma</i>	38
II.2.7 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	39
II.3 FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO	39
II.3.1 <i>Reologia</i>	39
II.3.1.1 Sistemas Newtonianos	39
II.3.1.2 Sistemas Não-Newtonianos	41
II.3.1.3 Determinação de Propriedades Reológicas	44
II.4 CÂMARA DE SECAGEM DE AMOSTRAS GELATINOSAS.	45
II.5 DENSIDADE	48
II.5.1 <i>Densidade absoluta e real</i>	48
II.5.2 <i>Densidade Aparente</i>	49
II.6 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO	51

CAPÍTULO III	53
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
III.1 ENSAIOS PRELIMINARES	54
III.2 EFEITO DOS TENSOATIVOS NAS PROPRIEDADES DA SUSPENSÃO	56
<i>III.2.1 Concentração Micelar Crítica</i>	<i>57</i>
III.2.1.1 Efeitos da Concentração de Tensoativo na Cinética de Gelatinização.....	62
III.2.1.2 Efeito dos Tensoativos na Textura Porosa das Espumas	66
III.3 EFEITO DA QUANTIDADE DE FREON11	73
III.4 EFEITO DO TEMPO DE MATURAÇÃO DO GEL.....	77
III.5 EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO	83
CAPÍTULO IV	88
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	88
PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
V.1 CONCLUSÕES	89
V.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
V - REFERÊNCIAS	91
BIBLIOGRÁFICAS	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama ternário de estabilidade de fases, obtido a 25°C, para a solução aquosa de $ZrOCl_2$ modificada pela adição de H_2SO_4 e HCl .	2
Figura 2: Esquema estruturais de espumas com bolhas esféricas (a) e poliédricas (b).	6
Figura 3: Estruturas de espumas metálicas de células abertas (a) células fechadas (b) fibras metálicas sinterizadas de tamanho curto (c) e longo (d).	8
Figura 4: Morfologia das espumas cerâmicas de alumina com células abertas (a) e fechadas (b).	9
Figura 5: Evolução esquemática da estrutura do sistema durante a transição sol-gel.	12
Figura 6: Representação esquemática da evolução da viscosidade η e do módulo de elasticidade G com o tempo da transformação sol-gel.	13
Figura 7: Retração resultante da reação entre hidroxilas terminais.	14
Figura 8: Retração linear e perda de massa em função do tempo de secagem. Estágios de secagem: a) P.V.C. b) 1º P.Q.V. c) 2º P.Q.V.	14
Figura 9: Representação do poro e da superfície de evaporação durante o período de velocidade constante.	15
Figura 10: Representação da frente da secagem e de evaporação durante o primeiro período de queda na velocidade.	16
Figura 11: Representação da frente evaporação durante o segundo período de queda na velocidade.	16
Figura 12: A fim de prevenir a exposição da fase sólida (a), o líquido adota uma forma curvada na interface líquido/vapor (b).	17
Figura 13: Esquema da difusão osmótica através de uma solução salina afim de equilibrar a concentração em ambos os lados da membrana semi-permeável; a pressão Π é necessária para prevenir o fluxo da água.	18
Figura 14: Ilustração do modelo microscópico para formação de trincas. Após do ponto crítico os poros maiores são esvaziados primeiramente.	19
Figura 15: Representação da junção de duas bolhas de diferentes tamanhos, ainda sem coalescer.	21
Figura 16: Representação esquemática do ponto de junção das bolhas.	22
Figura 17: Origem da elasticidade da superfície da espuma.	23
Figura 18: Dupla camada elétrica formada nas interfaces líquido-gás.	24
Figura 19: Energia potencial de interação em função da espessura da lamela.	25
Figura 20: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.	26
Figura 21: Esquema da adsorção e formação de micelas.	27
Figura 22: Representação esquemática da variação das propriedades físico-químicas com o aumento da concentração de tensoativo.	29
Figura 23: Principais estágios na evolução de um filme fino líquido.	30
Figura 24: Evolução da viscosidade e do tempo de vida da espuma, em função da concentração de tensoativo.	31
Figura 25- Representação esquemática da força de cisalhamento requerida para produzir uma velocidade de cisalhamento definida entre os planos paralelos de um bloco de material.	40
Figura 26: Representação dos reogramas típicos de fluidos Newtonianos (a), plásticos (b), pseudoplásticos (c) e dilatantes (d).	41
Figura 27: Reogramas típicos de material tixotrópico e anti-tixotrópico.	44

Figura 28: Representação esquemática de um viscosímetro de cilindros concêntricos (a) e de placa-placa (b)	45
Figura 29: Diagrama dos principais componentes do sistema de secagem	46
Figura 30: Representação esquemática da câmara de secagem dos géis	47
Figura 31: Representação esquemática de um picnômetro de hélio	49
Figura 32: Cilindro e pistão usado para a medida de densidade aparente	50
Figura 33: Variação da viscosidade com o tempo para as suspensões mantidas à 23, 24 e 25 °C	56
Figura 34: Evolução da condutividade equivalente e da turbidez equivalente com a concentração do tensoativo IGEPAL 710 em água	58
Figura 35: Evolução da condutividade equivalente com a concentração do tensoativo IGEPAL 710 e EXTRAN na suspensão coloidal à 25°C	59
Figura 36: Variação da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento para a suspensão contendo diferentes concentrações de tensoativo IGEPAL710	60
Figura 37: Variação da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento para as suspensões contendo diferentes quantidades de EXTRAN	61
Figura 38: Variação da viscosidade com o tempo à 23°C para suspensões contendo diferentes quantidades de IGEPAL710	62
Figura 39: Variação da viscosidade com o tempo à 23°C para suspensões contendo diferentes quantidades de EXTRAN	63
Figura 40: Espectros no infravermelho correspondentes ao sol e gel com e sem IGEPAL710	65
Figura 41: Espectros no infravermelho correspondentes ao sol e gel com e sem EXTRAN	66
Figura 42: Espectros no infravermelho correspondentes ao sol e do gel com e sem MC110	66
Figura 43: Variação da densidade real em função da concentração dos diferentes tensoativos	67
Figura 44: Variação da densidade aparente em função da concentração de tensoativo para diferentes tensoativos	68
Figura 45: Variação da porcentagem em volume de poros em função da concentração de tensoativo	69
Figura 46 : Volume cumulativo em função do diâmetro de poros para amostras secas a 130°C preparadas com diferentes concentrações de IGEPAL710	70
Figura 47: Volume cumulativo em função do diâmetro de poros para amostras secas a 130°C preparadas com diferentes concentrações de EXTRAN	71
Figura 48: Volume cumulativo em função do diâmetro de poros para amostras secas a 130°C preparadas com diferentes concentrações de MC110	72
Figura 49: Micrografia da espuma preparada com 3,0mg/L de IGEPAL710	73
Figura 50: Micrografia da espuma preparada com 3,0mg/L de EXTRAN	73
Figura 51: Evolução da densidade real em função da quantidade de Freon11	74
Figura 52: Evolução da densidade aparente em função da quantidade de Freon11	75
Figura 53: Volume cumulativo em função do diâmetro de poros para amostras secas a 130°C	76
Figura 54: Perda relativa de massa das espumas preparadas com diferentes tempos de maturação	77
Figura 55: Variação dimensional das espumas preparadas com diferentes tempos de maturação	78
Figura 56: Densidade real e aparente em função do tempo de maturação	79
Figura 57: % em volume de poros em função do tempo de maturação	79

Figura 58: Volume cumulativo em função do diâmetro de poros para amostras sinterizadas a 400°C.	80
Figura 59: Micrografia de espuma envelhecida em tempo de 72 e seca a 130°C.	82
Figura 60: Micrografia de espuma envelhecida em tempos de 192h e seca a 130°C.	82
Figura 61: Evolução da densidade real e aparente em função da temperatura de sinterização.	83
Figura 62: Evolução da porosidade em função da temperatura de sinterização.	84
Figura 63: Evolução da distribuição de tamanho de poros com a temperatura de tratamento térmico.	85
Figura 64: Micrografia de amostra tratada a 400°C e aumento de 200 vezes.	86
Figura 65: Micrografia de amostra tratada a 800°C, aumento de 200 vezes.	86
Figura 66: Micrografia de amostra tratada a 1200°C aumento de 200 vezes.	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Valores de CMC para diferentes tensoativos.	27
Tabela II: Características dos reagentes utilizados na preparação das amostras.	33
Tabela III: Composição das amostras analisadas no estudo do efeito da concentração e tipo de tensoativo.	35
Tabela IV: Tempo de gelatinização à 25°C em função da concentração da suspensão coloidal.	54
Tabela V: Variação relativa de massa e de volume, em função da concentração da suspensão.	55
Tabela VI: Variação dos parâmetros reológicos em função da concentração de tensoativo.	61
Tabela VII: Principais vibrações no infravermelho para os tensoativos e a suspensão coloidal.	64
Tabela VIII: Diâmetro médio e área superficial correspondentes às duas famílias de poros em função da concentração dos tensoativos.	70
Tabela IX: Diâmetro e área superficial dos poros em função da concentração de Freon11.	77
Tabela X: Diâmetro e área superficial dos poros em função do envelhecimento da espuma.	81
Tabela XI: Variação do diâmetro médio de poros, do volume de poros e da área de superfície específica em função da temperatura de tratamento térmico.	85

RESUMO

Nesta dissertação analisou-se as condições de formação de espumas cerâmicas a partir de suspensões coloidais à base de zircônia, preparadas pelo processo sol-gel termoestimulado. A formação e estabilidade da espuma foi analisada em função da concentração da suspensão coloidal, concentração de tensoativo, quantidade de agente espumante (Freon11), tempo de maturação e da temperatura de tratamento térmico. A concentração micelar crítica de tensoativo foi determinada por medidas de condutividade e a estabilidade da espuma úmida durante a secagem foi determinada a partir de medidas de retração linear e perda de massa do gel. Diferentes condições de geração de espuma foram testados, onde avaliou-se o volume de espuma formado e sua estrutura. Os resultados evidenciaram que a concentração de tensoativo e de partículas na suspensão são determinantes na formação de espumas cerâmicas a base de óxido de zircônio preparadas a partir do processo sol-gel. Mantendo-se a concentração fixa de tensoativo e de Freon11, variou-se o tempo de envelhecimento da espuma entre 6-240h. A amostra maturada por 192h apresentou densidade real igual a $3,13 \text{ g/cm}^3$, aparente igual $0,79 \text{ g/cm}^3$ e % em volume de poros igual a 74,8%. Foram geradas espumas com diferentes tipos e concentrações de tensoativo, onde verificou-se uma diminuição da densidade real e aparente, com o aumento da concentração de tensoativo. Análises de espectrometria no infravermelho indicam apenas interações físicas entre as partículas coloidais e as moléculas do tensoativo. Análises por porosimetria de mercúrio permitiram determinar o diâmetro médio dos poros das amostras obtidas e seus valores são próximos aos encontrados na literatura, para espumas cerâmicas. As espumas preparadas com o tensoativo IGEPAL710 apresentam uma distribuição bimodal de tamanho de poros, o que foi atribuído à formação de microemulsão entre o Freon11 e o dispersante aquoso.

ABSTRACT

In this work the conditions of formation of ceramic foams from zirconia based colloidal suspensions by using the thermostimulated sol-gel process have been analyzed. The formation and stability of foam were analyzed as function of concentration of colloidal suspension and surfactant, quantity of foaming (Freon11), aging time and temperature of thermal treatment. The critical micellar concentration of surfactant has been determined by conductivity measurements and the stability of foam during drying by measuring the linear shrinkage and mass loss. Different conditions of foam generation have been tested, and the volume of foam and its structure have been evaluated. The results evidence that both concentrations of surfactant and of particles in suspension play a key role in the formation of ceramic foams based on zirconium oxide by sol-gel process. For concentration of surfactant and Freon11 fix, aging time has been screened from 6 to 240h. The samples aged for 192h presented real density of $3,13\text{g/cm}^3$ and bulk density of $0,79\text{g/cm}^3$ and 74,8% volumetric porosity. For foams prepared with different kind and concentration of surfactant, it was verified that both real and bulk densities decrease as the surfactant concentration increases. An infra-red analysis indicates only physical interactions between colloidal particles and surfactant molecules. The Hg porosimetry allowed to determine the mean pore diameter of samples, with values are comparable to that reported in literature for ceramic foams. The foam prepared with IGEPAL710 present bimodal pore size distribution what has been attributed to the formation of microemulsion between Freon11 and the aqueous dispersant.

INTRODUÇÃO

O dióxido de zircônio tem alto ponto de fusão (2700°C) e apresenta baixa condutividade térmica, o que lhe confere grande resistência a choques térmicos, podendo ser usado industrialmente como refratário e em turbinas a gás^[1]. Além disto, o dióxido de zircônio é tido como o único óxido com propriedades catalíticas ácidas, básicas, oxidantes ou redutoras, sendo freqüentemente utilizado como catalisador em reações de hidrogenação, isomerização e desidratação nas etapas de síntese de vários produtos derivados de petróleo^[2]. São estas características que possibilitam propor a utilização do ZrO_2 em espumas cerâmicas, com aplicação em isolamento térmico, acústico, filtração e como suporte para catalisadores.

Neste trabalho estudou-se a viabilidade de preparação de espumas à base de ZrO_2 a partir da transição sol-gel termoestimulada, descoberta recentemente por Chiavacci *et al.* Nesta transição um pequeno aumento da temperatura leva a transformação da suspensão viscosa em um corpo elástico devido a formação de uma rede tridimensional de partículas interconectadas que imobilizam a fase dispersante (líquida) nos seus interstícios^[3]. O aumento da viscosidade envolvido nesta transição pode facilitar a estabilização da espuma inibindo o colapso das bolhas.

O estudo sistemático efetuado por Chiavacci^[4,5] permitiu estabelecer as condições de formação de sóis estáveis, precipitados e de transformação sol-gel termoinduzidas. O diagrama mostrado na figura 1 resume as principais regiões com comportamentos distintos.

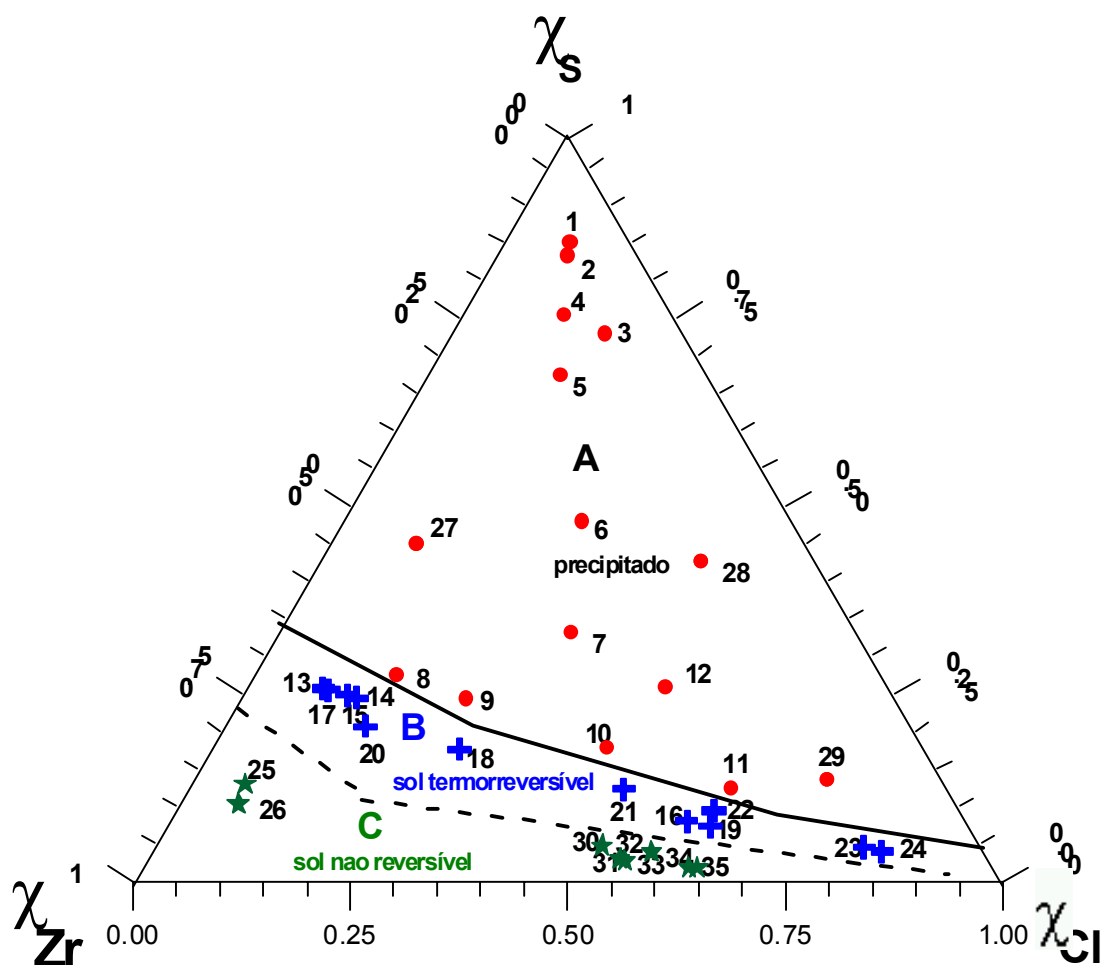


Figura 1: Diagrama ternário de estabilidade de fases, obtido a 25°C, para a solução aquosa de ZrOCl_2 modificada pela adição de H_2SO_4 e HCl .

região A: ocorre a formação imediata de precipitado, constituindo partículas esferoidais monodispersas de sulfato básico de zircônio (amostras enumeradas de 1 a 5) e a presença de mistura de fases amorfas e cristalinas para as amostras situadas próximo da região B (amostras 8 a 11);

região B : há a formação de suspensões coloidais transparentes que, quando aquecidas em condições isocóricas gelatinizam e após resfriamento se liqüefazem. Este comportamento é característico da transição sol-gel termorreversível, um fenômeno conhecido para vários polímeros orgânicos sintéticos bem como em proteínas e polissacarídeos;

região C : ocorre a formação de suspensões coloidais transparentes que gelatinizam com o aumento do pH ($\text{pH} \approx 2,8$) e a transição sol-gel não é termorreversível.

A termorreversibilidade verificada na região B é um fenômeno raro em sistemas inorgânicos, o que tem motivado um estudo aprofundado. Os estudos efetuados^[4,5] mostram que o sol é constituído de pequenas *partículas primárias* (ou moléculas) com raio de aproximadamente 5,5 Å, agregadas em uma estrutura fractal. Com o aquecimento a dimensão fractal diminui para 1,75 (valor típico do processo de agregação *cluster-cluster* controlado por difusão) e o tamanho dos agregados cresce de 31 para 200Å. O tamanho das partículas primárias é consistente com o da molécula polinuclear do sulfato básico de zircônio $\text{Zr}_{18}\text{O}_4(\text{OH})_{38,8}(\text{SO}_4)_{12,6}33\text{H}_2\text{O}$. A fórmula mínima deste composto bem como os resultados estruturais obtidos por EXAFS são consistentes com os resultados de análise química elementar e termogravimétrica. A difração de raios-x permitiu evidenciar que este composto transforma-se em zircônia tetragonal metaestável por aquecimento a 500°C, que após a dessorção dos grupos sulfato a 800°C transforma-se na fase monoclinica. Por outro lado a temperatura crítica onde ocorre a transição sol-gel pode ser modificada de 20 a 70°C pelo ajuste da concentração da solução. Além disto verificou-se que o sistema torna-se irreversível quando aquecido a 10°C acima da temperatura crítica. Por outro lado, pode-se passar da região de estabilidade para a região de transformação termoestimulada pelo aumento da concentração de $\text{SO}_4^{=}$. Isto permite preparar sóis bastante concentrados no domínio C e promover a gelatinização pelo aumento do teor de $\text{SO}_4^{=}$. Esta estratégia foi usada na preparação de suspensões com alta concentração de partículas coloidais, necessárias para a preparação de espumas cerâmicas.

Os fatores que estabilizam a espuma, a partir do processo sol-gel são a viscosidade do sol e a rigidez da cadeia do gel formado. Estes fatores podem ser ajustados a partir do controle dos seguintes parâmetros: concentração do sol, tempo de gelatinização, temperatura de gelatinização e tempo de envelhecimento do gel. Neste estudo o efeito desses fatores na formação das espumas foi analisado de forma sistemática.

Assim sendo, os objetivos desta pesquisa são:

- i) determinar a influência da temperatura no tempo de gelatinização da suspensão coloidal;
- ii) estudar o efeito da concentração e tipo de tensoativo na viscosidade e no processo de gelatinização da suspensão bem como na formação e estabilização da espuma;
- iii) determinar a influência da concentração de Freon11 na formação e estabilidade da espuma.

- iv) estudar o efeito do tempo de envelhecimento do gel como fator de prevenção e/ou diminuição de trincas nos corpos das espumas;
- v) estudar a influência da temperatura de tratamento térmico nas densidades real e aparente (respectivamente) e no volume de poros da espuma e por último, propor uma nova metodologia de produção de espumas cerâmicas.

O capítulo I apresenta os conceitos gerais sobre espumas, os tipos e formas de obtenção de espumas cerâmicas. Por fim, este capítulo apresenta ainda as definições e propriedades dos tensoativos. O capítulo II contém informações sobre os materiais e as metodologias de preparação das amostras produzidas, além das técnicas utilizadas e seus conceitos fundamentais. No capítulo III encontram-se os resultados experimentais e a sua discussão, onde procurou-se estabelecer relações entre os resultados extraídos da literatura e os resultados obtidos neste estudo. O capítulo IV apresenta as conclusões à que chegou-se após todo o estudo teórico e experimental além de posteriores discussões. Apresenta-se ainda neste capítulo sugestões para trabalhos futuros, relacionados ao sistema estudado. No capítulo V encontram-se as referências bibliográficas que foram usadas no desenvolvimento deste trabalho.

CAPÍTULO I

ESPUMAS: REVISÃO DA LITERATURA

I.1 CONCEITOS GERAIS^[6,7]

Sistemas que representam uma fase fluida finamente dispersa em uma segunda fase, podem ser classificados como emulsão (quando as duas fases são líquidas), ou como espumas líquidas (quando a fase dispersa é um gás e a fase dispersante um líquido). A estrutura e a estabilidade destes sistemas são dependentes da quantidade da fase dispersa. No caso de espumas, onde o volume de dispersante é relativamente maior que o volume de gás, são formadas bolhas com grande distância entre elas, separadas por uma parede de elevada espessura. Estas bolhas apresentam formato esférico e não ocorrem interações entre elas. Estes sistemas são às vezes chamados de emulsões gasosas. Sistemas que contém bolhas com formato poliédrico, separadas por uma fina camada de líquido ou filmes líquidos lamelares, são chamados de espumas "verdadeiras"^[6]. As "emulsões" gasosas são geralmente classificadas como espumas esferoidais (figura 2a), enquanto o segundo caso é classificado como espumas poliédricas (figura 2b).

As espumas poliédricas apresentam pontos de interseção entre as lamelas de três bolhas vizinhas (bordas das lamelas), cuja configuração de equilíbrio é determinada pela razão entre a tensão interfacial líquido-vapor e as três lamelas. Quando as bolhas apresentam a mesma tensão interfacial, o ângulo entre as lamelas (ângulo diedral) próximo ao ponto de junção é de 120° . Espumas "ideais" apresentam bolhas de mesmo tamanho e assumem formato de dodecaedros pentagonais, todavia, as bolhas constituintes de espumas reais apresentam diferentes tamanhos e formas que nem sempre se aproximam do formato ideal^[7].

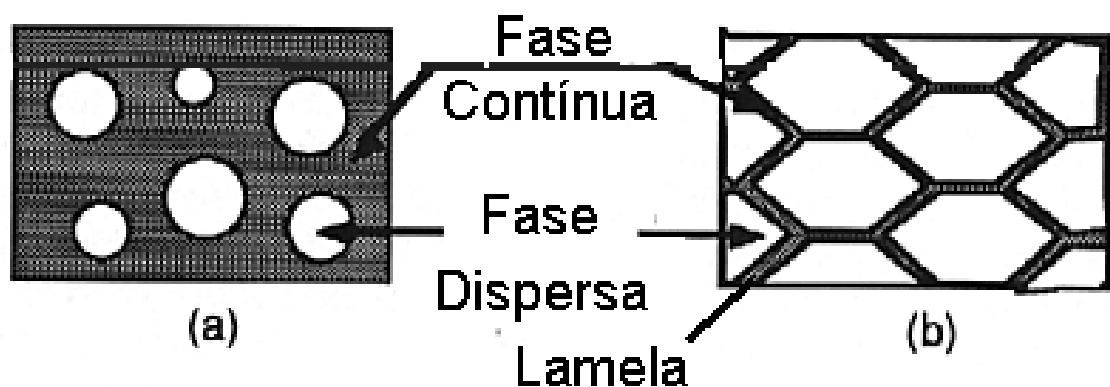


Figura 2: Esquemas estruturais de espumas com bolhas esféricas (a) e poliédricas (b)^[6].

I.2 TIPOS DE ESPUMAS

As espumas podem ser divididas em duas classes distintas, quanto ao seu estado físico: espumas líquidas e espumas sólidas. Ambas as classes têm aplicações industriais de grande interesse. Encontra-se a seguir algumas informações sobre as diferentes classes e subclasses de espumas.

I.2.1 ESPUMAS LÍQUIDAS

O tamanho das bolhas de espumas líquidas pode variar entre $10\text{-}10^4\mu\text{m}$ ^[6,7]. Espumas aquosas contendo bolhas com 1cm de diâmetro e uma espessura lamelar de 10^{-3}cm ($10\mu\text{m}$) têm uma densidade próxima de $3\cdot 10^{-3}\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Esta característica confere às espumas líquidas, numerosas aplicações industriais e domésticas, incluindo espumas de combate ao incêndio. A superfície específica da espuma contendo o valor de densidade acima citado é próximo de $2000\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Isto permite utilizar estas espumas na separação de minerais particulados em solução, a partir do processo de flotação^[6]. Encontra-se ainda aplicação das espumas em bebidas e alimentos como champanhe, cerveja e chantilly, dentre outros, bem como em produtos de limpeza e em cosméticos^[7].

I.2.2 ESPUMAS SÓLIDAS

A habilidade de espumas ou sólidos celulares, de aliar boa resistência mecânica, com baixa densidade é explorada em aplicações onde a redução de peso é uma necessidade. Materiais sintéticos com formato semelhante ao de colmeias são usados em estruturas aeroespaciais, esquis e outras aplicações onde é necessário materiais duros e leves^[6].

As espumas sólidas podem ser divididas em três subclasses, de acordo com a natureza do material usado em sua manufatura, são elas: espumas poliméricas, metálicas e cerâmicas. Uma breve descrição destes materiais é apresentada a seguir.

I.2.2.1 Espumas Poliméricas^[6]

Espumas sólidas flexíveis ou rígidas são produzidas a partir de materiais poliméricos, estas espumas têm aplicações industriais em embalagem de produtos frágeis, onde são utilizadas como material absorvedor de impacto e podem ter estruturas celulares abertas ou fechadas^[6]. Em ambientes domésticos, as espumas com células

abertas são aplicadas em estofamentos e como esponjas de limpeza. Espumas podem ainda ser aplicadas como isolante térmico e/ou acústico, e no caso de polímero rígido também pode ser usada em sistemas de filtração. As desvantagens das espumas poliméricas estão relacionadas à baixa estabilidade térmica e química, o que limita as áreas de aplicação destes materiais.

Um exemplo de espumas poliméricas flexíveis são as constituídas por poliuretano, aplicadas em estofamentos, esponjas de limpeza, etc. A porosidade destes materiais varia de 70-92%^[6].

I.2.2.2 Espumas Metálicas

As primeiras espumas metálicas foram fabricadas a mais de 40 anos e atualmente são utilizados três processos básicos para a sua produção: fusão, sinterização de pós metálicos e deposição de vapores metálicos. Uma das técnicas mais utilizadas é a dissolução de gás hidrogênio em metal fundido, onde a microestrutura é controlada a partir do processo de resfriamento e solidificação do material^[8,9]. Estes materiais podem apresentar as mais variadas microestruturas, ilustradas na figura 3^[9]. As figuras 3a e 3b mostram a microestrutura de uma espuma metálica de células abertas e uma espuma de alumínio de células fechadas, respectivamente. As figuras 3c e 3d ilustram as microestruturas simuladas de metais porosos, obtidos pela sinterização de fibras metálicas curtas e longas, respectivamente.

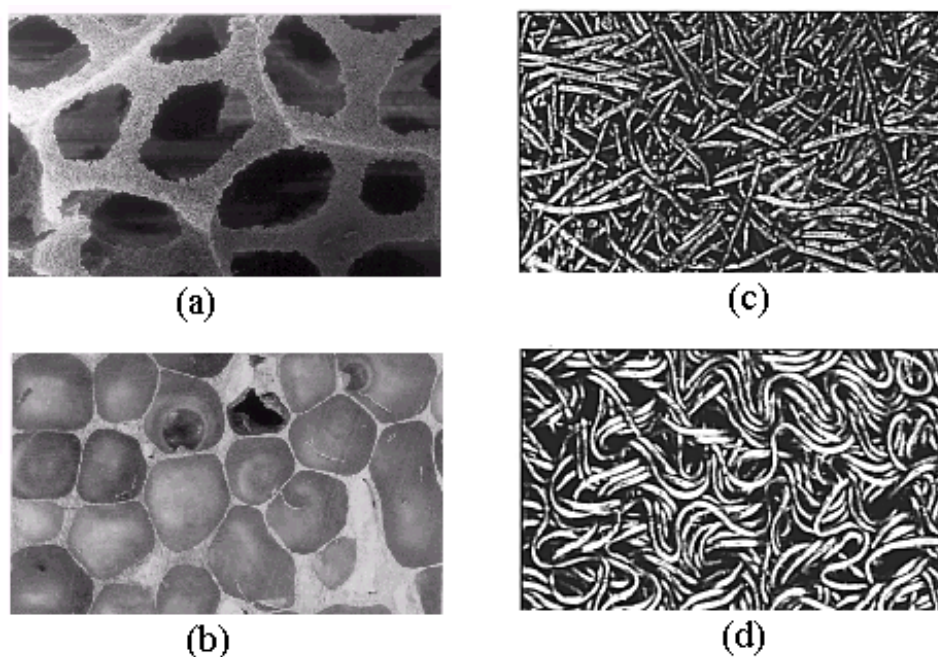


Figura 3: Estruturas de espumas metálicas de células abertas (a) e células fechadas (b) fibras metálicas sinterizadas de tamanho curto (c) e longo (d)^[8,9].

Os materiais mais utilizados na produção da espuma são alumínio, cobre, estanho, ferro, níquel, titânio e zinco. Espumas de alumínio estão disponíveis comercialmente e são produzidas por empresas do Japão (Shinko Wire, Amagasaki) de nome Alporas, Canadá (Cymat), Alemanha (Instituto Fraunhofer) Áustria (Mepura), com nome comercial Alulight e por fim nos E.U.A. (E.R.G.) com nome comercial Duocel^[8]. A porosidade destes metais varia de 20-95% e o diâmetro de poros de 0,1mm-10mm^[9].

Espumas metálicas são aplicadas em processos de filtração, como catalisadores e dissipadores de calor^[9]. A desvantagem deste material é a baixa estabilidade química, em meios ácidos ou básicos, e térmica. Surge então a necessidade da manufatura de espumas compostas por materiais mais estáveis, que possam ser usados em ambientes ácidos ou básicos, oxidantes ou redutores e até em temperaturas próximas ou acima da temperatura de fusão dos metais.

I.2.2.3 Espumas Cerâmicas

Pode-se definir espumas cerâmicas como sendo material sólido cerâmico, contendo ar disperso em sua estrutura e possuindo uma elevada porosidade. Estes sistemas possuem como características básicas a baixa densidade e condutividade térmica e acústica inferiores aos materiais cerâmicos convencionais^[10].

A figura 4 apresenta microestruturas típicas de espumas cerâmicas, contendo células abertas e fechadas.

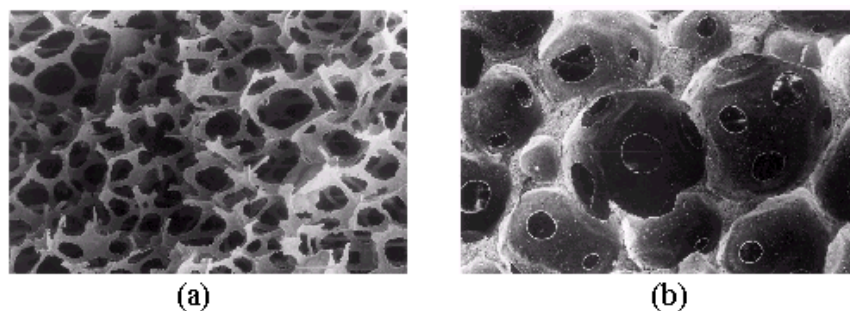


Figura 4: Morfologia das espumas cerâmicas de alumina com células abertas (a) e fechadas (b).

As estruturas comumente encontradas em espumas cerâmicas apresentam células abertas, interconectadas com células vizinhas através de grandes canais. Espumas cerâmicas contendo células fechadas são geralmente aplicadas em sistemas de isolamento térmico ou acústico, enquanto aquelas formadas por células abertas são usadas como catalisadores devido à grande área de superfície^[10].

Atualmente tem crescido o interesse pelas aplicações de espumas cerâmicas em isolamento térmico ou acústico, assim como em filtros refratários para purificação de metais fundidos e separação de aerossóis presentes em gases de exaustão^[10]. Dentre os materiais comumente usados como isolamento térmico e acústico, destaca-se espumas cerâmicas a base de Al_2O_3 ^[11-14] ou SiC ^[15,16] e aluminosilicatos^[17], bem como à base de minerais piroespandidos como a vermiculita.

Os processos mais utilizados na produção de espumas são a replicação, a gelatinização de suspensões contendo monômeros formadores de polímero (*gelcasting*) e oxidação eletrolítica de alumínio. Uma breve descrição destes processos é apresentado a seguir.

I.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ESPUMAS CERÂMICAS

I.3.1 REPLICAÇÃO

Esta técnica faz uso de um corpo poroso feito a partir de um sal solúvel ou polímero que serve como "molde" para a conformação da espuma. O processo envolve basicamente duas etapas^[16]:

- i) primeiramente, uma suspensão ou solução dos precursores do composto cerâmico é infiltrada nos poros do corpo poroso;
- ii) após a deposição das partículas no interior dos poros e a evaporação do solvente, o molde é eliminado por dissolução ou pirólise.

Compactos sinterizados de sais solúveis de metais alcalinos e alcalinos terrosos, ou materiais poliméricos são geralmente utilizados como moldes^[10,16]. Se o molde é feito de um sal solúvel, após a infiltração, ele pode ser eliminado por dissolução em água seguido de sucessivas lavagens, o que pode durar até 3 semanas. Após a extração do sal, a espuma é tratada termicamente para adquirir a resistência adequada. No caso de moldes poliméricos, a eliminação pode ser feita por dissolução ou por pirólise^[10].

Este método de produção de espuma cerâmica produz poros cujo diâmetro varia de $10\text{-}5000\mu\text{m}$ ^[16,18], é um processo demorado e envolve várias etapas de manufatura, o que eleva o custo de produção. Outra desvantagem é o pequeno volume poroso ($\approx 60\%$) e a alta incidência de trincas no produto final^[16].

I.3.2 PRODUÇÃO DE ESPUMA VIA GELATINIZAÇÃO

A transformação sol-gel é usada na estabilização de espumas líquidas, pela formação de um gel e conseqüente aumento da viscosidade decorrente da reação de polimerização ou da agregação de partículas coloidais. No primeiro caso os monômeros que são os precursores do polímero orgânico são misturados na suspensão contendo partículas coloidais do material cerâmico e um tensoativo. A geração de espuma por agitação ocorre simultaneamente com a adição do catalisador da reação de polimerização. Isto leva à gelatinização do filme líquido das paredes das células resultando no aumento da viscosidade e estabilização da espuma ^[10]. A etapa seguinte do processo consiste na conversão do gel em cerâmica, o que leva a mudanças consideráveis na microestrutura do sistema, podendo resultar na destruição da espuma. Isto se deve às tensões resultantes da eliminação de grande quantidade de material volátil durante a secagem e na pirólise dos aditivos orgânicos^[10]. O diâmetro de poros obtido através deste processo varia de 30-600µm e a porosidade de 70 a 94%.

Uma variante desta processo consiste na desestabilização da suspensão coloidal (contendo partículas do material cerâmico) através da modificação do pH ou da força iônica, o que provoca a gelatinização. A formação de espuma é feita por agitação ou adição de líquido com baixa temperatura de evaporação. Os materiais empregados nesta técnica são a alumina, zircônia e óxido de silício, a porosidade varia de 71-93% e o diâmetro de poros de 30-1000µm.

Estes processos de produção de espumas cerâmicas que empregam suspensões concentradas, onde a fração em massa de sólidos pode variar entre 50-78% ^[10,17] têm como conseqüência uma grande retração volumétrica relativa durante a secagem (40% em volume), dificultando a formação de corpos livres de trincas^[19]. Outro problema detectado na rota envolvendo a polimerização é a necessidade de se introduzir um outro composto na suspensão, para promover a sua gelatinização, o que causa uma diminuição da concentração de partículas sólidas formadoras da espuma.

São os aspectos acima citados que motivam o estudo da obtenção de espumas cerâmicas à base de zircônio a partir de processo sol-gel termoestimulado. Faz-se portanto necessária, uma breve descrição das principais etapas do processo sol-gel.

I.3.2.1 Transição Sol-Gel

A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de interações entre as partículas ou ligações entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico; apesar disso, esta transição é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida^[20].

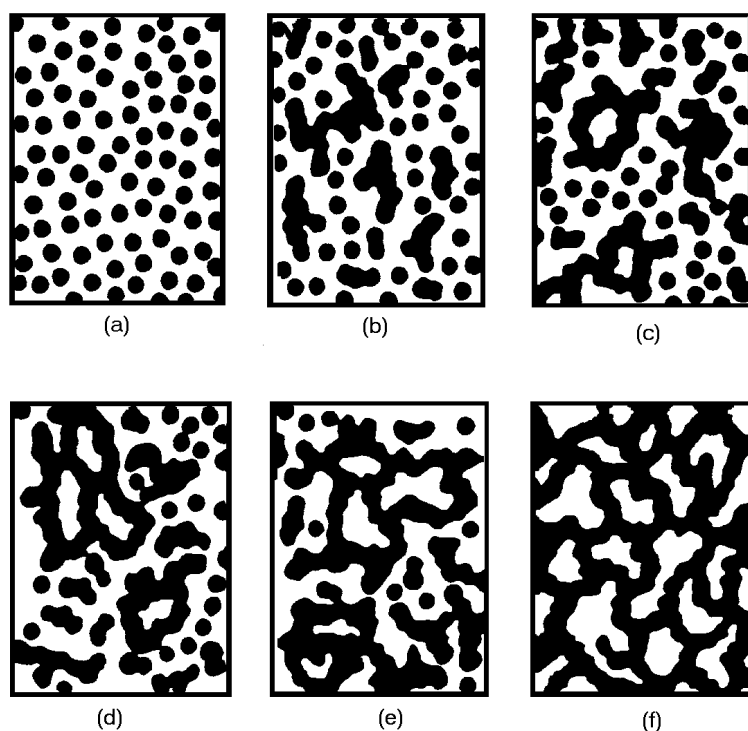


Figura 5: Evolução esquemática da estrutura do sistema durante a transição sol-gel^[20].

As mudanças estruturais que ocorrem durante a transformação sol-gel são ilustradas na figura 5, segundo a abordagem de Iler^[21] para a agregação durante a polimerização do ácido monossilícico. Inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas, resultantes da polimerização do monômero (a). Estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b) e regiões de microgel, cujos índice de refração e densidade são muito próximos aos da suspensão inicial e portanto não formam precipitado (c). Quando o crescimento dessas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, o sistema passa a apresentar um comportamento elástico (figura 6), isto é, a viscosidade tende ao

infinito e o sol alcança ponto de gel (d). A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede contínua que ocupa todo o volume (e e f).

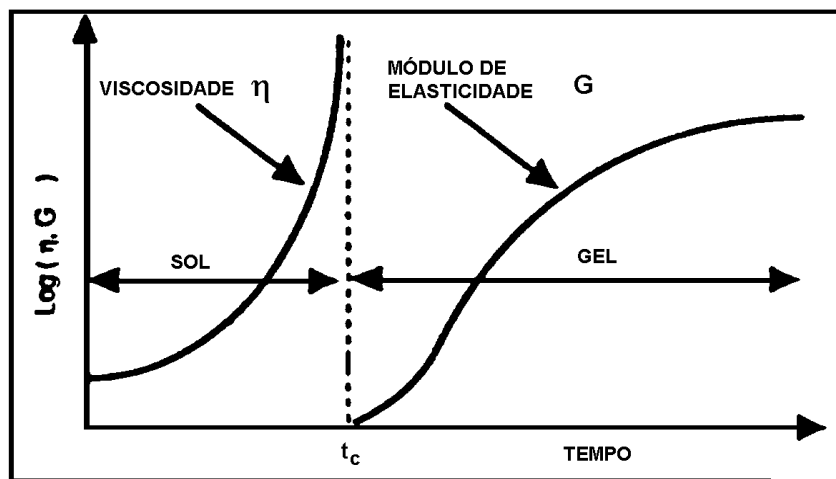


Figura 6: Representação esquemática da evolução da viscosidade η e do módulo de elasticidade G com o tempo da transformação sol-gel^[22].

Uma desvantagem deste processo é que os géis são mecanicamente muito frágeis e ocorre o aparecimento de trincas durante a secagem. Uma estratégia usada freqüentemente para aumentar a resistência à fratura dos géis consiste em promover a sinérise durante a maturação do corpo, em condições apropriadas.

I.3.2.2-Sinérise

A sinérise é um processo espontâneo de retração do gel, resultante da expulsão de líquido dos seus poros. A força motora desse processo é a redução da energia livre da superfície e pode resultar do prosseguimento das reações de condensação (polimerização)^[23]. Um exemplo ilustrativo desse fenômeno é mostrado na figura 7, onde a reação entre grupos OH terminais leva à formação de ligações oxo, que ocupam um volume menor, e a liberação de água^[23].

O fenômeno de sinérise pode não levar a retração macroscópica do gel, ocorrendo em certas regiões localizada no interior do corpo, o que é conhecido como microsinérise. A microsinérise^[23] pode levar a turvação do gel, devido ao espalhamento da luz pelas fases separadas.

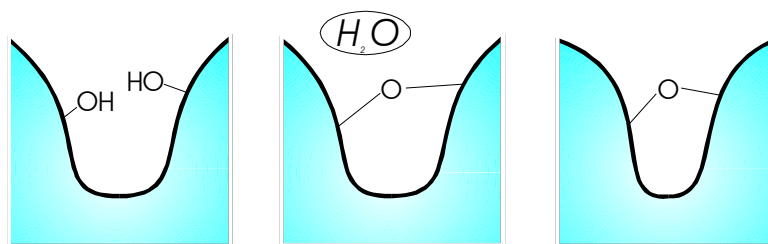


Figura 7: Retração resultante da reação entre hidroxilas terminais.

A sinérise pode ocorrer durante a etapa de secagem dos géis o que leva a formação e propagação de trincas nos corpos^[23]. Fenômenos de origem capilar podem, igualmente, levar a formação de trincas durante a secagem, tornando essa etapa limitante na preparação de corpos monolíticos^[23]. A seguir são apresentados alguns modelos fenomenológicos sobre a formação de trincas durante a secagem e sobre as forças que atuam na retração.

I.3.2.3-Secagem

Observa-se neste processo a evaporação do líquido contido no gel, retração e conseqüente enrijecimento do corpo. Uma breve descrição das etapas do processo e das forças responsáveis pelas variações dimensionais durante a secagem são apresentados nesta seção.

I.3.2.3.1 Estágios da secagem

O processo de secagem de materiais porosos é classicamente^[23] dividido nos três estágios, representados na figura 8 .

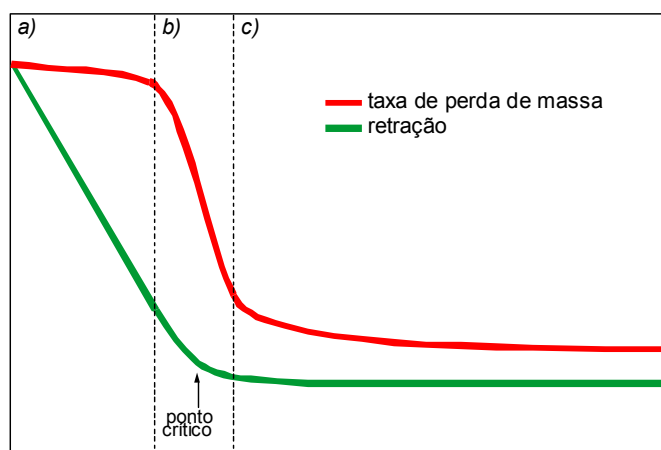


Figura 8. Retração linear e perda de massa em função do tempo de secagem.

Estágios de secagem: a) P.V.C. b) 1ºP.Q.V. c) 2ºP.Q.V.

a) *Período de velocidade constante (P.V.C.):* A velocidade de evaporação por unidade de área da superfície é independente do tempo e mantêm-se constante. Neste período (figura 8) a retração volumétrica do gel é igual a do volume de líquido evaporado. Esse estágio prossegue até que o menisco formado na superfície de evaporação se torne igual ao raio do poro (vide figura 9). Nesta condição a retração pára e o sistema atinge o chamado ponto crítico. Este ponto é usado como condição experimental para definir o final do período de velocidade constante.

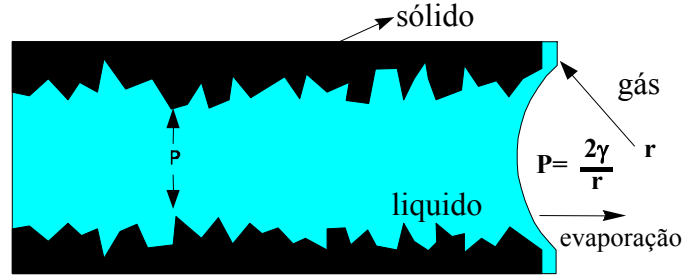


Figura 9: Representação do poro e da superfície de evaporação durante o período de velocidade constante.

Durante o P.V.C. a taxa de evaporação, E , é proporcional à diferença da pressão de vapor do líquido (P_v) e à pressão parcial do vapor (P_a) no ambiente^[24].

$$E = K (P_v - P_a) \quad (1)$$

Próximo ao ponto crítico a taxa de evaporação diminui devido à influência do menisco na pressão de vapor (P_v). Com a diminuição do raio (r) do menisco côncavo a pressão de vapor diminui conforme prevê a equação de Kelvin^[24]:

$$P_v = P_o \exp\left(-\frac{2V_m \cos(\theta)}{RT_r}\right) \quad (2)$$

onde V_m representa o volume molar do líquido, P_o é a pressão de vapor do líquido com superfície plana, R e T são a constante universal dos gases e a temperatura respectivamente.

b) *Primeiro período de queda na velocidade ($I^0P.Q.V.$):* Neste período a razão retração/evaporação é regida pelo raio do menisco dentro do corpo. Um filme líquido recobre a superfície seca do corpo (vide figura 10), onde a maior parte do líquido é evaporada. A velocidade de evaporação é sensível à temperatura e à pressão de vapor.



Figura 10: Representação da frente da secagem e de evaporação durante o primeiro período de queda na velocidade^[23].

c) *Segundo período de queda na velocidade (2 P.Q.V.):* Neste caso o menisco se encontra no interior do poro (figura 11). O escoamento de líquido para a superfície não é suficiente para manter toda a superfície molhada e a taxa de evaporação é determinada pela difusão do vapor para o exterior dos poros.

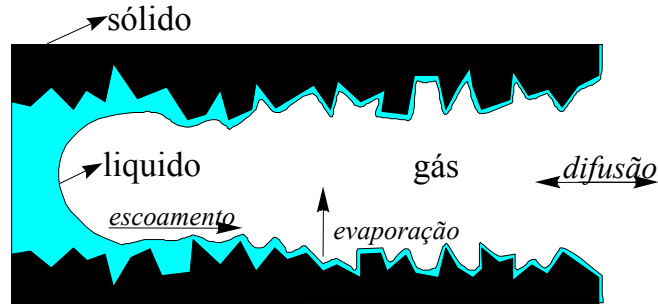


Figura 11: Representação da frente da secagem e de evaporação durante o segundo período de queda na velocidade.

I.3.2.3.2 Forças responsáveis pela retração

a) *Pressão capilar-* Na ausência de retração, a evaporação do líquido a partir da superfície do gel leva a diminuição da área da interface sólido/líquido e conseqüente formação e crescimento da interface sólido/vapor que apresenta maior energia livre de superfície. Para evitar este aumento de energia livre do sistema, a superfície do líquido na extremidade dos poros adquire um formato côncavo semelhante a um menisco no interior do capilar (figura 12).

Isto gera uma pressão capilar que é proporcional ao raio da curvatura do menisco (r), onde γ_{LV} é a tensão superficial do líquido^[23].

$$P = -\frac{2\gamma_{LV}}{r} \quad (3)$$

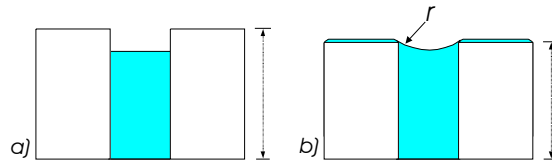


Figura 12: A fim de prevenir a exposição da fase sólida (a), o líquido adota uma forma curvada na interface líquido/vapor (b).

No caso de menisco côncavo a pressão é maior que a resultante da força da gravidade (pressão atmosférica) e o líquido é submetido à uma tensão de tração^[23]. Como resultado do balanço de forças o sólido é mantido sob compressão, isto leva a retração do corpo e o líquido não emerge do interior dos capilares.

A intensidade máxima da pressão capilar depende do raio dos capilares (a), que no caso de poros cilíndricos respeita a relação:

$$r = \frac{a}{\cos \theta} \quad (4)$$

onde θ é o ângulo de contato. Para $\theta = 0$ o líquido não molha o sólido, o menisco é plano (figura 12a) e a pressão capilar é nula; enquanto para $\theta = 90^\circ$ um filme líquido recobre toda a superfície do corpo (figura 12b). Neste caso, a pressão capilar atinge o valor máximo quando o raio do menisco torna-se igual o raio do poro ($r = a$).

A retração leva a diminuição do raio dos poros permitindo que a pressão capilar aumente continuamente. No entanto, o aumento da rigidez do corpo com o avanço da secagem dificulta a retração. Desse modo, este regime termina quando $r = a$. Nesta condição, conhecida como ponto crítico, observa-se o fim da retração^[23].

b) Pressão osmótica - a pressão osmótica resulta da diferença de potencial químico entre as regiões de uma solução com diferentes concentrações. Isto é, um gradiente de pressão, como no caso da água pura difundindo-se através de uma membrana semi-permeável para diluir uma solução salina. Como indicado na Figura 13, uma pressão osmótica Π é aplicada na solução (ou uma pressão $-\Pi$ aplicada sob o líquido puro) no sentido de impedir a entrada da água pura. Uma situação análoga pode ocorrer no interior de um gel contendo uma solução eletrolítica. A evaporação do solvente próximo à superfície de secagem, causa o aumento da concentração de espécies solúveis, assim o líquido se difunde do interior do corpo, a fim de minimizar o gradiente de concentração. Quando os poros são grandes o transporte dos solutos por difusão é compensado pelo contrafluxo do solvente, o que evita o aparecimento de tensões. Entretanto, quando os

poros são pequenos o bastante para inibir o contrafluxo, a difusão dos solutos para o interior pode produzir uma tensão hidrostática no líquido. Esta tensão é balanceada pela compressão da fase sólida, que pode provocar a retração. Nesta situação a rede sólida atua como uma membrana semi-permeável permitindo o transporte apenas em uma direção.

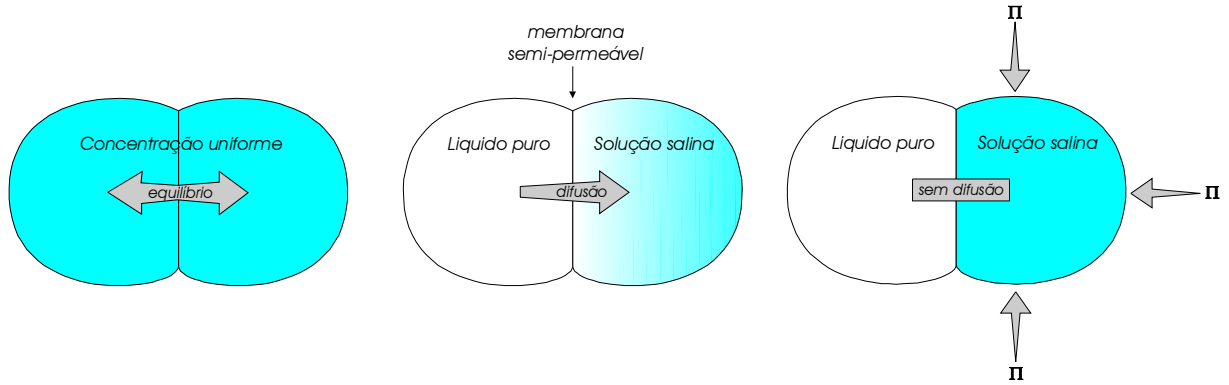


Figura 13: Esquema da difusão osmótica através de uma solução salina afim de equilibrar a concentração em ambos os lados da membrana semi-permeável; a pressão Π é necessária para prevenir o fluxo da água.

c) Tensões depurativas - São associadas às forças de pequena intensidade resultantes da presença das interfaces sólido/líquido. O exemplo mais importante deste fenômeno é a repulsão eletrostática devido a dupla camada elétrica entre as superfícies das partículas e interações causadas pela estruturação do líquido. Essas forças tornam-se importantes no final da secagem (próximo ao ponto crítico), quando o diâmetro dos poros atinge valores próximos de 2nm ^[23].

d) Excesso de energia livre - Excesso de energia livre ou potencial de mistura (Ψ), é a energia livre de Gibbs específica de um líquido em um poro e é dada por^[25]:

$$\Psi = \left(\frac{R \cdot T}{Q_L \cdot V_m} \right) \cdot \ln \left(\frac{p_v}{p_o} \right) \quad (5)$$

onde Q_L e V_m são as densidade e volume molar do líquido, R é a constante de gases ideais, T é a temperatura, P_v é a pressão de vapor do líquido no sistema e P_o é a pressão de vapor sob a superfície plana do líquido. É subentendido por potencial de mistura todas as forças discutidas acima, que favoreçam a diminuição da energia livre de Gibbs do sistema, e pode ser obtida pela medida da pressão de vapor do sistema.

I.3.2.3.3 Formação e propagação de trincas durante a secagem

Atualmente não há uma explicação geral para o fenômeno de formação e propagação de trincas durante a secagem^[23]. Os modelos mais aceitáveis levam em conta as seguintes observações experimentais: o aparecimento de trincas é mais freqüente em corpos grandes ou se a velocidade de secagem é muito alta, e as trincas geralmente aparecem no ponto crítico (quando a retração para e a interface líquido/vapor se move para o interior do corpo).

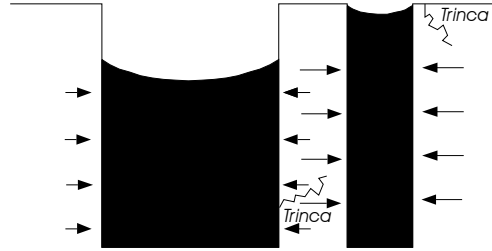


Figura 14: Ilustração do modelo microscópico para formação de trincas. Após do ponto crítico os poros maiores são esvaziados primeiramente.

A partir destas constatações dois modelos fenomenológicos descrevem as rupturas de géis durante a secagem, o modelo macroscópico atribui o aparecimento de trincas às irregularidades na frente de secagem líquida, e o modelo microscópico explica o surgimento das trincas como o resultado da distribuição do tamanho dos poros.

O modelo microscópico^[26,27] para ruptura em géis é baseado na idéia ilustrada na figura 14. Depois do ponto crítico ocorre, primeiramente, o esvaziamento dos poros maiores; enquanto aos poros pequenos são submetidos à tensões capilares crescentes, devido à presença do menisco. Isto causa o aparecimento de tensões residuais, que levam a formação de trincas.

O modelo macroscópico, atribui a formação de trincas a irregularidades na frente de secagem. No ponto crítico a frente de secagem é irregular, resultando em espessuras da camada seca (w) distintas. Como a camada seca é rígida e a parte úmida tende a retrair sob efeito da pressão capilar P , ocorre o aparecimento de tensões residuais:

$$\sigma_C \approx P \cdot w^{1/2} \propto (E)^{-1/4} \quad (6)$$

I.4 ESTABILIDADE DAS ESPUMAS

As espumas são sujeitas a interações físicas ou químicas que podem estabilizar ou desestabilizar as bolhas formadas. A estabilidade da espuma é determinada por fatores relacionados à solução e às propriedades interfaciais: drenagem gravitacional,

sucção capilar, elasticidade da superfície, viscosidade (da solução e da superfície), repulsão da dupla camada elétrica, dispersão e forças de atração, e por fim repulsão estérica.

A produção de espumas exige o emprego de trabalho mecânico, térmico ou químico, cuja intensidade é inversamente proporcional ao diâmetro das bolhas^[6,7]. Espumas são estabilizadas pela adição de agente espumante, que pode ser tensoativos, macromoléculas ou sólidos finamente divididos. O agente espumante reduz a tensão superficial e auxilia no aumento da área interfacial, minimizando o trabalho mecânico necessário para a formação da bolha. Além disto, esses agentes levam a formação de um filme protetor da superfície das bolhas, agindo então na prevenção do afinamento da lamela e da coalescência das bolhas^[6].

A energia superficial do sistema líquido-gás gera forças de contração na superfície das bolhas, que tende a diminuir a área de superfície e consequentemente a sua energia livre. Devido à esta força de contração na superfície, as bolhas tendem a adotar um formato esférico^[6,7].

A obtenção de espumas pelos métodos citados anteriormente produzem bolhas inicialmente separadas por grossas camadas da fase contínua, o que provoca a formação de bolhas esféricas. A drenagem do líquido sob o efeito da força da gravidade, muda o formato das bolhas de esférico para poliédrico. A menor densidade do gás favorece a migração das bolhas para a superfície do líquido (flotação), formando portanto a espuma na superfície do mesmo. Com o agrupamento das bolhas, a pressão hidrodinâmica externa das bolhas diminui, causando evaporação e a diminuição da pressão interna^[6,7]. O afinamento do filme lamelar, juntamente com forças de natureza mecânica podem provocar rompimento das bolhas.

Espuma com vida razoavelmente longa é tida como estabilizada e é indicativo que alguns mecanismos agem dentro dos estreitos filmes lamelares, separando as bolhas e se opondo às pressões mecânicas. Filmes líquidos podem ser reforçados pela adição de compostos que aumentam a rigidez lamelar e a estabilidade da espuma.

São três os fenômenos físicos fundamentais que instabilizam as espumas, levando ao colapso ou à coalescência das bolhas:

i) Difusão da fase gasosa da bolha de raio r_2 com maior pressão interna para uma outra de raio r_1 e menor pressão (vide figura 15), sendo $r_1 > r_2$, ou a difusão do gás contido na bolha para fora da espuma. A diferença de pressão entre duas bolhas de raios r_1 e r_2 é dada pela equação^[1]:

$$\Delta P = \gamma(1/r_1 - 1/r_2) \quad (7)$$

sendo r_1 e r_2 , o maior raio da curvatura das bolhas e γ a tensão interfacial.

Em espumas líquidas a camada de separação entre as duas bolhas (o filme lamelar) é permeável ao gás, de forma que este difundirá naturalmente da bolha de maior pressão para a bolha de menor pressão, esta difusão ocorre até o momento do colapso da bolha de menor tamanho. Através da equação 7 verifica-se que quanto maior a diferença entre os raios das bolhas, maior será a diferença de pressão (ΔP). De mesma forma, quanto menor for esta diferença entre os dois raios, mais lento será o fluxo de gás de uma bolha para outra.

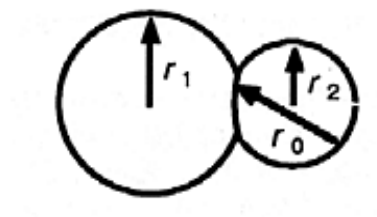


Figura 15: Representação da junção de duas bolhas de diferentes tamanhos, ainda sem coalescer.

ii) A segunda razão para a coalescência das bolhas é a ruptura do filme lamelar, devido à drenagem do filme, por fluxo capilar. O ponto onde há o encontro de várias bolhas (bordas de Plateau), apresenta uma pressão (P_B) menor que a pressão do filme lamelar (P_A) entre as bolhas. A partir da figura 16 e da equação (7) verifica-se que para R_{1A} maior que R_{1B} a pressão da região de centro das lamelas (P_A) é maior que a pressão na região das bordas de Plateau (P_B) e o líquido desloca-se das lamelas para as bordas de Plateau. O afinamento do filme, por drenagem provoca o seu rompimento, sendo este fenômeno mais lento que o provocado pela difusão^[6]. Neste caso, a estabilização das bolhas é alcançada apenas com o fortalecimento de processos contrários ao afinamento e deformação das lamelas.

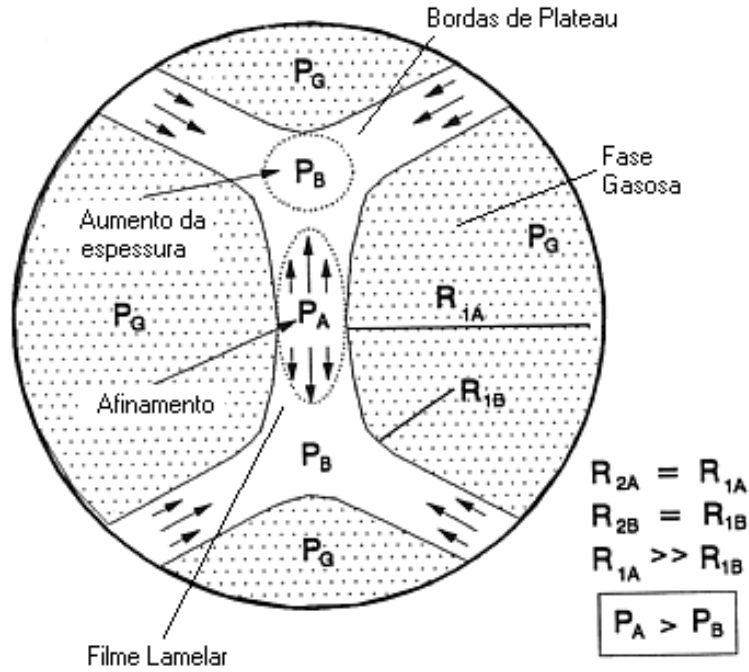


Figura 16: Representação esquemática do ponto de junção das bolhas^[7].

iii) A drenagem hidrodinâmica rápida do filme entre as bolhas, causada pela força da gravidade é o mecanismo mais rápido de desestabilização das bolhas, em relação aos outros dois processos mencionados. Supondo que não haja diminuição da espessura do filme, pode-se tratá-lo como uma fenda vertical, onde a drenagem do líquido contido em seu interior ocorre devido a força da gravidade. Pode-se representar as variáveis envolvidas na drenagem, bem como a importância de cada uma delas, através da seguinte equação:

$$J = g\rho\omega\delta^3/12\eta \quad (8)$$

onde J é o fluxo do líquido, δ é a espessura do filme, ω a distância entre duas paredes paralelas (interfaces), ρ a densidade e η a viscosidade do líquido respectivamente. É importante notar que um aumento da viscosidade pode diminuir a razão de drenagem do líquido e portanto estabilizar a espuma.

Os três mecanismos discutidos podem provocar uma diminuição da espessura do filme lamelar para valores críticos que variam entre 5-15nm, a partir daí o filme não é capaz de suportar por muito tempo a pressão exercida pelo gás dentro das bolhas e pode romper. Quando os dois lados do filme lamelar estão suficientemente próximos, os efeitos de gravidade tornam-se negligenciáveis e as interações interfaciais afetam o processo de aproximação das paredes do filme, o que pode provocar a ruptura do mesmo. A pressão interna das bolhas é controlada pela tensão interfacial do filme

lamelar. As interações interfaciais mais importantes para o distanciamento das paredes do filme são a repulsão eletrostática entre as interfaces carregadas e interações estéricas entre espécies adsorvidas nestas interfaces. A influência destes fenômenos são discutidas a seguir.

I.4.1 ELASTICIDADE DA SUPERFÍCIE LAMELAR

O filme da espuma necessita ser elástico de tal forma que resista à deformações sem sofrer ruptura. A expansão do filme causa o aumento tensão superficial local (vide figura17), induzindo a contração da superfície. Isto provoca o aumento da resistência a posteriores expansões e favorece o fluxo de líquido da região de menor tensão para a região de maior tensão superficial^[6,7].

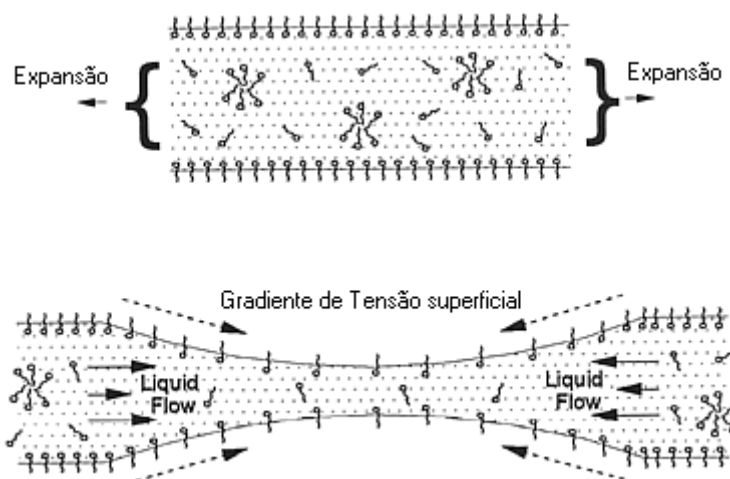


Figura 17: Origem da elasticidade da superfície da espuma^[1].

O aumento da resistência à expansão ocorre apenas quando é estabelecido equilíbrio no processo de adsorção do tensoativo no filme. Em filmes relativamente espessos este processo ocorre rapidamente mas em filmes finos pode não haver tensoativo próximo à região da superfície estendida, para restabelecer o equilíbrio rapidamente^[6,7]. Neste caso, o processo de restauração do equilíbrio ocorre através do movimento das moléculas do tensoativo adsorvidas ao longo da interface, dirigindo-se para a região de maior tensão superficial e o movimento do tensoativo do interior do filme para a interface. Este processo é chamado de efeito Gibbs-Marangoni^[6,7]. Outros fatores como a viscosidade podem influenciar a estabilidade da espuma.

I.4.2 POTENCIAIS ELÉTRICOS DE SUPERFÍCIE

Partículas sólidas ou substâncias orgânicas (carregadas eletricamente ou com grande densidade de carga) adicionadas na interface líquido-gás, causam a formação de uma camada elétrica, devido à carga das espécies adsorvidas. Íons de carga contrária se acumulam na interface e formam uma outra camada elétrica (figura 18). Estas duas camadas formam juntas, a dupla camada elétrica, que se localiza nas interfaces das lamelas. Há também a formação de uma camada difusa, no interior da lamela. A dupla camada elétrica presente nas interfaces da lamela impede uma aproximação das interfaces, devido à repulsão eletrostática, o que assegura um aumento de estabilidade da espuma. O potencial de repulsão (V_R) entre cada camada é dado pela equação a seguir.

$$V_R = V_1 \exp(-k\delta) \quad (9)$$

Onde δ é a distância entre as duas camadas e V_1 constante de proporcionalidade.

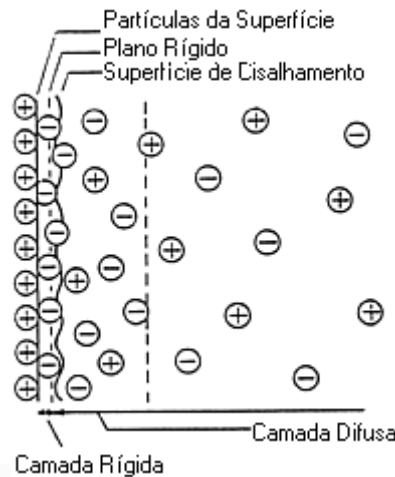


Figura 18: Dupla camada elétrica formada nas interfaces líquido-gás.

As interfaces da espuma podem sofrer interações atrativas, provocadas por forças do tipo van der Waals e London. A indução dipolo-indução-dipolo varia com o inverso da distância intermolecular elevado à 6ª potência e valores aproximados da energia potencial de atração podem ser calculados a partir da seguinte equação^[6]:

$$V_A = -\frac{V_2}{\delta^2} \quad (10)$$

Onde V_2 é uma constante particular para cada sistema.

Quando duas espécies carregadas aproximam-se, uma da outra, a soma dos potenciais repulsão e atração fornece a energia potencial total de interação^[6]:

$$V = V_R + V_A = [V_1 \exp(-k\delta)] - \frac{V_1}{\delta^2} \quad (11)$$

A figura 19 representa a curva da energia potencial das lamelas de uma espuma, em função da sua espessura. Nota-se que para valores de espessura relativamente altos, há a presença de um mínimo de energia onde pode-se dizer que o sistema encontra-se em um equilíbrio metaestável. Um mínimo de energia muito mais acentuado é encontrado para valores de espessura relativamente baixos, onde o filme alcança sua posição de equilíbrio.

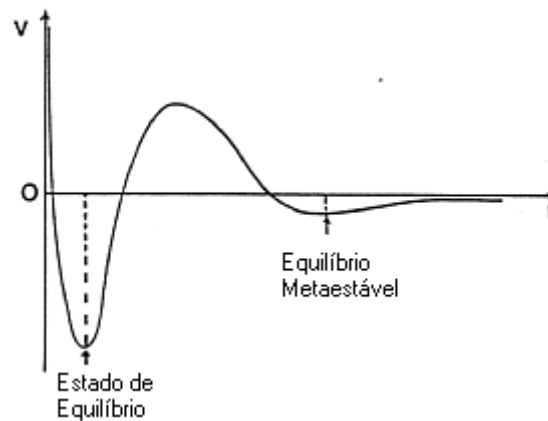


Figura 19: Energia potencial de interação em função da espessura da lamela^[6,7].

I.4.3 TENSOATIVOS

Tensoativo é uma classe de substâncias que têm a propriedade de serem adsorvidas nas superfícies e interfaces do sistema, alterando a energia livre das mesmas. O termo interface indica o contato entre duas fases imiscíveis, o termo superfície indica que uma das fases da interface é um gás^[28]. Normalmente os tensoativos diminuem a energia livre interfacial, mas podem também aumentá-la. Pode-se citar dentre as características do tensoativo a propriedade de formação e estabilização de bolhas.

As moléculas do tensoativo apresentam um grupo hidrofílico e outro hidrofóbico. O grupo hidrofílico é constituído por grupos funcionais de pequeno comprimento, em relação ao grupo hidrofóbico, e podem ter um forte caráter polar. O grupo hidrofóbico possui um forte caráter apolar, sendo geralmente formado por cadeias carbônicas do tipo $(CH_2)_n$. Desse modo, uma molécula de tensoativo é geralmente representada pelo esquema mostrado na figura 20.

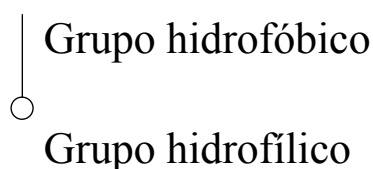


Figura 20: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.

Os tensoativos podem ser classificados quanto às características do grupo hidrofílico, que são normalmente grupos iônicos (aniônicos e catiônicos) ou com uma densidade de carga elétrica considerável (não-iônicos). Assim, eles apresentam uma forte afinidade com a água, e são capazes de carregar consigo as cadeias carbônicas, mesmo que longas ^[29].

I.4.3.1 Tensoativos Iônicos

Os tensoativos iônicos apresentam um alto grau de solubilidade, são instáveis em pHs fortemente ácidos ou básicos, geralmente são bons formadores de espuma. Os tensoativos aniônicos têm grupos sulfatos, sulfonatos, e carboxílicos entre outros, ligados à cadeia carbônica^[7,28]. Por outro lado os tensoativos catiônicos têm grupos amônio, e amina, entre outros, ligados ao grupo hidrofóbico. Podem ser citados como exemplos o dodecil sulfato de sódio (aniônico) e o cloreto de laurilamina.

I.4.3.2 Tensoativos Não-Iônicos

Os tensoativos não-iônicos possuem grupo hidrofílico formado por funções orgânicas com densidade de carga elétrica consideravelmente alta, porém inferior à densidade eletrônica dos tensoativos iônicos, possuem uma solubilidade menor e são mais estáveis em pHs fortemente ácidos ou básicos^[28]. São bons formadores e estabilizadores de espuma, como exemplos cita-se a família do alquilfenol etoxilado ($C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_nOH$).

I.4.3.3 Propriedades dos Tensoativos

A adsorção e a formação de micelas, ilustrada na figura 21, é uma das principais características dos tensoativos. Em uma dada concentração de tensoativo há formação de uma monocamada contínua de moléculas do tensoativo, adsorvidas na superfície do líquido. Acima desta concentração há a formação de estruturas ordenadas de moléculas do tensoativo que são denominadas micelas (figura 21). A concentração correspondente

ao início da formação dessas estruturas é chamada de concentração micelar crítica (CMC). As micelas podem apresentar formas cilíndricas, esféricas e lamelares.

A tabela I apresenta o valor da CMC para alguns tensoativos. Comparando-se os tensoativos aniônicos com os catiônicos, verifica-se que a diferença entre os valores é pequena, se comparada com os tensoativos não-iônicos. Esta diferença dos valores da CMC deve-se em grande parte às características do grupo polar da molécula.

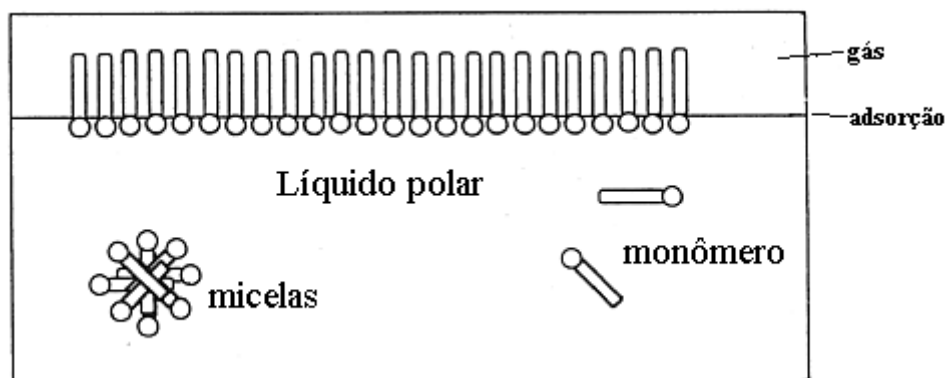


Figura 21: Esquema da adsorção e formação de micelas.

Tabela I: Valores de CMC para diferentes tensoativos^[7].

Tensoativos	Temperatura (°C)	C.M.C. (mol*L ⁻¹)	C.M.C.(%em massa)
Aniônico			
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	40	8,6x10 ⁻³	0,2
C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	60	1,2x10 ⁻³	0,4
Não-iônico			
C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ H	25	4x10 ⁻⁵	0,0014
C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₇ H	25	5x10 ⁻⁵	0,0025
Catiônico			
C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Br	27	2x10 ⁻³	0,46

Para entender as propriedade dos tensoativos, é importante conhecer a natureza das interações, entre as moléculas. Estas interações podem ser do tipo repulsão eletrostática, entre os grupos hidrofílicos dos tensoativos e atração do tipo van der Waals entre os grupos hidrofóbicos.

Quando a força de repulsão exercida pelo grupo hidrofílico é muito menor que a força de atração, exercida pelo grupo lipofílico, as moléculas têm a tendência de se agregarem mesmo à concentrações muito baixas. Quando o grupo hidrofóbico é muito

grande, ocorre a agregação das moléculas facilmente e o tensoativo é praticamente insolúvel em solventes polares, pode-se citar como exemplo $C_{26}H_{54}OH$. Em casos como estes a CMC é muito baixa e as propriedades de superfície tão fracas que dificilmente são detectadas^[29].

Por outro lado, a CMC aumenta com a carga e com o tamanho efetivo do grupo hidrofílico. Este efeito é análogo para grupos aniônicos ou catiônicos. No caso de tensoativos não-iônicos que têm uma carga polar fraca, a CMC será muito pequena. A adição de eletrólitos nos tensoativos iônicos reduz a densidade de carga, diminuindo a repulsão eletrostática e consequentemente aumenta a tendência de formação de micelas. Neste caso é necessário uma concentração menor de tensoativos para alcançar a CMC. Este efeito é muito pequeno, para tensoativos não-iônicos. Da mesma forma diminuindo a $[H^+]$ a densidade de carga do grupo aniônico aumenta, o que leva ao aumento das forças repulsivas e consequentemente da CMC. O mesmo ocorre com tensoativos catiônicos, porém para baixos valores de pH^[29].

A solubilidade dos tensoativos é fortemente dependente do tamanho e forma da cadeia carbônica, bem como outras propriedades físico-químicas. Em tensoativos com cadeia carbônica do tipo $(CH_2)_n$, e $n < 10$ a solubilidade é máxima, porém apresenta menor eficiência na produção e estabilização de bolhas. Para $9 < n < 19$, o tensoativo é parcialmente solúvel, porém sua capacidade de produzir e estabilizar bolhas é máxima^[29].

O grupo hidrofílico das moléculas do tensoativo, quando em solução, formam ligação hidrogênio com a água, o que aumenta seu volume molar, diminuindo a densidade de carga do grupo polar. Com o aumento da temperatura as ligações hidrogênio são rompidas, diminuindo o volume molar, aumentando a densidade de carga do grupo polar e o valor da C.M.C.^[29].

I.4.3.4 Concentração Micelar Crítica (C.M.C.) e Estabilidade das Espumas

A tensão superficial, a viscosidade, a pressão osmótica, a turbidez, bem como condutividade elétrica de soluções ou suspensões coloidais sofrem uma grande variação em seus valores quando se alcança a concentração de tensoativo onde são formadas as micelas, ou seja na C.M.C.^[7,29,30]. A figura 22 representa as mudanças que ocorrem em algumas propriedades físico-químicas, com a adição de tensoativo. Estas variações nas propriedades podem ser usadas para determinar a C.M.C.

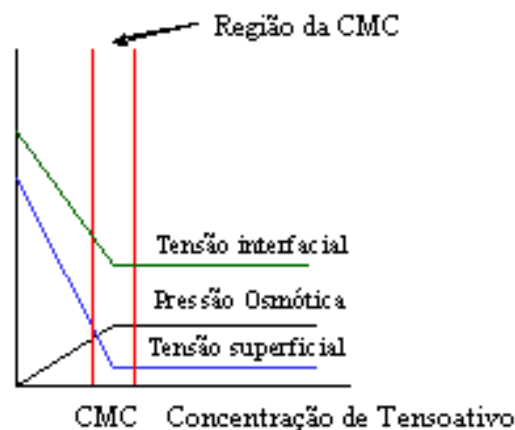
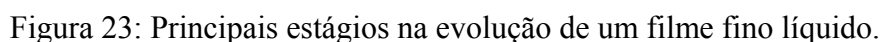


Figura 22: Representação esquemática da variação das propriedades físico-químicas com o aumento da concentração de tensoativo.

A formação e evolução do filme líquido durante a aproximação de duas bolhas em função da concentração de tensoativo é mostrada na figura 23^[7]. As principais etapas envolvidas no processo podem ser resumidas em^[7]:

- a) duas bolhas iguais aproximam-se, forma-se uma fina lamela e interações hidrodinâmicas são estabelecidas;
- b) a deformação da bolha leva à formação de pequenas ondulações na superfície;
- c) as ondulações desaparecem gradualmente e um filme plano e paralelo é formado. O filme líquido e plano é drenado sobre a ação da sucção pelas bordas de Plateau. As etapas seguintes dependem da concentração do tensoativo em solução;
- d) em concentrações de tensoativo inferiores a CMC, ocorre o crescimento das ondulações na superfície do filme e abaixo de uma espessura crítica há a ruptura do filme ou uma diminuição brusca da espessura, levando à uma estrutura metaestável ou estável. O processo de transição de metaestável para estável causa o aparecimento do "ponto preto", demonstrando que a espessura do filme é menor que o comprimento de onda na região da luz visível;
- e) o ponto preto aumenta em tamanho e cobre todo o filme;
- f) há a formação de um filme estável cujo tempo de vida pode ser virtualmente ilimitado e é dependente da pressão capilar;
- g) em concentrações de tensoativo muitas vezes acima da CMC, estruturas cristalinas são formadas pela acomodação das micelas na parte interna do filme. Mantendo-se grande distância entre as interfaces do líquido;
- h) o afinamento do filme se faz em várias etapas, onde em cada uma delas há uma diminuição da espessura e o estabelecimento de espessuras metaestáveis;



Isto mostra que a formação do filme de proteção nas interfaces se dá somente após atingir a concentração micelar crítica (CMC)^[7,30]. A estabilidade da espuma pode ser aumentada em muitas vezes, a partir da adição de tensoativo em concentrações muito acima da CMC^[6]. Nesta condição o fenômeno que controla a estabilidade é a presença de uma estrutura ordenada (estratificação) no filme lamelar. Esta estrutura é explicada pela formação de várias camadas de tensoativo paralelas dentro do filme, com espessura igual ao diâmetro das micelas formadas pelo tensoativo.

30

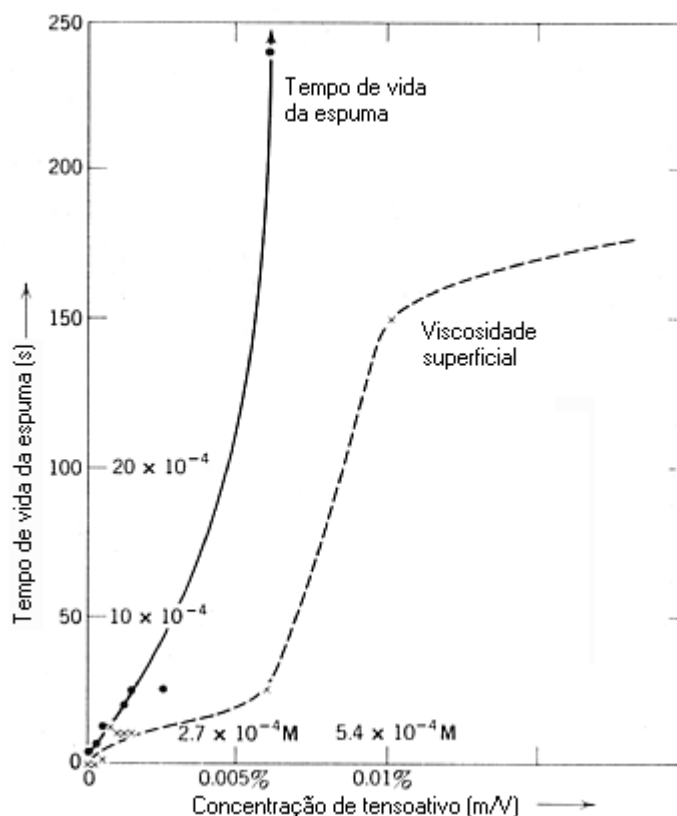


Figura 24: Evolução da viscosidade e do tempo de vida da espuma, em função da concentração de tensoativo^[31].

I.4.3.5 Influência de Fases Adicionais

A presença de uma terceira fase é capaz de promover a estabilidade da espuma ou prevenir a sua formação. Espumas estáveis podem ser obtidas a partir da mistura de um líquido isotrópico com uma fase de cristal-líquido. O recobrimento das lamelas da espuma por camadas do cristal-líquido promove a estabilidade devido ao aumento da viscosidade superficial. A estabilidade da espuma pode ser afetada pela presença de outras espécies adsorvidas, como óleos em espumas aquosas ou partículas sólidas. Esta terceira fase acrescenta uma maior estabilidade à espuma apenas quando esta fase é adsorvida na interface.

A presença de partículas sólidas, que são parcialmente molhadas em espumas aquosas, aumenta a estabilidade da espuma, pois são adsorvidas na interface e provocam o aumento da viscosidade superficial^[31].

CAPÍTULO II

EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta os materiais utilizados no desenvolvimento desta dissertação bem como a metodologia aplicada na preparação das suspensões coloidais, na preparação das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas e os princípios fundamentais relacionados à cada uma delas.

II 1 MATERIAIS E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

A tabela II apresenta a marca e o grau de pureza dos compostos e reagentes usados na síntese das amostras de espuma cerâmica.

Tabela II: Características dos reagentes utilizados na preparação das amostras.

Materiais	Marca	Grau de Pureza (%)	Peso Molecular(g)
Oxicloreto de Zircônio $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba	99,0	322,25
Ácido Sulfúrico	Mallinckrodt	97,5	98,08
Freon11- CCl_3F	Aldrich	99,8	137,37
IGEPAL1710 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_{10}\text{OH}$	Rhône-Poulenc	99,0	677,6
MC110 Éter poliglicólico de alquilamina	Cognis	99,0	Não disponível
EXTRAN	Merck	99,0	Não disponível

II.1.1 PREPARAÇÃO DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS A BASE DE ZIRCÔNIO

A suspensão coloidal estável, correspondente à região C do diagrama apresentado na figura 1, foi preparada pelo procedimento proposto por Chiavacci *et al*^[4]. O procedimento consiste na adição lenta da solução aquosa de oxicloreto de zircônio 1,48 mols/L em solução de ácido sulfúrico 1,48 mols/L aquecido à 80°C, até atingir a proporção de 15:1 $\text{ZrOCl}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$. A suspensão foi resfriada até temperatura ambiente e dialisada contra água destilada na proporção 1:10 ($V_{\text{susp}}/V_{\text{água}}$) por 24 horas.

A concentração de Zr^{4+} foi aumentada pela evaporação do solvente à 50°C em um aparelho evaporador rotatório. A partir do sol com $[\text{Zr}^{4+}]$ igual a 0,50mol.L⁻¹

obteve-se suspensões com concentrações iguais a 2,49 e 5,42 mol.L⁻¹. Acima deste último valor ocorre a formação de precipitados.

II.1.2 PREPARAÇÃO DOS GÉIS

Os géis foram preparados através da concentração da suspensão coloidal e do ajuste da proporção ZrOCl₂/H₂SO₄, afim de diminuir o tempo e a temperatura de gelatinização para valores entre 23-25°C e proporcionar uma maior estabilização das bolhas da espuma.

A mudança da proporção ZrOCl₂/H₂SO₄ de 15:1 (região C, figura1) para 3,5:1 (região B, figura1) foi feita pela adição sob agitação magnética de ácido sulfúrico concentrado à temperatura de 25°C. O ajuste da proporção da suspensão coloidal de 15:1 para 3,5:1 foi feito com o objetivo de assegurar o processo de gelatinização termoestimulada, que para esta proporção e concentração de Zr⁴⁺ próxima de 5,42mols.L⁻¹ ocorre próximo à temperatura ambiente (23-25°C), em tempos que variam de 17-19min. Estas características são muito importantes na manufatura da espuma, pois assegura a estabilidade das bolhas, quando da sua formação.

II.1.3 FORMAÇÃO DA ESPUMA

A formação de espuma num dado sistema pode ser feita através da adição de líquidos voláteis a baixas temperaturas na suspensão. O Freon11, tem peso molecular de 137,37g.mol⁻¹, densidade de 1,494g.mL⁻¹ a 20°C e ponto de ebulição a 23,7°C, é praticamente insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos^[32]. Pequenas alíquotas deste líquido (1-5% em volume) podem ser adicionadas para a obtenção de volumes consideráveis de espuma. As interações da fase contínua durante a gelatinização não são afetadas pela adição deste componente, justamente por ser praticamente insolúvel em meio aquoso. Além disso, seu baixo ponto de ebulição simplifica e diminui os custos do processo de produção da espuma, por não exigir aquecimento muito acima da temperatura ambiente e portanto equipamentos complexos.

A espuma foi formada a partir de 1,0mL de suspensão coloidal (razão ZrOCl₂/H₂SO₄≈3,5:1) onde adicionou-se quantidade desejada da solução de tensoativo, e efetuou-se agitação por 1 minuto. Após 4 minutos de encubação à 23°C, foi adicionada quantidades pré estabelecidas de Freon11 à temperatura de 0°C. Após agitação vigorosa do sistema por 1 minuto, este foi exposto à temperatura de 25°C por 1 min. Estas operações foram efetuadas em frascos cilíndricos (D=10mm, A=60mm)

hermeticamente fechados. A espuma foi gerada pela evaporação do Freon11 promovida pela abertura do frasco e conseqüente diminuição da pressão do sistema. Após a gelatinização e envelhecimento da espuma à temperatura ambiente o gel foi seco em estufa à temperatura constante de 50°C por 48 horas.

II.1.3.1 Efeito da quantidade de tensoativo e Freon11

O efeito da adição de diferentes quantidades de tensoativos na estabilidade do sol frente a gelatinização, na formação de micelas e nas características estruturais das espumas foi analisado. A concentração de tensoativo na suspensão foi variada de 2mg.L⁻¹ a 2,0 g.L⁻¹. Foram testados três tensoativos diferentes, IGEPAL 710, EXTRAN e MC110. A quantidade de Freon11 foi mantida constante (30μL) durante o processo de formação da espuma.

Analisou-se igualmente o efeito da quantidade de Freon11 nas características estruturais da espuma. Neste caso, manteve-se constante a quantidade adicionada de tensoativo (concentração de tensoativo igual a 1,5mg .L⁻¹). A composição das amostras estudadas encontram-se nas tabelas III e IV.

Tabela III: Composição das amostras analisadas no estudo do efeito da concentração e tipo de tensoativo, para concentração de Freon11 de 3,0% (vol).

Concentração de tensoativo IGEPAL710(mg.L ⁻¹)	Concentração de tensoativo EXTRAN(mg.L ⁻¹)	Concentração de tensoativo MC110(mg.L ⁻¹)
2,0	2,0	2,0
2,4	2,4	2,4
2,8	2,8	2,8
2,9	2,9	2,9
3,0	3,0	3,0
3,1	3,1	3,1
3,2	3,2	3,2
3,6	3,6	3,6
4,0	4,0	4,0
50,0	50,0	50,0
500	500	500
1000	1000	1000
1500	2000	2000
2000		

Foram preparadas amostras contendo tensoativo IGEPAL710 com concentração fixa de 1,5g/L e concentrações de Freon11 de 1,5 a 5,0 com intervalo de 0,5% e de 5,0 a 10,0% com intervalo de 1,0%.

II.1.4 ENVELHECIMENTO E SECAGEM DAS ESPUMAS

As espumas obtidas a partir de sois de concentração de zircônio igual a $5,42\text{mol.L}^{-1}$, $1,5\text{g.L}^{-1}$ de tensoativo IGEPAL710 e 3,0 vol% de freon11, foram envelhecidos à temperatura ambiente em tubo fechado durante 6, 36, 72, 108, 144, 168, 192, 216 e 240 horas. O efeito do período de maturação na retração e perda de massa durante a secagem foi analisado. A secagem foi efetuada a 50°C em atmosfera controlada (umidade relativa de 15%) por 48 horas.

II.1.5 TRATAMENTO TÉRMICO DOS GÉIS

Os géis envelhecidos, foram secos em estufa à temperatura de 50°C por 48 horas e depois por 12 horas à temperatura de 130°C . As amostras foram tratados termicamente de 400 a 1200°C , com intervalo fixo de 100°C , por uma hora.

II.2 CARACTERIZAÇÃO

Foi determinada a CMC das suspensões contendo os três tensoativos empregados na preparação da espuma, foi estudado o efeito do tempo de envelhecimento, da quantidade de Freon11 e de tensoativo nas propriedades da espuma. As condições experimentais empregadas na caracterização das amostras são descritas a seguir.

II.2.1 DETERMINAÇÃO DA CMC

A concentração micelar crítica foi determinada a partir de medidas da condutividade da suspensão coloidal. Utilizou-se o condutímetro Crison/GLP32, com eletrodos de platina e constante de célula $K=1,05$. A temperatura de 25°C das amostras foi controlada por imersão em banho termostatisado. Foram analisadas soluções dos tensoativos de nome comercial IGEPAL710 contendo em sua composição nonilfenol etoxilado e polietileno glicol, e o tensoativo EXTRAN.

As amostras foram preparadas a partir de 25mL de suspensão coloidal e adições sucessivas de solução diluída de tensoativo, usando uma micropipeta de 100 μL com

precisão de 1,0 μ L. As soluções de tensoativos foram preparadas a partir da diluição do tensoativo em água, variando-se a proporção em massa de tensoativo (g) com auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,0001g.

Foram feitas 5 medidas de condutividade para cada amostra, utilizando-se como fundo de escala mS ou μ S, e precisão de 0,01 μ S. A partir dos valores obtidos calculou-se o valor médio da condutividade para cada amostra.

A concentração micelar crítica das soluções de tensoativo foi determinada igualmente a partir de medidas turbidimétricas.

A evolução da turbidez das amostras em função da concentração de tensoativo foi analisada utilizando-se um nefelômetro Del Lab, DLA1000, com radiação policromática emitida por um filamento de tungstênio. O nefelômetro foi calibrado com soluções padrão de formazida, portanto a intensidade espalhada é dada em unidades de transmissão de formazida (FTU). Os ensaios foram feitos à temperatura de 23°C.

II.2.2 REOLOGIA DAS SUSPENSÕES

A evolução da viscosidade com o aumento da concentração de tensoativo foi estudada, através de medidas reológicas efetuadas em um reômetro de marca CarriMed empregando um dispositivo placa-placa, de 4,0cm de diâmetro, distância entre as placas de 200 μ m. A tensão foi medida em função da velocidade de cisalhamento variando de 0,1-200s⁻¹, rampa de 20s⁻¹min⁻¹ e patamar de 10min. Foram utilizadas amostras dos sóis estáveis, com proporção ZrOCl₂/H₂SO₄ igual a 15:1, afim de que não houvesse nenhuma modificação na viscosidade do sistema, com o tempo. Estudou-se amostra sem tensoativo, e com concentrações variando entre 2,5 e 5,0mg.L⁻¹. Foram analisadas as amostras contendo os tensoativos IGEPAL710 e EXTRAN.

O tempo de gelatinização foi determinado igualmente através de medidas reológicas, empregando-se condições experimentais análogas às anteriores.. Determinou-se a evolução da viscosidade da suspensão com o tempo, das amostras mantidas em diferentes temperaturas e contendo diferentes concentrações dos tensoativos EXTRAN e IGEPAL710.

II.2.3 PERDA DE MASSA E RETRAÇÃO DURANTE A SECAGEM

A perda de massa e retração das amostras durante a secagem foi estudada com o auxílio de uma câmara de secagem, com temperatura fixa em 50°C e umidade relativa do ar de 15%. Foram usadas amostras cilíndricas com 10mm de diâmetro e 20mm de

altura ($D=10\text{mm}$ e $A=20\text{mm}$).

II.2.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO

A natureza das interações envolvidas no processo de gelatinização das suspensões contendo tensoativo foi analisada através da espectroscopia de absorção no infravermelho, utilizando-se um espectrômetro por transformada de Fourier na região de $4000\text{-}200\text{cm}^{-1}$ de marca Perkin Elmer e modelo Spectrum2000.

Amostras liofilizadas do sol e do gel foram misturadas ao pó de KBr e foram compactadas na forma de pastilhas. A pressão utilizada para a prensagem das pastilhas foi de 8 toneladas e a proporção em massa KBr:amostra de 10:1 foi mantida constante.

II.2.5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE REAL E APARENTE DAS ESPUMAS

A densidade real e aparente das amostras foi determinada em picnômetro de hélio e de fluido seco, respectivamente. Antes dos ensaios as amostras foram mantidas em estufa por 12 horas à temperatura de 130°C , para eliminação das espécies adsorvidas. Foram analisadas amostras contendo diferentes tipos e concentrações de tensoativo, diferentes concentrações de Freon11 e por fim, com diferentes tempos de maturação.

A densidade real foi determinada no picnômetro de hélio AccuPycc1330 da Micromeritics, utilizando-se porta amostras de $3,0\text{mL}$ e pressão de 20psia.

A densidade aparente das espumas foi determinada através do picnômetro de fluido seco GeoPyc1360 da Micromeritics, utilizando-se um porta amostras de $4,0\text{mL}$, força de 28N e 10 medidas em cada ensaio.

II.2.6 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DA ESPUMA

Determinou-se a distribuição de tamanho de poros da amostra, bem como a sua porosidade através de ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, utilizando-se o aparelho AUTOPOREIII, fabricada pela Micromeritics. Foi usado um porta-amostra (penetrômetro) para sólidos, de volume igual a $3,0\text{mL}$ e constante capacitiva de $10,79\mu\text{L/pF}$. As amostras foram pré-tratadas em estufa por 12 horas à temperatura de 130°C mesmo depois de secas, para a dessorção dos gases presentes na superfície. A pressão aplicada durante o ensaio foi controlada entre 0,5-40000psia.

II.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microestrutura das espumas foi observada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM-T330A, empregando-se uma tensão de 20KV. As amostras foram fixadas em suporte de alumínio, utilizando-se cola condutora à base de grafite coloidal. As amostras foram recobertas por uma camada delgada de ouro, utilizando-se um metalizador Edwads modelo S150B.

II.3 FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

II.3.1 REOLOGIA

O termo reologia vem do grego : rheo (escoar) e logos (ciência) e foi sugerido por Bingham e Crawford para descrever o escoamento de líquidos e a deformação de sólidos^[33]. O comportamento reológico apresenta dois extremos: fluídos viscosos Newtonianos e sólidos elásticos Hookeanos. Muitos materiais, e sobretudo aqueles de natureza coloidal, mostram um comportamento mecânico intermediário entre esses dois extremos, evidenciando tanto características viscosas como elásticas. Esses materiais são chamados de viscoelásticos^[33].

O comportamento reológico de sistemas coloidais é geralmente muito complicado, refletindo não só características das partículas individualmente, mas também interações partícula-partícula e partícula-solvente. As partículas primárias podem se interconectar por ligações covalentes ou por ação de forças de atração de Van Der Waals, ou simplesmente por emaranhamento mecânico^[33].

II.3.1.1 Sistemas Newtonianos

A lei de Newton para o escoamento pode ser compreendida ao se considerar o bloco hipotético de líquido ilustrado na figura 25, que é constituído por camadas paralelas de moléculas onde o plano inferior é fixo e o plano superior move-se sob a ação de uma força (F) a uma velocidade constante (v). A diferença de velocidade (dv) entre dois planos de líquido, separados por uma distância dx, é o gradiente de

velocidade de cisalhamento ou gradiente de cisalhamento $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}$ (13). A força por unidade de área (F/A) requerida para o escoamento é chamada de tensão de cisalhamento, τ ^[34].

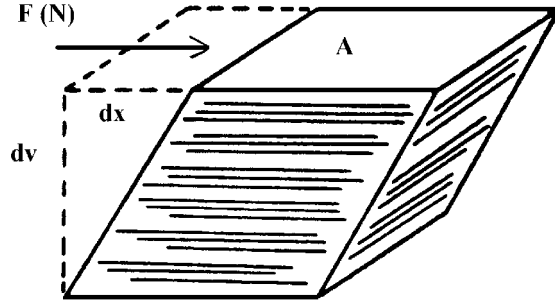


Figura 25- Representação esquemática da força de cisalhamento requerida para produzir uma velocidade de cisalhamento definida entre os planos paralelos de um bloco de material^[35].

Newton foi o primeiro a estudar quantitativamente as propriedades de escoamento dos líquidos. Ele verificou que a velocidade de cisalhamento é diretamente proporcional à tensão de cisalhamento, de modo que^[33]:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (14)$$

onde η (Pa.s) é a viscosidade. Esta relação é análoga a várias leis empregadas para descrever fenômenos de transporte, como por exemplo a lei de Ohm para a resistividade elétrica. Esta analogia permite interpretar fisicamente a viscosidade como sendo a resistência ao escoamento de um sistema submetido a uma tensão mecânica. Desse modo, quanto maior a viscosidade de um líquido, maior a tensão de cisalhamento (τ) requerida para produzir uma certa taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). A curva da tensão de cisalhamento em função da velocidade de cisalhamento, ou seja, o reograma τ versus $\dot{\gamma}$, para fluidos Newtonianos é uma linha reta que passa pela origem (figura 26, curva (a)).

II.3.1.2 Sistemas Não-Newtonianos

Os sistemas reais, isto é, dispersões líquidas ou sólidas, suspensões coloidais e emulsões, entre outros, não obedecem ao comportamento linear previsto pela equação de Newton para o escoamento (figura 26). Estes sistemas não-Newtonianos podem ser classificados em: plásticos, pseudoplásticos e dilatantes^[33,34,35]; uma breve descrição de cada um desses comportamentos é apresentada a seguir.

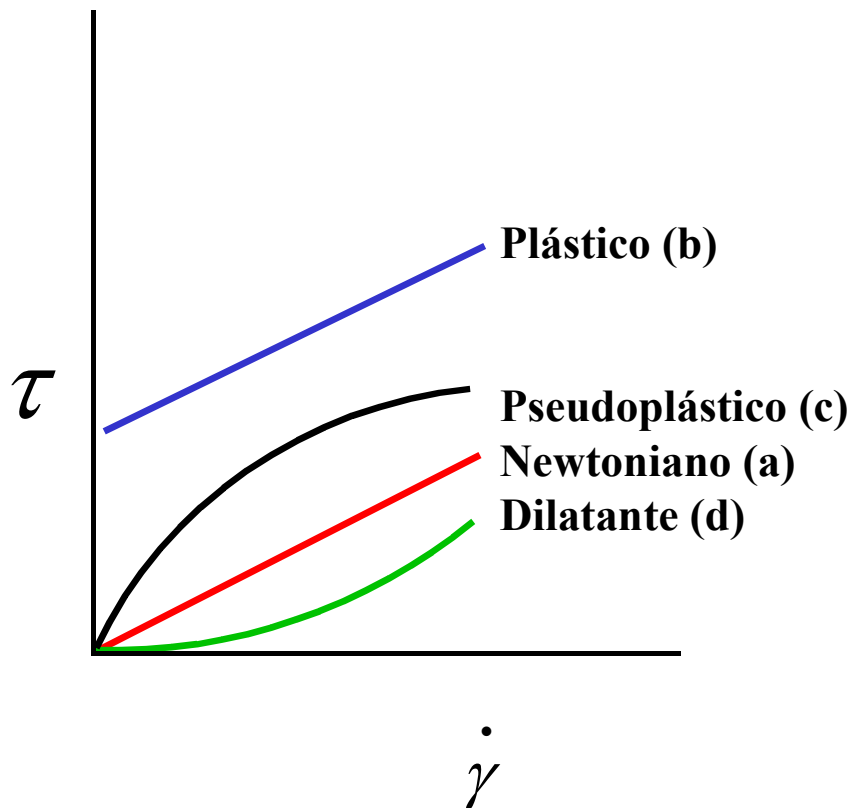


Figura 26: Representação dos reogramas típicos de fluidos Newtonianos (a), plásticos (b), pseudoplásticos (c) e dilatantes (d)^[33].

II.3.1.2.1 Escoamento Plástico

O comportamento típico do escoamento de um fluido plástico está representada pela curva (b) da figura 26. Este tipo de material também é conhecido como fluido de Bingham, em homenagem ao pioneiro da reologia moderna e primeiro pesquisador a estudar substâncias plásticas de forma sistemática^[33]. O escoamento plástico está associado à presença de partículas floculadas em suspensões concentradas.

A curva de escoamento plástico apresenta uma região de comportamento linear, mas não passa pela origem. O prolongamento da região linear desta curva corta o eixo da tensão de cisalhamento em um ponto conhecido como ponto de escoamento (τ_0). O

comportamento deste tipo de fluido pode ser bem descrito pela equação da reta:

$$\tau = \tau_o + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (15)$$

O ponto de escoamento está associado aos contatos entre partículas adjacentes (ocasionados por forças do tipo Van Der Waals), que devem ser quebradas para permitir o escoamento. Consequentemente, o ponto de escoamento é uma indicação da força de floculação: quanto mais floculada a suspensão, maior o ponto de escoamento. As forças de fricção entre partículas em movimento em suspensões concentradas também podem contribuir para o ponto de escoamento^[33].

II.3.1.2.2 Escoamento Pseudoplástico

A curva (c) apresentada na figura 26 é típica de fluidos pseudoplásticos. A curva de um material pseudoplástico não é linear e passa pela origem; consequentemente, não apresenta ponto de escoamento. Portanto, a viscosidade de um material pseudoplástico não pode ser expressa por um único valor. Os reogramas de materiais pseudoplásticos resultam de uma ação de cisalhamento sobre cadeias longas em solução. Conforme a tensão de cisalhamento aumenta, as moléculas alinham-se na direção de escoamento do fluido, reduzindo a resistência ao movimento. Assim, pode-se dizer que o fluido "afina" sob ação da tensão de cisalhamento.

II.3.1.2.3 Escoamento Dilatante

O escoamento dilatante é encontrado em certas suspensões com alta porcentagem de sólido disperso, que exibem um aumento na resistência ao escoamento com o aumento da velocidade de cisalhamento (figura 26d). Este tipo de sistema apresenta um aumento no volume quando é submetido ao cisalhamento. Os materiais que possuem propriedades de escoamento dilatante são, invariavelmente, suspensões contendo uma alta concentração (>50 %) de partículas pequenas defloculadas. Entre os exemplos clássicos encontram-se as gomas, colas, e pastas de amidos e de argilas. Seria de se esperar que sistemas particulados como estes exibissem comportamento plástico. A explicação para o comportamento dilatante é que, em repouso as partículas apresentam um empacotamento compacto, com uma quantidade mínima de volume interpartículas, ou vazios. Entretanto, a quantidade de solvente é suficiente para

preencher este volume e permitir o movimento relativo das partículas quando a amostra é submetida a baixas velocidades de cisalhamento. Conforme a tensão de cisalhamento aumenta, o sistema expande-se, pois as partículas movem-se rapidamente umas sobre as outras assumindo um empacotamento mais aberto. Consequentemente, o volume interpartículas aumenta e, como a quantidade de solvente permanece constante, a resistência ao escoamento aumenta porque as partículas não estão suficientemente lubrificadas. Eventualmente, a suspensão pode tornar-se uma pasta rígida; quando a tensão é removida, este sistema retorna ao seu estado original^[33]. Note que este tipo de escoamento é o inverso do pseudoplástico, pois o fluido "engrossa-se" com o cisalhamento.

II.3.1.2.4 Tixotropia

Os materiais plásticos e pseudoplásticos podem apresentar a propriedade de afinar-se com a aplicação de velocidades de cisalhamento crescentes. Quando a velocidade de cisalhamento é removida, as tensões de cisalhamento são relaxadas e o sistema tenderá a readquirir a estrutura inicial, de tal forma que as curvas obtidas com valores crescentes e decrescentes de γ são deslocadas, resultando em uma histerese. Este fenômeno é conhecido como tixotropia. Um exemplo clássico de comportamento tixotrópico é fornecido por sistemas floculados de óxido de ferro (III), alumina e muitas argilas, que se "liqüefazem" por agitação e se "solidificam" em repouso. Uma utilização prática da tixotropia aparece na indústria de tintas, pois deseja-se que a tinta esco durante a aplicação (alta velocidade de cisalhamento), e logo após, reconstitua sua "estrutura" original deixando de escoar^[33,34].

Alguns sistemas apresentam uma maior resistência a fluir quando da remoção da velocidade de cisalhamento, de forma que a histerese apresenta a curva correspondente à diminuição da velocidade de cisalhamento deslocada para a esquerda da curva de aumento de velocidade (figura 27). Este fenômeno é conhecido como anti-tixotropia; se o sistema for submetido a consecutivos ciclos de velocidade de cisalhamento crescentes e decrescentes, ele tenderá ao equilíbrio e as curvas de subida e descida serão coincidentes. A anti-tixotropia não pode ser confundida com a reopexia, característica de materiais dilatantes. Os sistemas dilatantes são defloculados e a fase sólida ocupa mais de 50% do volume, enquanto que nos anti-tixotrópicos a fase sólida representa menos de 10% do volume, sendo floculado^[33,34].

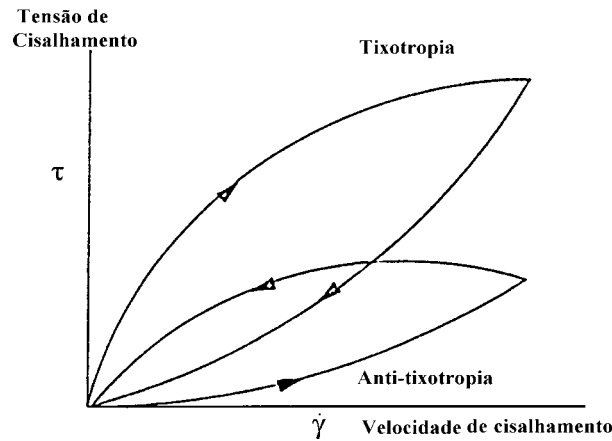


Figura 27: Reogramas típicos de material tixotrópico e anti-tixotrópico^[35].

II.3.1.3 Determinação de Propriedades Reológicas

O sucesso na determinação das propriedades reológicas de um sistema depende da escolha correta do instrumento a ser utilizado. É óbvio que para sistemas Newtonianos, onde a tensão e a velocidade de cisalhamento são diretamente proporcionais, basta medir um único ponto e a extrapolação de uma linha reta até a origem fornecerá o reograma completo. Entretanto, a maioria dos sistemas são não-Newtonianos e portanto, o equipamento deve permitir uma variação na taxa (e/ou tensão) de cisalhamento para que o reograma completo possa ser construído. Os instrumentos usuais para este tipo de medida são os viscosímetros rotacionais, onde a amostra é cisalhada entre as paredes interna e externa do porta-amostras, cujas geometrias usuais compreendem cilindros concêntricos, cone-placa ou placa-placa^[34,35].

No viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos (figura 28a) a amostra a ser analisada é colocada no espaço entre os cilindros coaxiais, sendo o cilindro externo estacionário (raio R_1) e o interno (raio R_2 , comprimento L) tem a velocidade angular controlada (ω) pela ação de um torque (M). O sistema é acionado por um motor sincronizado e a medida é obtida a partir da transformação do torque mecânico em um sinal elétrico, através de um potenciômetro conectado ao dinamômetro do viscosímetro. Desta forma é possível construir o reograma tensão de cisalhamento (τ) versus velocidade de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), empregando as relações^[5]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega \bar{R}}{(R_2 - R_1)} \quad \tau \approx \frac{M}{2\pi R^2} \quad (16)$$

onde $\bar{R}$ é o raio médio $[(R_1+R_2)/2]$.

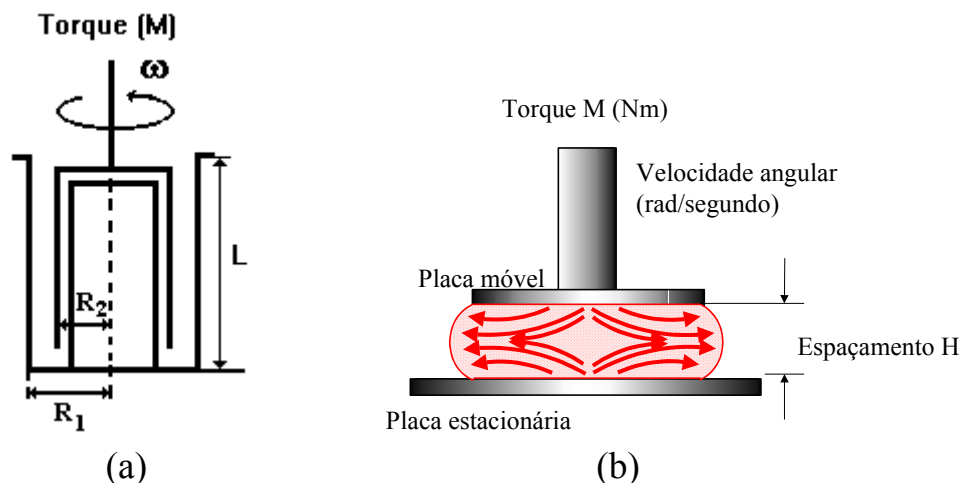


Figura 28: Representação esquemática de um viscosímetro de cilindros concêntricos (a) e de placa-placa (b) ^[35].

A grande desvantagem desta geometria é que a tensão de cisalhamento aplicada varia entre os cilindros interno e externo. Em materiais plásticos, por exemplo, a porção próxima ao cilindro interno pode estar acima do ponto de escoamento e comporta-se como líquido, enquanto a porção externa pode encontrar-se abaixo do ponto de escoamento, comportando-se como um sólido ^[36]. Esse tipo de problema é tanto maior quanto maior é a diferença entre R_1 e R_2 .

Na geometria placa-placa (figura 28b) a amostra é submetida a sucessivas velocidades de cisalhamento pela ação do movimento de rotação da placa superior ^[37]. A vantagem desta geometria é que não ocorre grande variação na tensão de cisalhamento através da amostra porque a distância entre as duas placas é muito pequena (da ordem de dezenas ou centenas de microns). Assim, a tensão de cisalhamento é praticamente uniforme por toda a amostra.

II.4 CÂMARA DE SECAGEM DE AMOSTRAS GELATINOSAS.

Para estudar a secagem dos géis foi construído um equipamento que permite acompanhar a perda de massa e a retração de amostras em condições de temperatura e umidade controlada. O princípio de funcionamento desse equipamento é descrito a seguir (figura 29).

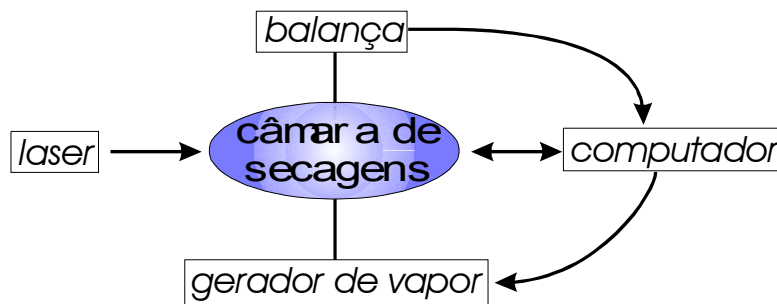


Figura 29: Diagrama dos principais componentes do sistema de secagem.

Princípio de funcionamento:

Um diagrama evidenciando os principais componentes do sistema desenvolvido especialmente para o estudo da secagem de amostras gelatinosas, é mostrado na figura 30. Basicamente foram instalados em uma estufa comercial, sensores de temperatura e de umidade relativa, uma balança, um gerador de vapor e um dispositivo de medição de tamanho a LASER. Estes componentes estão ligados a uma interface, instalada num dos "slots" do microcomputador, que recebe as instruções do programa de gerenciamento do sistema e comanda todas as funções da estufa e seus periféricos.

A medição da temperatura da superfície da amostra e da estufa, é feita com auxílio de dois sensores do tipo Pt100. Durante a evaporação, a partir da superfície, a amostra funciona com um bulbo úmido e a diferença de temperatura entre a amostra e a câmara fornece informações sobre o final do primeiro estágio de secagem. Uma vez feita a medição da temperatura da estufa e conhecendo o valor fixado, o programa executa um algoritmo proporcional integral (PID), e determina a potência necessária para corrigir o desvio encontrado. Esta potência necessária para corrigir o desvio encontrado é aplicada à resistência elétrica de aquecimento da estufa.

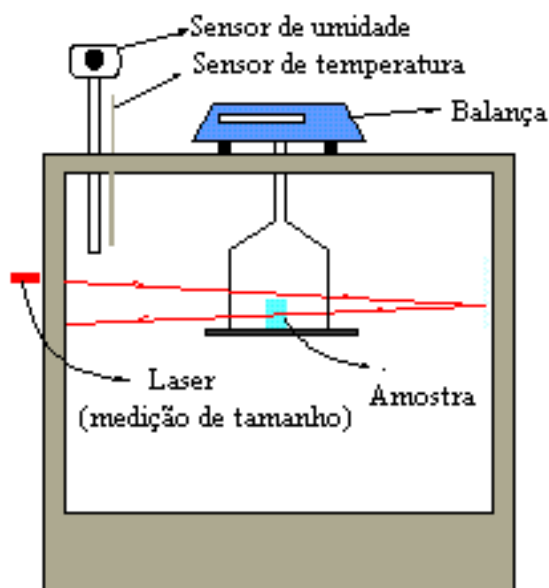


Figura 30: Representação esquemática da câmara de secagem dos géis.

O controle da umidade relativa é feito com auxílio de um sensor do tipo capacitivo, constituído de um circuito que transforma esta grandeza em umidade relativa proporcional ao sinal elétrico, que é transformado pela interface em sinal digital e transmitido ao microcomputador. A umidade é regulada através de uma válvula que permite a entrada de vapor para a estufa. Uma vez feita a medição da umidade relativa e conhecendo o valor previamente fixado, o programa executa um algoritmo PID e determina o tempo de abertura da válvula necessária para corrigir o desvio encontrado.

A medição de peso da amostra é efetuada com uma balança eletrônica analítica, instalada na parte superior da estufa. Uma haste termicamente isolada conecta o porta-amostra ao prato da balança. A interface serial da balança é utilizada para os comandos de taragem e transferências de dados para o microcomputador.

A medida de tamanho da amostra é feita com o auxílio de um LASER e uma célula fotosensível, montados sobre uma estrutura móvel que se desloca com auxílio de um motor de passo. Um espelho colocado no outro lado da amostra reflete a luz sobre o sensor. A amostra impede a passagem de luz para o detector, permitindo efetuar a medida de dimensão sem contato mecânico com o corpo gelatinoso.

O programa monitora a posição do motor de passo, através da interface, verificando o número de passos entre o início e o fim da amostra. O cálculo da tamanho é feito levando-se em conta que cada passo percorre 0,46mm.

II.5 DENSIDADE

A densidade de um corpo é definida como sendo a razão da massa pelo volume. Um mesmo composto pode apresentar diferentes valores de densidade, bastando para isto modificar seu volume sem aumentar sua massa. Compostos cristalinos que apresentam mudança de fase, com a temperatura por exemplo, podem variar seu volume sem variar sua massa. Neste caso, um mesmo composto pode apresentar pelo menos dois valores diferentes de densidade^[38].

A densidade de um composto dependerá principalmente do fator de ocupação do volume, que é função da organização estrutural de seus elementos e/ou da presença de espaços vazios internos e poros. Assim, fica claro a necessidade de se definir alguns tipos de densidade. Por definição a densidade pode ser dividida em três tipos diferentes, são eles: densidade absoluta ou teórica, densidade real e aparente. A densidade de um composto pode ser calculada a partir de dados da sua estrutura cristalina, sendo chamada de densidade teórica.

II.5.1 DENSIDADE ABSOLUTA E REAL

A razão entre a massa e o volume ocupado pelos elementos que constituem o material é chamada de densidade absoluta^[38]. Deste modo, a contribuição do volume dos poros ou vazios internos, deve ser negligenciada, na determinação da densidade absoluta. Materiais não porosos podem ter sua densidade absoluta medida pelo deslocamento de qualquer fluido, desde que este não reaja com a amostra. A precisão na determinação da densidade absoluta é limitada pela precisão da medida do volume do material. Sólidos cristalinos ou amorfos podem conter poros fechados que não poderão ser penetrados completamente pelo fluido. Neste caso a densidade medida experimentalmente é chamada de densidade real, sendo inferior ao valor da densidade absoluta.

Os aparelhos usados para a medida de volume do sólido são chamados de picnômetros, palavra surgida do grego, significando grossura, espessura ou densidade^[38]. Estes instrumentos são os mais utilizados na determinação da densidade real de sólidos porosos, a maioria opera com o princípio do deslocamento de gás. O gás hélio é o mais usado por ser inerte e ter átomos de tamanho pequeno, apropriado para penetrar em pequenos poros.

Quando o gás não consegue penetrar em alguns poros e espaços vazios a

contribuição destes volumes é contada na medida do deslocamento do gás. Tem-se aí a densidade real, onde o volume determinado é o volume absoluto do sólido mais os espaços vazios inacessíveis ao gás.

Os picnômetros de hélio oferecem simplicidade na operação aliada à grande velocidade e precisão^[39]. Um diagrama esquemático de um picnômetro é mostrado na figura 31. O volume V_c na área hachurada corresponde à célula do porta amostra e V_{Am} o volume da amostra. Após o sistema ser preenchido com hélio e a pressão interna se igualar com a ambiente, a célula do porta amostra é pressurizada à P_2 , cerca de 15PSI acima da pressão ambiente. A válvula V_1 é aberta para conectar o volume adicional V_A à célula e consequentemente há um abaixamento da pressão na célula até um valor P_1 . Medindo P_1 e P_2 , o volume do sólido é calculado a partir da fórmula:

$$V_{Am} = V_c + \frac{V_A}{1 - \frac{P_2}{P_1}} \quad (17)$$

A equação (7) foi derivada, assumindo-se o comportamento do gás como sendo ideal. O hélio à temperatura e pressão próximas da ambiente tem comportamento próximo do gás ideal.

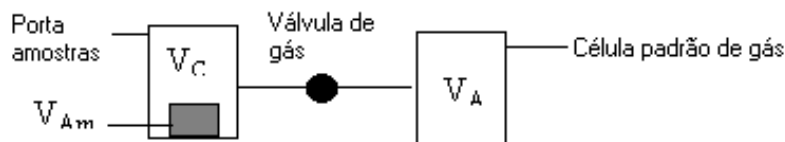


Figura 31: Representação esquemática de um picnômetro de hélio.

II.5.2 DENSIDADE APARENTE

Quando o fluido é deslocado por um sólido sem penetrar em seus poros, a densidade medida será menor que a real. Neste caso, uma densidade aparente é obtida e o valor pode variar de acordo com o fluido utilizado, devido à diferente capacidade de penetração em pequenos poros.

O avanço nas pesquisas de materiais possibilitou a elaboração de uma metodologia da determinação da densidade aparente de sólidos porosos, onde substitui-se o líquido por um fluido sólido^[40]. Este fluido seco é formado por esferas rígidas lubrificadas de diferentes diâmetros. As esferas são compostas por óxido de alumínio, óxido de silício (cristalino e amorfo) e óxido de titânio, além de grafite, que atua como agente lubrificante^[40]. Estas esferas têm dimensões superiores à 200µm e dificilmente

ocupam os poros ou cavidades das amostras cerâmicas.

O fluido seco preenche o espaço entre a superfície da amostra e as paredes do porta amostra, possibilitando a determinação da densidade aparente de corpos que possuam qualquer formato. Amostras que apresentam diferentes formas, apresentarão diferentes graus de empacotamento do fluido seco, o que pode limitar a precisão da medida. Uma forma de amenizar estes erros é calibrar o equipamento utilizando-se corpo padrão, com forma e dimensão semelhante à amostra a ser analisada. A partir deste procedimento determina-se um fator de calibração k que é utilizado para calcular o volume aparente^[40].

A medida do volume é feita em picnômetro onde o porta amostras é um cilindro de fundo fixo e possui um pistão (figura 32) que desloca-se em seu interior, sendo o comprimento (h) em relação ao fundo do cilindro medida pelo aparelho. O volume do cilindro de raio R_{cil} é calculado a partir da seguinte equação:

$$V_{cil} = \pi R_{cil}^2 \cdot h \quad (18)$$

Quando determinada massa de fluido seco é colocada no cilindro e compactada a equação que representa o volume do fluido é dada por:

$$V_f = \pi R_{cil}^2 \cdot h_f \quad (19)$$

Onde h_f é o deslocamento entre o fundo do cilindro e o pistão. Ao adicionar e compactar neste cilindro o fluido mais a amostra, o volume ocupado no cilindro será:

$$V_{tot} = \pi R_{cil}^2 \cdot (h_f + h_{am.}) \quad (20)$$

Sendo $h_{am.}$ o deslocamento do pistão, provocada pela inclusão da amostra no cilindro.

O volume aparente da amostra será dado por:

$$V_{ap} = V_{tot} - V_f \quad (21)$$

Substituindo-se as equações (9) e (10):

$$V_{ap.} = \pi R_{cil}^2 \cdot h_{am.} \quad (22)$$

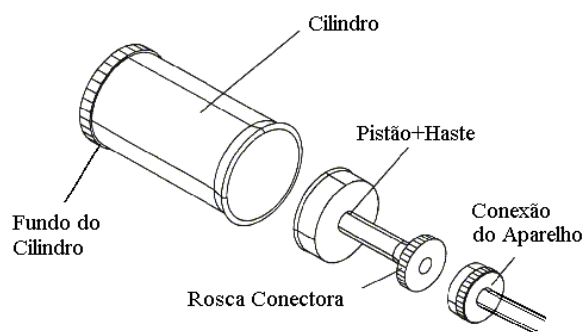


Figura 32: Cilindro e pistão usado para a medida de densidade aparente.

A partir da densidade absoluta, real e aparente é possível calcular a porcentagem em volume de poros da amostra, o volume específico de poros, e a porcentagem em volume de poros fechados, empregando-se as relações apresentadas a seguir.

A porcentagem de volume de poros é dada pela fórmula:

$$P_{vp} = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}}\right) \cdot 100\% \quad (23)$$

Onde ρ_{ap} é a densidade aparente e ρ_{abs} é a densidade absoluta da amostra.

O volume específico de poros V_{esp} é dado pela equação:

$$V_{esp} = \left(\frac{1}{\rho_{ap}}\right) \cdot 100\% \quad (24)$$

A porcentagem em volume de poros fechados P_{fec} pode ser calculada a partir da equação:

$$P_{fec} = \left(1 - \frac{\rho_{real}}{\rho_{abs}}\right) \cdot 100\% \quad (25)$$

Sendo ρ_{real} a densidade real da amostra.

II.6 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

A técnica de porosimetria de mercúrio permite determinar a distribuição de tamanho de poros empregando a equação de Washburn^[41]. Esta equação relaciona o diâmetro de poros com a pressão necessária para que um líquido, de tensão superficial γ , fazendo um ângulo de contato θ maior que 90° com a amostra, penetre em um poro cilíndrico de diâmetro d . A pressão (P) aplicada para equilibrar a tensão superficial é:

$$P \cdot \pi d^2 / 4 = -\pi \cdot d \cdot \gamma_l \cdot \cos \theta \quad (26)$$

Resolvendo a equação para d , obtém-se:

$$d = -(4\gamma_l \cdot \cos \theta) / P \quad (27)$$

O método experimental aplicado na porosimetria de mercúrio envolve a evacuação (dessorção) dos gases da amostra e do porta-amostras. O mercúrio é então transferido para o porta amostras sob vácuo. Finalmente uma pressão (P) é aplicada para forçar a entrada de mercúrio nos os poros.

O volume introduzido nos poros é monitorado em um penetrômetro, que é um tubo capilar de vidro, com superfície externa revestida por um metal. Esta haste possui em seu interior a amostra e um suprimento de mercúrio que será (parte dele) introduzida

na amostra. Conforme a intrusão ocorre o nível de mercúrio na haste diminui^[38].

O mercúrio é o líquido normalmente usado, devido aos valores observados de tensão superficial e de ângulo de contato com materiais cerâmicos. À primeira vista, a técnica de porosimetria parece simples, mas existem alguns problemas que complicam a interpretação dos dados^[38]. O principal está relacionado com a determinação precisa de θ e da tensão superficial que são afetadas pelas impurezas. O ângulo de contato é medido entre uma superfície plana de um material e o líquido, assim é difícil assumir que o valor seja o mesmo para poros pequenos e de formato irregular.

Normalmente, a tensão superficial situa-se entre 0.4880 e 0.4885N/m e o ângulo de contato com materiais cerâmicos tem valores entre $130 < \theta < 140^\circ$ ^[38].

Através da curva do volume de poros em função do diâmetro médio de poros, calcula-se o diâmetro de mid-poro (D_{mp}), que é o diâmetro correspondente à metade do volume total de poros, definido pela equação:

$$D_{mp} = 4\gamma \cos \theta / P_{0,5} \quad (28)$$

em que $P_{0,5}$ é a pressão requerida para penetrar metade do volume total dos poros.

O diâmetro médio $\bar{D}$ é definido por:

$$\bar{D} = \frac{4 \cdot \gamma_m \cos \theta \int_0^{V_p} P^2 dv}{\int_0^{V_p} P^3 dv} \quad (29)$$

A área total de superfície por unidade de massa (S) é dada pela equação:

$$S = \frac{- \int_0^{V_p} P dv}{\gamma \cos \theta} \quad (30)$$

Onde V_p é o volume total de poros por unidade de massa, v é o volume de poro por unidade de massa preenchido pelo mercúrio^[42].

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo contém os principais resultados obtidos a partir dos ensaios onde se visou obter informações quanto as condições de formação e estabilização das espumas, assim como as características das espumas obtidas. Encontra-se ainda neste capítulo algumas discussões referentes ao comportamento das amostras, em diversas condições de estudo.

III.1 ENSAIOS PRELIMINARES

Foram realizados ensaios para determinar a concentração de sólidos onde a suspensão coloidal torna-se instável. A concentração de sólidos influencia diretamente a estabilidade da espuma, na retração durante a secagem e no tempo de gelatinização. A diminuição do tempo de gelatinização pode auxiliar na estabilização das bolhas no momento de sua formação. O estudo do comportamento da suspensão coloidal, em função do aumento da concentração de sólidos se faz então imprescindível.

A tabela V mostra os valores da concentração da suspensão coloidal e o tempo de gelatinização das suspensões à 25°C, determinado visualmente. Nota-se a grande influência da concentração no tempo de gelatinização. A suspensão de concentração igual a 0,2mols.L⁻¹, mantida à temperatura ambiente é estável por vários meses, a gelatinização ocorre em poucas horas em temperaturas próximas de 60°C, que é a temperatura de gelatinização proposta por Chiavacci *et al*^[4]. Como a estabilidade da espuma é função da viscosidade do sistema, a suspensão de concentração 5,42mols.L⁻¹ apresenta características mais adequadas para estabilização das bolhas por apresentar o menor tempo de gelatinização e maior concentração de sólidos, que pode prevenir a ocorrência de trincas durante a secagem.

Tabela IV: Tempo de gelatinização à 25°C em função da concentração da suspensão coloidal.

Concentração na suspensão (mol Zr ⁺⁴ /L)	Tempo de gelatinização
0,20	não gelatiniza
2,49	>6horas
5,42	19 minutos

A tabela VI mostra os valores da variação relativa de massa e da retração volumétrica relativa do gel, após a secagem à 50°C e tratamento térmico à 400°C das amostras preparadas com diferentes concentrações. Observa-se que há uma grande retração no volume do gel, devido à perda de grande quantidade de água. A amostra de concentração 5,4mols.L⁻¹, que apresentou um menor valor de retração volumétrica, apresenta a concentração máxima obtida experimentalmente. Embora a retração volumétrica desta amostra ainda seja grande, observou-se que a forma do gel úmido é mantida após o tratamento térmico.

Tabela V: Variação relativa de massa e de volume, em função da concentração da suspensão.

Etapa do processo	Concentração de Zr ⁺⁴ (mol/L)	0,20	2,49	5,42
Secagem	$\Delta m/m_o$ (%)	97,4	65,6	38,6
Secagem	$\Delta V/V_o$ (%)	98,7	80,0	50,0
Trat. Térmico	$\Delta m/m_o$ (%)	98,5	76,6	64,5
Trat. Térmico	$\Delta V/V_o$ (%)	99,1	90,0	73,5

A figura 33 mostra a evolução da viscosidade da suspensão coloidal mais concentrada com o tempo, para as amostras mantidas em diferentes temperaturas. Os resultados mostram um aumento contínuo da viscosidade das suspensões mantidas a 23 e 24 °C, enquanto um aumento acentuado da viscosidade é observado na suspensão mantida à 25°C. Neste caso, o ponto de inflexão da curva pode ser interpretado como o ponto de gelatinização, que situa-se próximo de 1150segundos (19 minutos). Cabe ressaltar a grande diferença entre o tempo de gelatinização para as amostras à 23 e 24°C, em relação à curva à 25 °C. As suspensões coloidais expostas à 23 e 24°C levaram mais de 2 horas para atingirem o ponto de gelatinização.

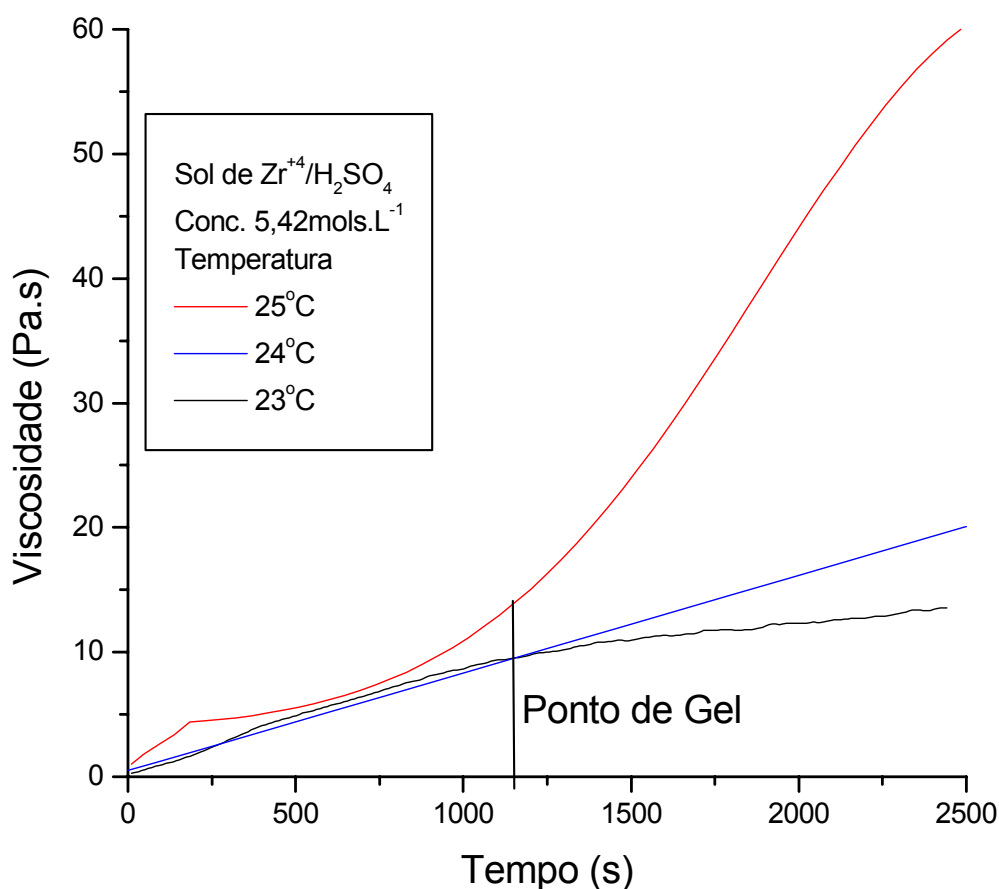


Figura 33: Variação da viscosidade com o tempo para as suspensões mantidas à 23, 24 e 25 °C.

A possibilidade de aplicação do sistema sol-gel, para a obtenção de espumas pode ser confirmada a partir dos dados obtidos no gráfico acima, onde verifica-se um aumento abrupto da viscosidade do sistema, em curto intervalo de tempo entre a geração da espuma e sua estabilização pelo aumento da viscosidade conforme prevê a equação 8, a viscosidade é um dos fatores de grande influência na estabilização das mesmas. Estes ensaios permitiram definir a concentração da suspensão coloidal ($5,4 \text{ mol.L}^{-1}$) e a temperatura de trabalho (25°C) que foram usadas na preparação das espumas

III.2 EFEITO DOS TENSOATIVOS NAS PROPRIEDADES DA SUSPENSÃO

Os tensoativos têm a função de estabilizar a espuma, o que ocorre de maneira efetiva apenas acima da concentração micelar crítica. Deste modo, a primeira etapa

desta parte dos trabalhos envolveu a determinação da concentração micelar crítica. Analisou-se igualmente o efeito da adição de tensoativos na cinética de gelatinização e na textura das espumas obtidas após a secagem.

III.2.1 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

Foram feitos estudos das propriedades físico-químicas de soluções aquosas e da suspensão coloidal modificadas pela adição de tensoativo afim de se determinar a concentração micelar crítica. Verificou-se a influência da concentração de tensoativo na turbidez, condutividade de soluções aquosas e também na condutividade e comportamento reológico das suspensões coloidais. Os ensaios com solução aquosa foram efetuados para validar a metodologia empregada no estudo das suspensões coloidais.

A figura 34 apresenta curva de condutividade equivalente e turbidez equivalente em função da concentração do tensoativo IGEPAL710 em água, medida à 25°C. O valor de concentração micelar crítica encontrado a partir de medida turbidimétrica, foi confirmado pelas medidas de turbidez nefelométrica em função da concentração de tensoativo em água. A concentração micelar crítica foi determinada a partir da interseção dos dois segmentos da reta mostrados na figura 34. Os valores obtidos a partir da curva de condutividade e de turbidez são concordantes e situam-se em 3,0mg/L. Este valor está em bom acordo com os valores da literatura^[29].

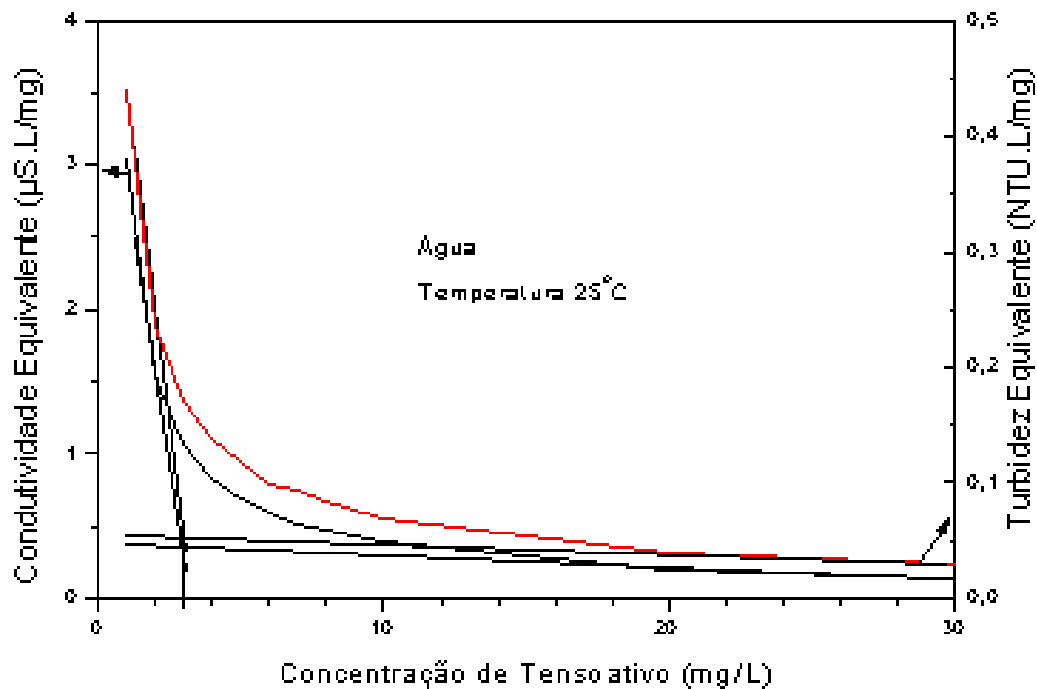


Figura 34: Evolução da condutividade equivalente e da turbidez equivalente com a concentração do tensoativo IGEPAL 710 em água.

A turbidez considerável das suspensões coloidais impossibilitou a determinação da CMC a partir de medidas nefelométricas, sendo usado apenas os valores da condutividade.

As curvas da figura 35, mostram a variação da condutividade equivalente em função da concentração dos tensoativos IGEPAL710 e EXTRAN na suspensão coloidal, medida à 25°C. Conforme esperado a condutividade diminui com o aumento da concentração de tensoativo na suspensão coloidal. A partir da interseções das retas extrapoladas das regiões lineares da curva experimental determinou-se a concentração micelar crítica do tensoativo. Os valores obtidos para os tensoativos empregados, EXTRAN, MC110 e IGEPAL são aproximadamente os mesmos, 3,0mg/L e não diferem dos encontrados na solução de tensoativo em água.

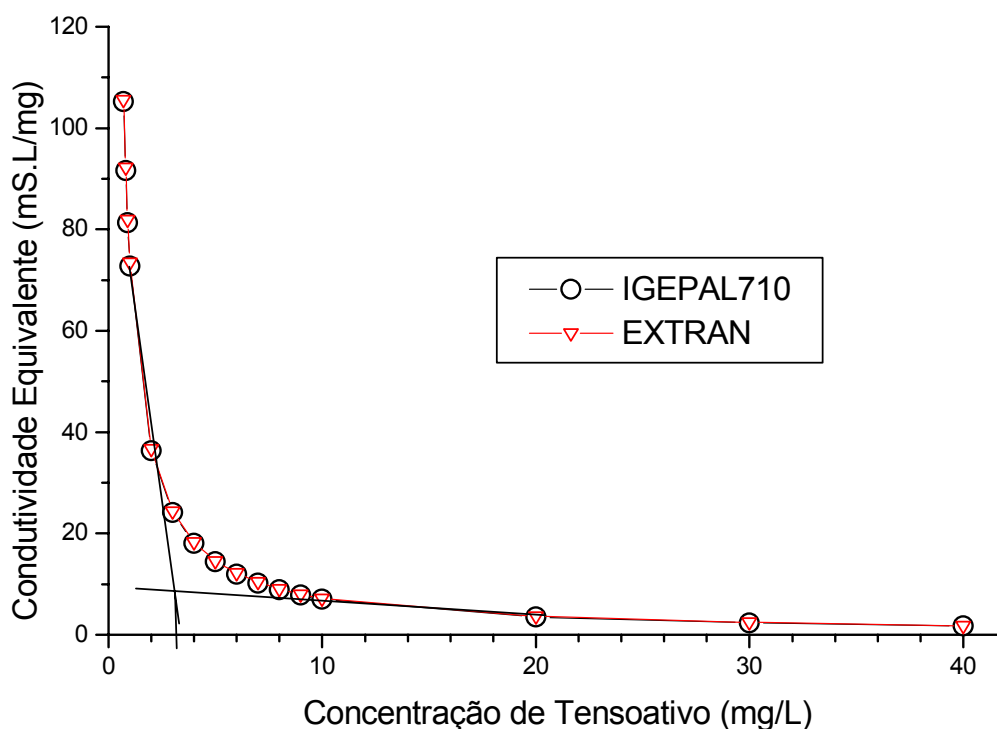


Figura 35: Evolução da condutividade equivalente com a concentração do tensoativo IGEPAL 710 e EXTRAN na suspensão coloidal à 25°C.

Os valores de concentração micelar crítica foram confirmados a partir de medidas reológicas. Os reogramas correspondentes às suspensões coloidais contendo diferentes quantidades de tensoativo IGEPAL710 e EXTRAN são apresentados nas figuras 36 e 37, respectivamente.

O comportamento das suspensões sem tensoativo e em quantidades inferiores à C.M.C. é típico de sistemas pseudoplásticos. Isto sugere que as suspensões apresentam um certo grau de floculação e com o aumento da taxa de cisalhamento ocorre uma defloculação progressiva, levando à diminuição da viscosidade. As suspensões com concentração de tensoativo superior à C.M.C. apresentam um comportamento reológico peculiar. Um comportamento Newtoniano é observado na região de baixas taxas de cisalhamento. Nesta região a inclinação da curva é inferior à observada nas demais amostras. Isto sugere que o tensoativo atua como defloculante. Com o aumento da taxa de cisalhamento a curva apresenta um desvio positivo da linearidade, o que é característico de sistemas dilatantes. Isto indica que as suspensões floculam com o aumento da taxa de cisalhamento, o que é característico de sistemas dispersos concentrados^[33].

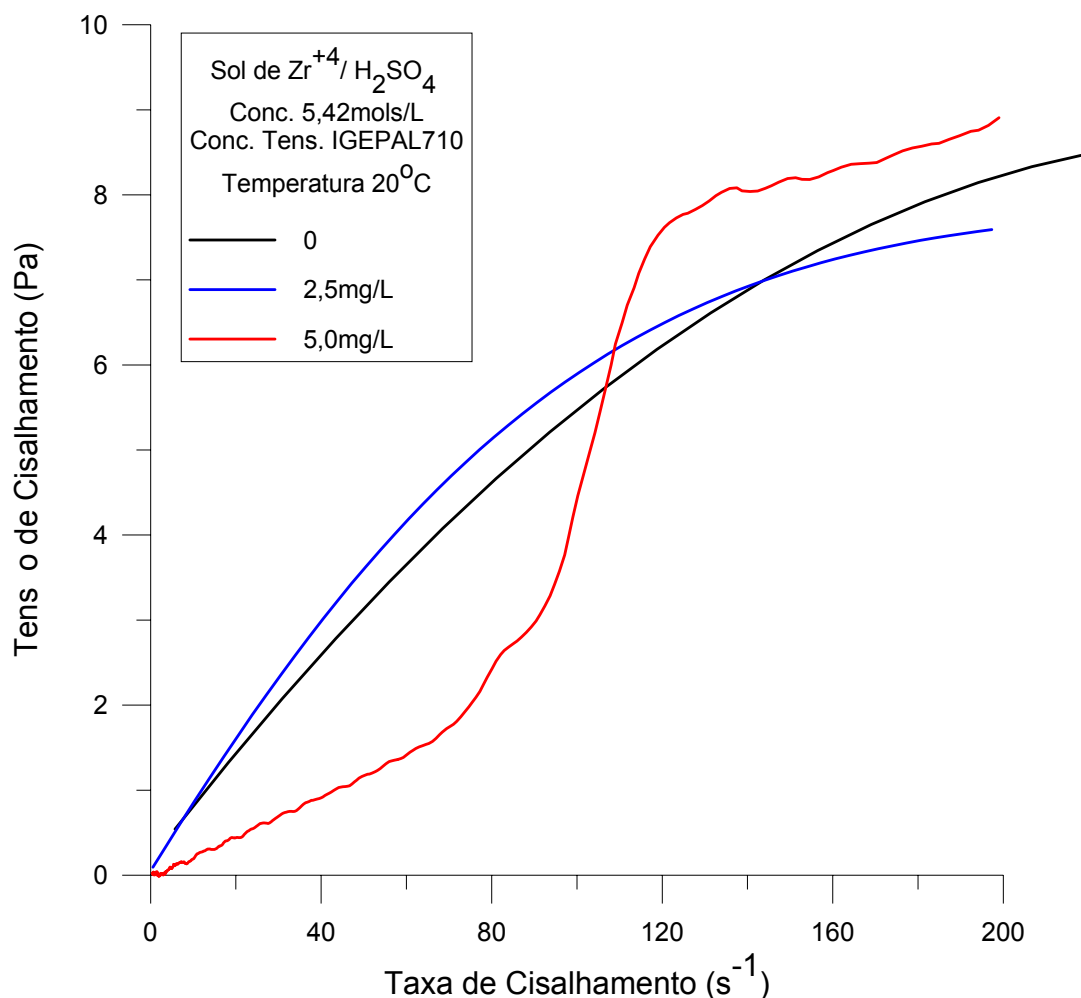


Figura 36: Variação da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento para a suspensão contendo diferentes concentrações de tensoativo IGEPAL710.

O comportamento reológico não linear observado nas amostras pode ser descrito por leis de potência do tipo^[33]:

$$\sigma = \eta.(\dot{\gamma})^c \quad (31)$$

onde o expoente é indicativo do desvio do comportamento Newtoniano ($c=1$). Em sistemas pseudoplásticos tem-se $c<1$ enquanto os dilatantes apresentam $c>1$.

A tabela VII apresenta os valores do coeficiente de viscosidade e do expoente c , determinados por regressão não linear das curvas obtidas através dos ensaios de fluxo, para diferentes concentrações de tensoativo IGEPAL710.

O desvio do comportamento Newtoniano diminui com o aumento da concentração de tensoativo, atingindo um mínimo próximo à C.M.C. Além disto o coeficiente de viscosidade diminui continuamente com a adição de tensoativo. Este comportamento sugere que a adição de tensoativo favorece a defloculação do sistema

Tabela VI: Variação dos parâmetros reológicos em função da concentração de tensoativo.

Tipo de Tensoativo	Concentração (mg/L)	Taxa de Cisalhamento $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Expoente (c)	Viscosidade η (Pa.s)
IGEPAL710	0	<200	0,19	0,73
IGEPAL710	2,5	<200	0,63	0,3
IGEPAL710	5,0	<57	>1	0,024
EXTRAN	0	<200	0,19	0,73
EXTRAN	2,5	<200	1	0,055
EXTRAN	5,0	<50	1,847	0,002

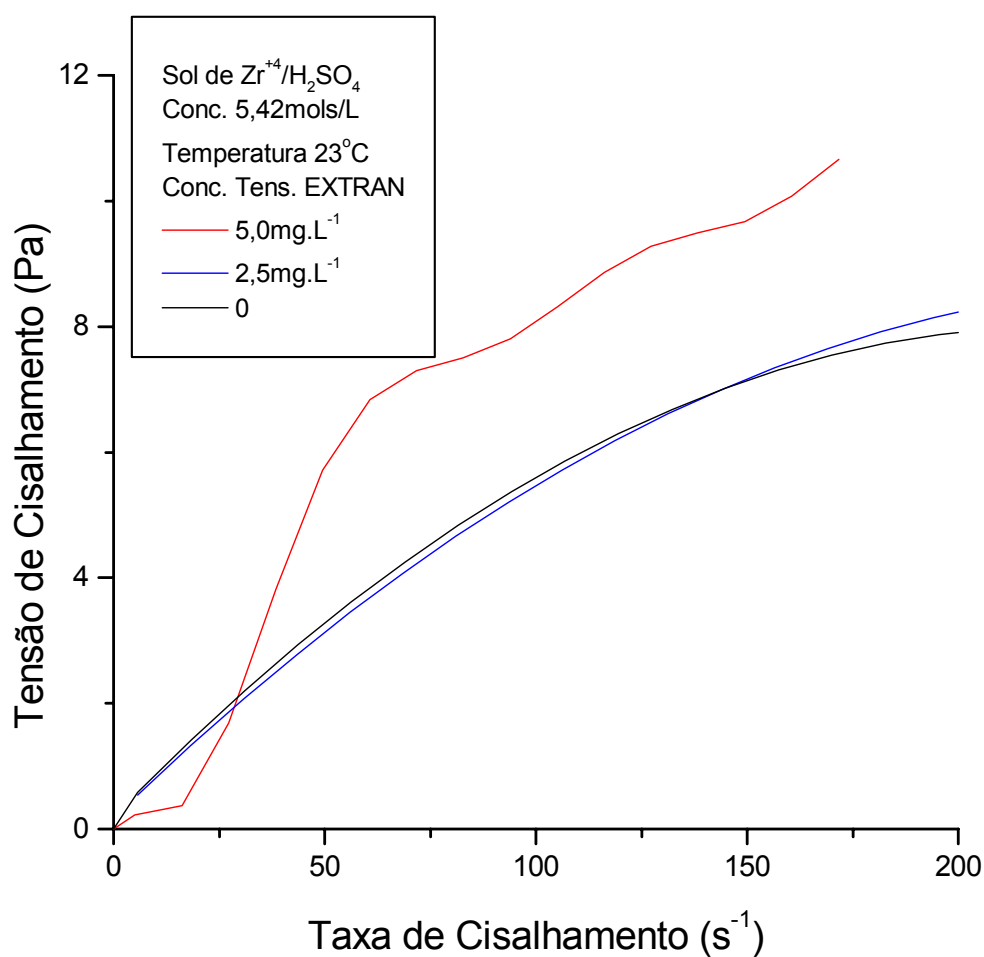


Figura 37: Variação da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento para as suspensões contendo diferentes quantidades de EXTRAN.

III.2.1.1 Efeitos da Concentração de Tensoativo na Cinética de Gelatinização

O efeito da presença de tensoativo na cinética de gelatinização foi analisado a partir de medidas reológicas, efetuadas com taxa de cisalhamento constante ($\dot{\gamma} = 10\text{s}^{-1}$).

As figuras 38 e 39 mostram a variação da viscosidade com o tempo à 23°C para as amostras contendo diferentes concentrações de IGEPAL710 e EXTRAN, respectivamente. Observa-se por este gráfico um menor tempo de gelatinização para as amostras contendo o tensoativo EXTRAN, onde a amostra com concentração de 5,0mg/L tem um ponto de gelatinização com tempo de 17 minutos, enquanto que as amostras contendo o tensoativo IGEPAL710 (figura 38) apresentam tempo de gelatinização em torno de 45 minutos e não podem ser verificados pelo gráfico. Pode-se verificar ainda a diferença entre o tempo de gelatinização do sol sem adição de tensoativo e do sol com adição de tensoativo. Isto pode ser atribuído à provável adsorção do tensoativo à superfície das partículas coloidais, o que pode diminuir a estabilidade da suspensão frente a gelatinização.

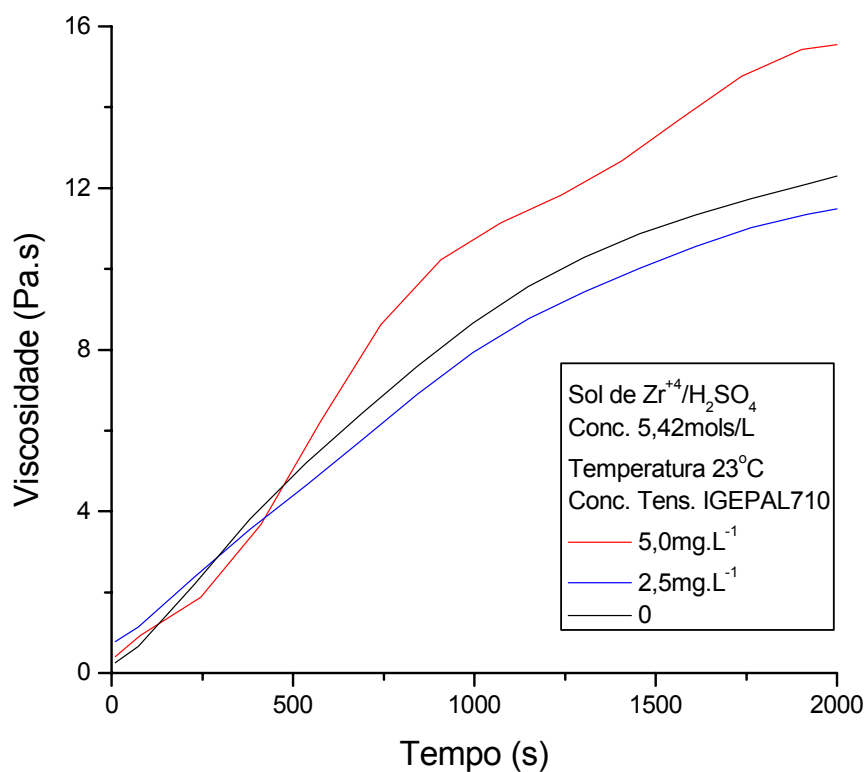


Figura 38: Variação da viscosidade com o tempo à 23°C para suspensões contendo diferentes quantidades de IGEPAL710.

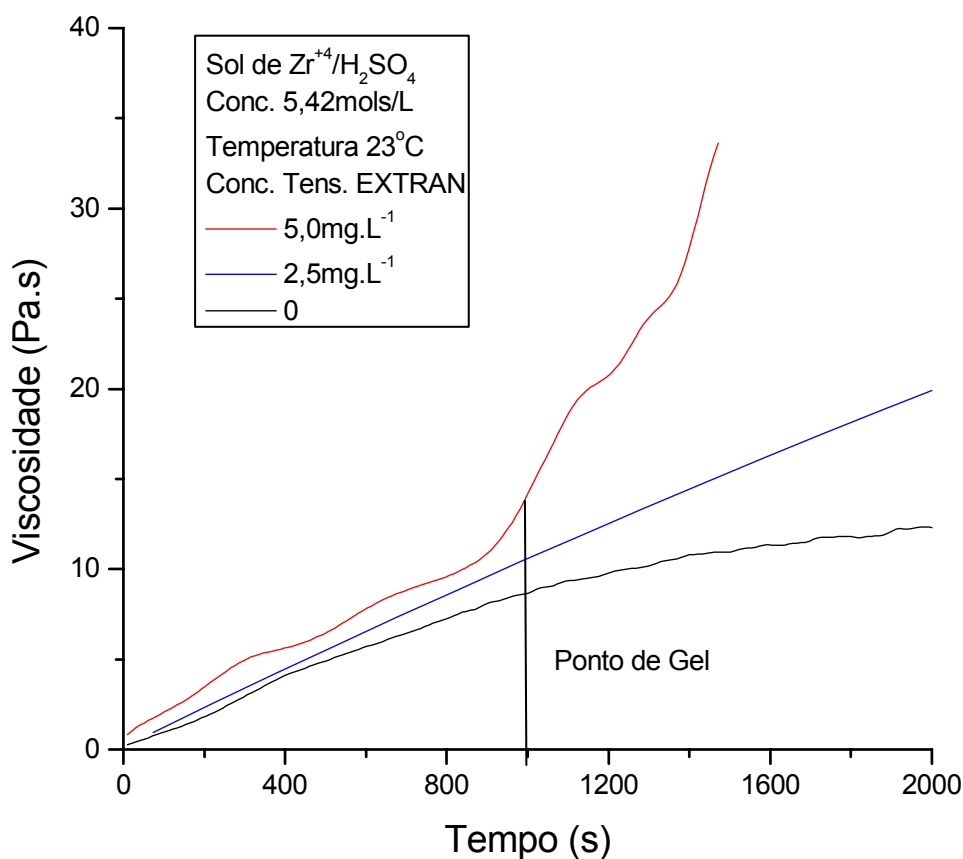


Figura 39: Variação da viscosidade com o tempo à 23°C para suspensões contendo diferentes quantidades de EXTRAN.

Foram feitos ensaios de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para verificar a natureza das interações entre os tensoativos e as partículas coloidais extraídas da suspensão e do gel por liofilização.

As figuras 40, 41 e 42 apresentam os espectros no infravermelho, correspondentes ao sol e gel com e sem tensoativo. A concentração de tensoativo foi mantida em 10%. A tabela VIII apresenta as principais bandas características dos tensoativos e da suspensão coloidal.

A comparação dos espectros revela que a gelatinização leva à diminuição da intensidade e a melhor definição das bandas na região entre 1220-1100, atribuídas ao estiramento assimétrico das ligações S-O. Este comportamento é igualmente notado na região de 670-570, onde o desdobramento das bandas é a impressão digital da presença do grupo sulfato, mono ou bi-dentado. Isto indica que na formação do gel ocorre uma contribuição dos grupos sulfatos.

Nos espectros das amostras liofilizadas a partir da suspensão contendo tensoativo nota-se o aparecimento de duas bandas de intensidade média na região de 1600-1400 cm^{-1} , referentes ao estiramento do grupo C=C do tensoativo. A comparação dos espectros não mostra o aparecimento de novas bandas, desdobramento ou deslocamento das já existentes, com a adição de tensoativo. Isto indica a ausência de reações e formação de ligações primárias entre as partículas coloidais e os tensoativos.

Tabela VII: Principais vibrações no infravermelho para os tensoativos e a suspensão coloidal.

Amostra	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa	Tipo de vibração	Atribuição de bandas
IGEPAL710 (C_9H_{19}) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10-11}\text{OH}$	1639	Forte	Deformação Axial	$\text{C}=\text{C}^{[43]}$
	1460	Média	Deformação angular sim.	$\text{CH}_2^{[43]}$
EXTRAN	1638	Forte	Estiramento	$\text{C}=\text{C}^{[43]}$
MC110 Éter poliglicólico de alquilamina	1462	Média	Deformação angular sim.	$\text{CH}_2^{[43]}$
	1109	Forte	Deformação axial simétrica	$\text{C}-\text{O}-\text{C}^{[43]}$
Suspensão coloidal	1633	Muito forte	Deformação angular	$\text{OH}_2^{[43,44]}$
	1250-1080	Muito forte	Estiramento assimétrico	Grupamento $\text{SO}_4^{[43,44]}$
	1000	Fraca	Estiramento simétrico	Grupamento $\text{SO}_4^{[43,44]}$
	670-570	Média	Deformação angular	Grupamento $\text{SO}_4^{[43,44]}$
	1250-950	Média	Estiramento assimétrico	$\text{O}-\text{Zr}-\text{O}^{[43]}$
	650-400	Forte	Estiramento simétrico	$\text{O}-\text{Zr}-\text{O}^{[43]}$

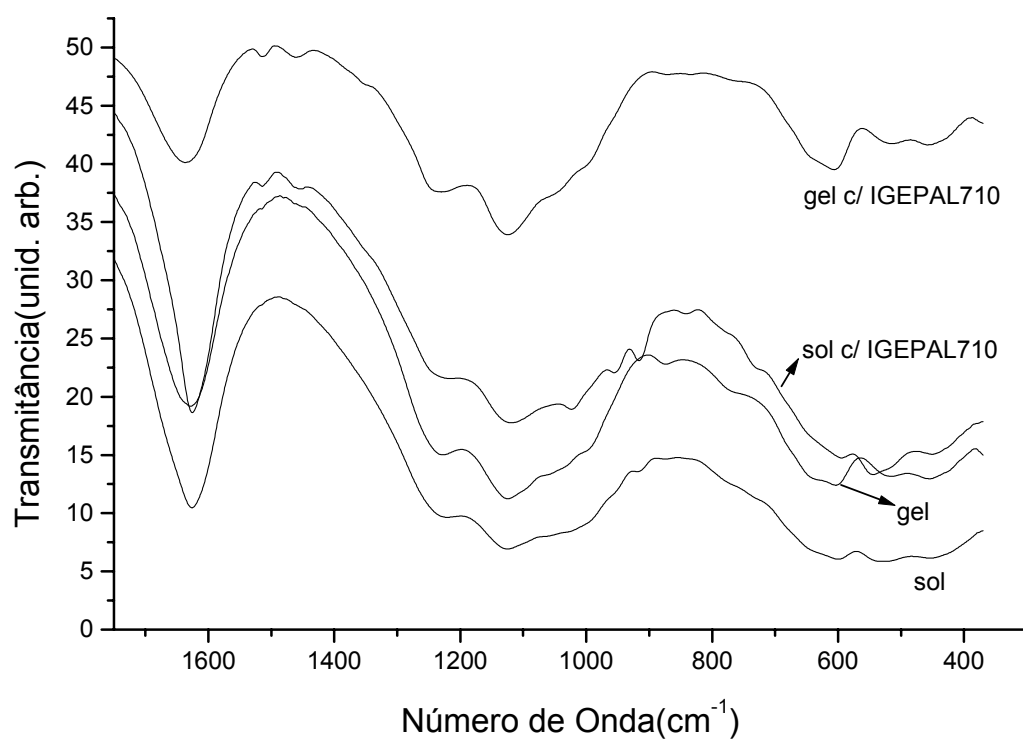


Figura 40: Espectros no infravermelho correspondentes ao sol e gel com e sem IGEPAL710.

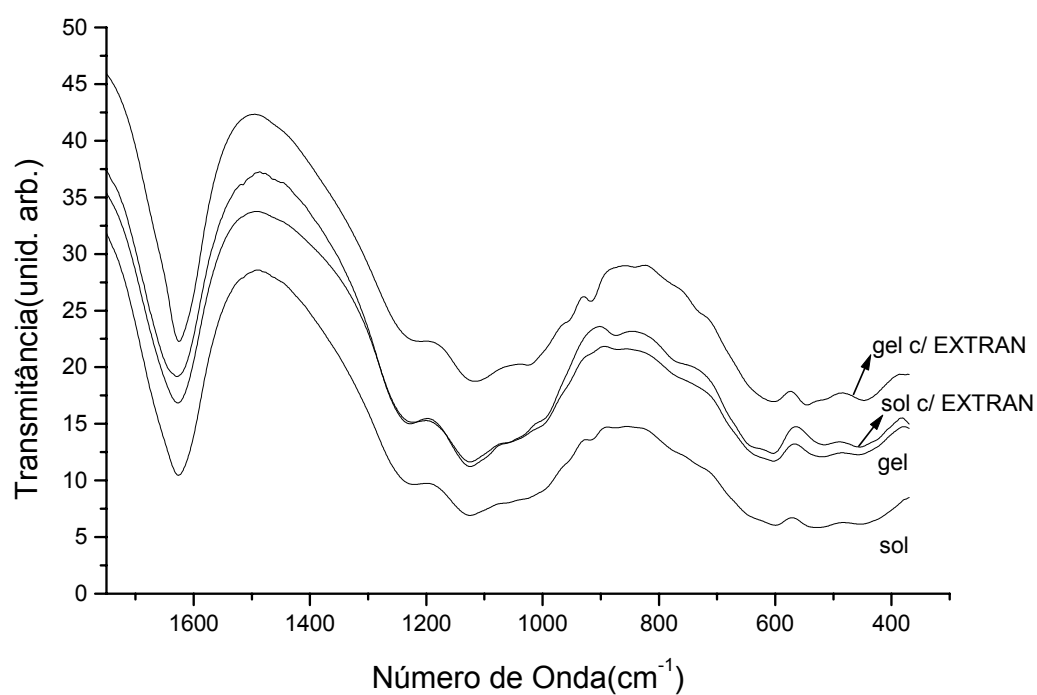


Figura 41: Espectros no infravermelho correspondentes ao sol e gel com e sem EXTRAN.

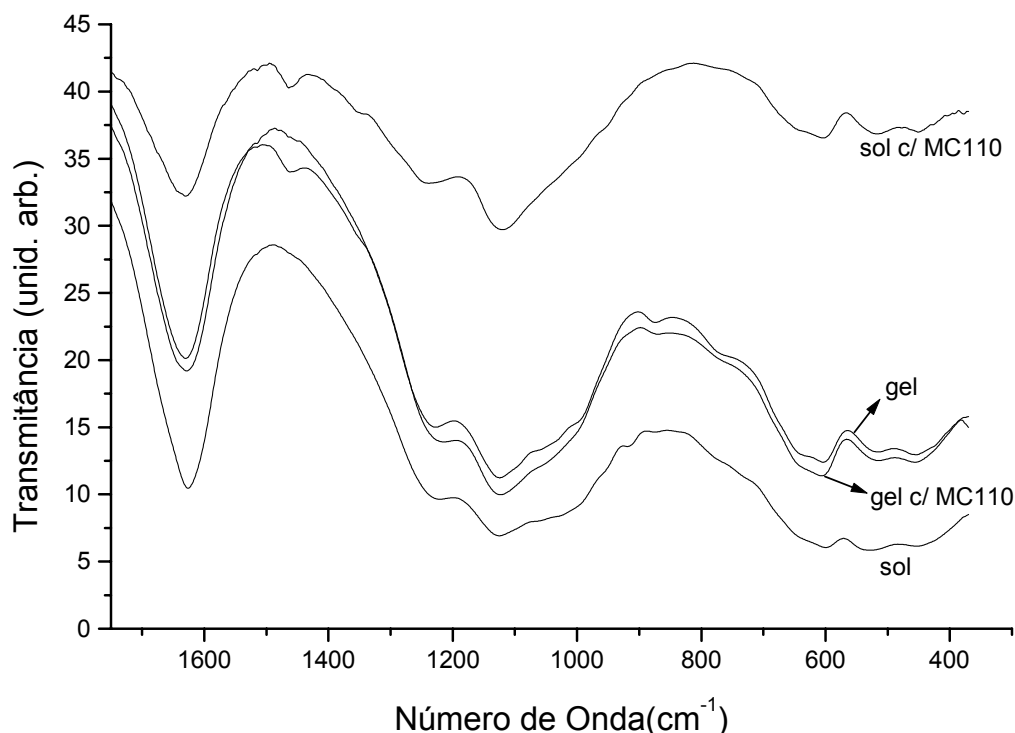


Figura 42: Espectros no infravermelho correspondentes ao sol e gel com e sem MC110.

III.2.1.2 Efeito dos Tenssoativos na Textura Porosa das Espumas

A densidade real e aparente, assim como a porosidade e o diâmetro médio dos poros das espumas podem ser modificados com a adição de tenssoativos. O efeito do tipo e da quantidade de tenssoativos na textura das espumas obtidas após secagem foi analisado com auxílio da picnometria de hélio e de fluído seco, bem como da porosimetria por intrusão de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura. As figuras 43, 44 e 45 apresentam, respectivamente, as curvas de densidade real, aparente e % em volume de poros, em função da concentração dos diferentes tenssoativos estudados. Em todos os casos manteve-se constante a quantidade de Freon11 (% em volume) usado na formação das bolhas.

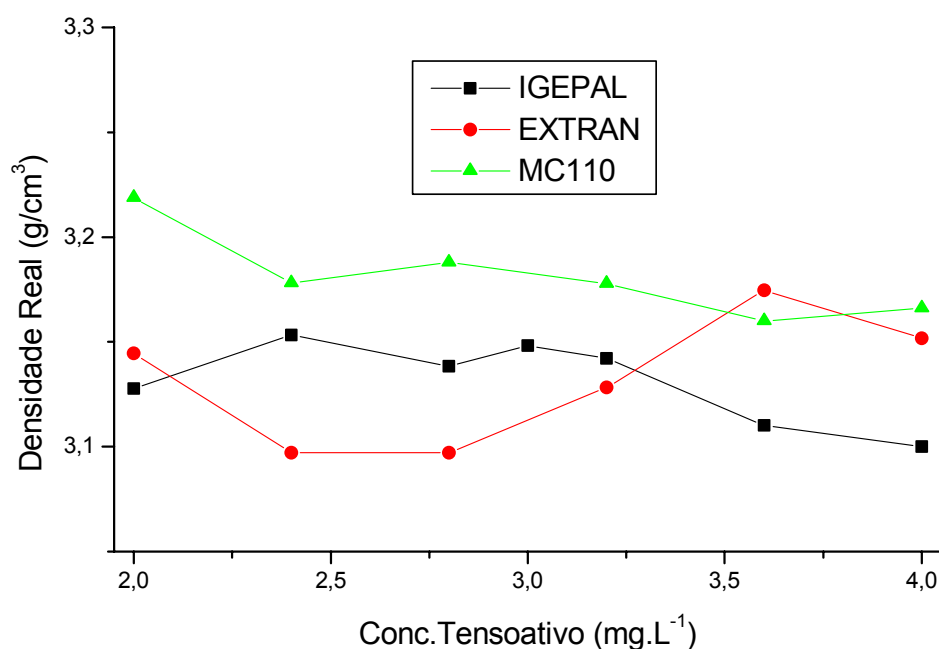


Figura 43: Variação da densidade real em função da concentração dos diferentes tensoativos.

No caso das amostras preparadas com IGEPAL710 e MC110 as curvas contidas na figura 43 mostraram uma pequena tendência de diminuição da densidade real com o aumento do teor de tensoativo. Este comportamento sugere uma certa afinidade entre o tensoativo e o Freon11, que favorece o aumento da estabilidade das bolhas isoladas (fechadas). O comportamento oposto é verificado para o EXTRAN que aparentemente favorece a formação de poros internos conectados.

As curvas da densidade aparente em função da concentração de tensoativo (figura 44) correspondentes as amostras preparadas com EXTRAN e MC110, apresentam um máximo próximo à CMC Isto indica que a estabilização das bolhas é iniciada a partir da CMC As amostras preparadas com o tensoativo IGEPAL710, tiveram uma diminuição da densidade aparente até a CMC e um grande aumento para concentrações superiores. Este comportamento indica um rompimento parcial das bolhas após a geração da espuma, o que pode resultar do maior tempo de gelatinização verificado nessas amostras.

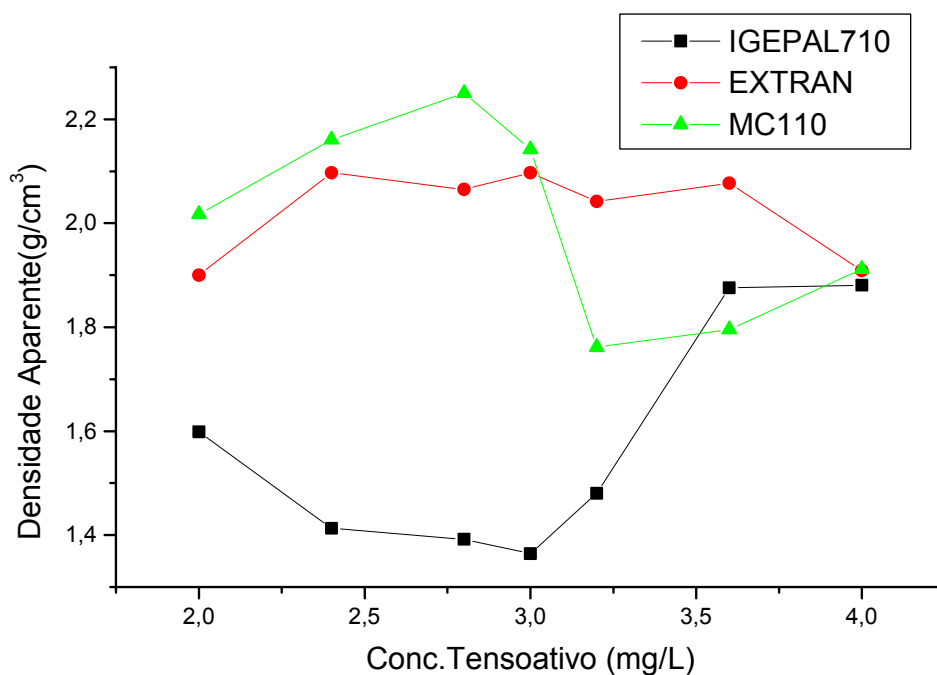


Figura 44: Variação da densidade aparente em função da concentração de tensoativo para diferentes tensoativos.

A figura 45 apresenta a evolução da porcentagem em volume de poros, em função da concentração de tensoativo. A amostra contendo o tensoativo IGEPAL710, na concentração de 3,0mg/L apresenta o maior volume de poros, contudo os valores são inferiores aos resultados da literatura, que se situam entre 75-99% [5,13-45]. Por outro lado, as curvas correspondentes as amostras preparadas com EXTRAN e MC110 apresentam uma tendência de crescimento da porosidade com a concentração de tensoativo. O mínimo observado nestas curvas, próximo ao valor da CMC pode resultar dos efeitos de defloculação e de estabilização das bolhas.

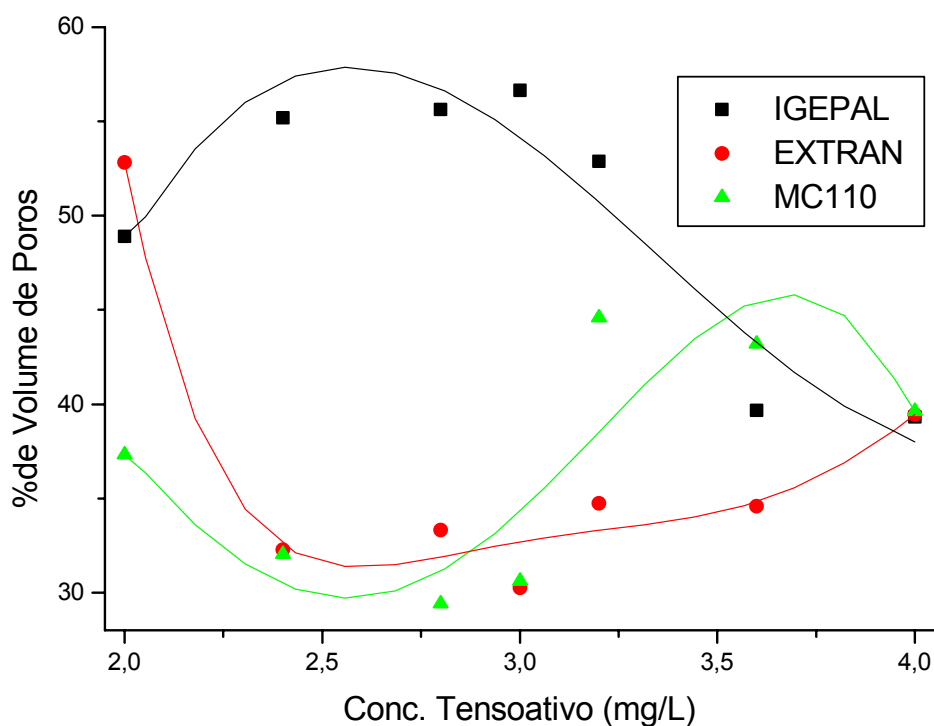


Figura 45: Variação da porcentagem em volume de poros em função da concentração de tensoativo.

As figuras 46, 47 e 48 apresentam curvas de volume cumulativo em função do diâmetro de poros, para amostras preparadas a partir da suspensão coloidal, contendo diferentes tipos e concentrações de tensoativo.

As curvas obtidas a partir das amostras preparadas com diferentes concentrações de IGEPAL710 apresentam duas famílias de poros (figura 46). A primeira família apresentou diâmetro médio variando de 0,20-0,27 μ m e a segunda família de 99-111 μ m. A amostra com maior concentração de tensoativo apresentou maior volume total acumulado de 0,80mL/g. Isto se deve principalmente à contribuição da família de poros menores.

As curvas de evolução do diâmetro dos poros, com o aumento da concentração de EXTRAN (figura 47) apresentam apenas uma família de poros, com diâmetro médio variando entre 99-140 μ m e o volume de poros acumulado máximo em torno de 0,17mL/g. Nota-se no entanto, uma tendência de formação da segunda família de poros menores com o aumento da concentração de tensoativo. Comportamento análogo é observado no caso das amostras preparadas com MC110 (figura 48).

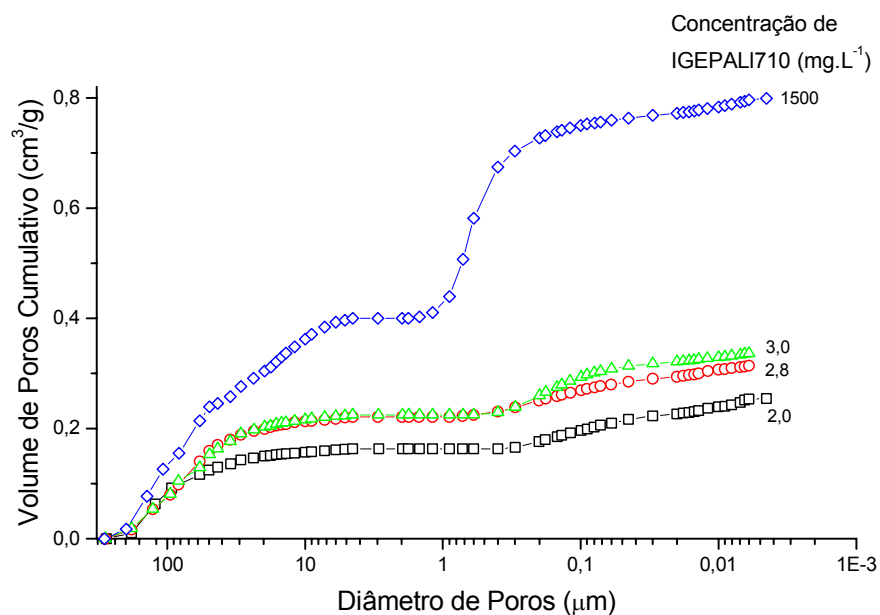


Figura 46 : Volume cumulativo em função do diâmetro de poros para amostras secas a 130°C preparadas com diferentes concentrações de IGEPAL710.

Tabela VIII: Diâmetro médio e área superficial correspondentes às duas famílias de poros em função da concentração dos tensoativos.

Tipo de Tensoativo	Conc. Tensoativo (mg/L)	Diâmetro de Poros (μm)	Área específica (m²/g)	Diâmetro de Poros (μm)	Área específica (m²/g)	Volume Total de Poros (cm³/g)
IGEPAL710	2	102	0,01	0,06	9,1	0,21
IGEPAL710	2,8	78	0,02	0,10	5,3	0,31
IGEPAL710	3	73	0,02	0,14	4,8	0,34
IGEPAL710	1500	65	0,04	0,56	4,3	0,80
EXTRAN	2,4	97	0,006	--	--	0,10
EXTRAN	4	76	0,01	--	--	0,13
EXTRAN	2000	63	0,01	0,30	0,69	0,16
MC110	2	102	0,007	--	--	0,12
MC110	3,2	83	0,01	--	--	0,16
MC110	3,6	81	0,02	--	--	0,20
MC110	500	66	0,03	0,20	4,2	0,47
MC110	2000	66	0,04	0,15	4,0	0,57

A tabela IX reúne os valores do volume total de poros, bem como o diâmetro médio e a área de superfície correspondente às duas famílias de poros das amostras preparadas com diferentes concentrações de tensoativo. No caso, as amostras preparadas com quantidades de IGEPAL710 ocorre um aumento da área de superfície da primeira

família ($\bar{D} > 65 \mu\text{m}$), do diâmetro médio de poros da segunda família e do volume total de poros da amostra. Além disto, ocorre a diminuição do diâmetro de poros da primeira família de poros e da área de superfície da segunda família de poros. Nota-se ainda que a segunda família de poros tem valores de área de superfície muito superiores a área de superfície da primeira família de poros. Isto significa que o número de poros com diâmetros de $0,06\text{-}0,6 \mu\text{m}$ é muito superior à quantidade de poros entre $65\text{-}102 \mu\text{m}$. A adição de tensoativo em concentração muito acima da CMC promove um grande aumento da população da família de poros pequenos o que comprova a atividade do tensoativo como agente estabilizador de espumas.

O aumento da concentração de tensoativo é acompanhado da diminuição do diâmetro dos poros e aumento na área de superfície, além do aparecimento de mais uma família de poros para a amostra de concentração de EXTRAN igual a $2,0 \text{g/L}$.

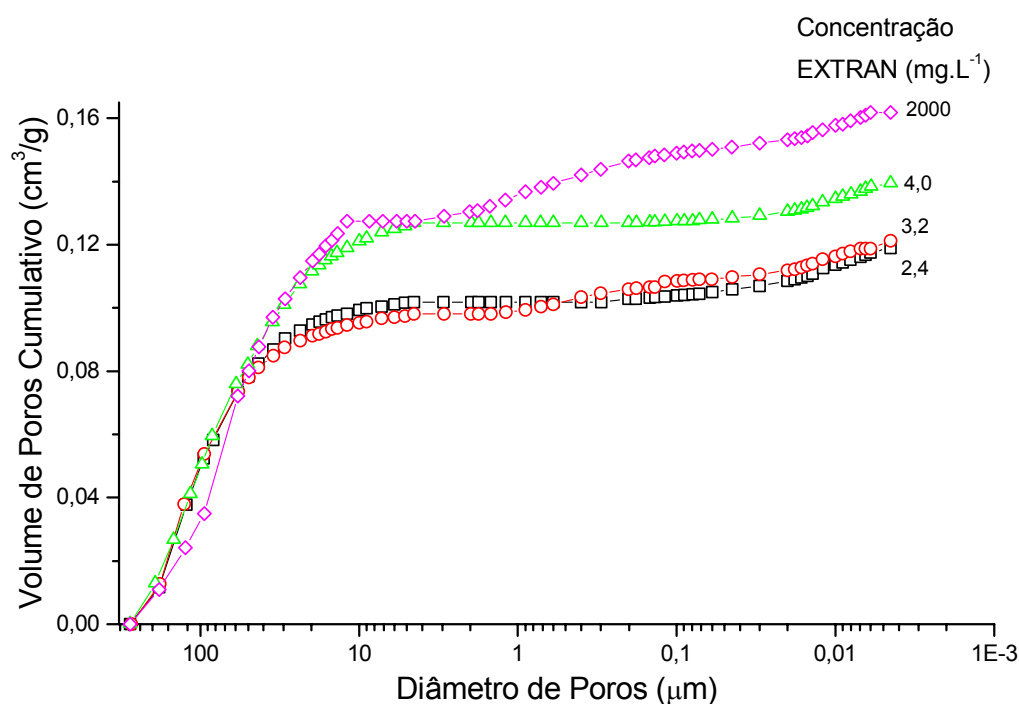


Figura 47: Volume cumulativo em função do diâmetro de poros para amostras secas a 130°C preparadas com diferentes concentrações de EXTRAN.

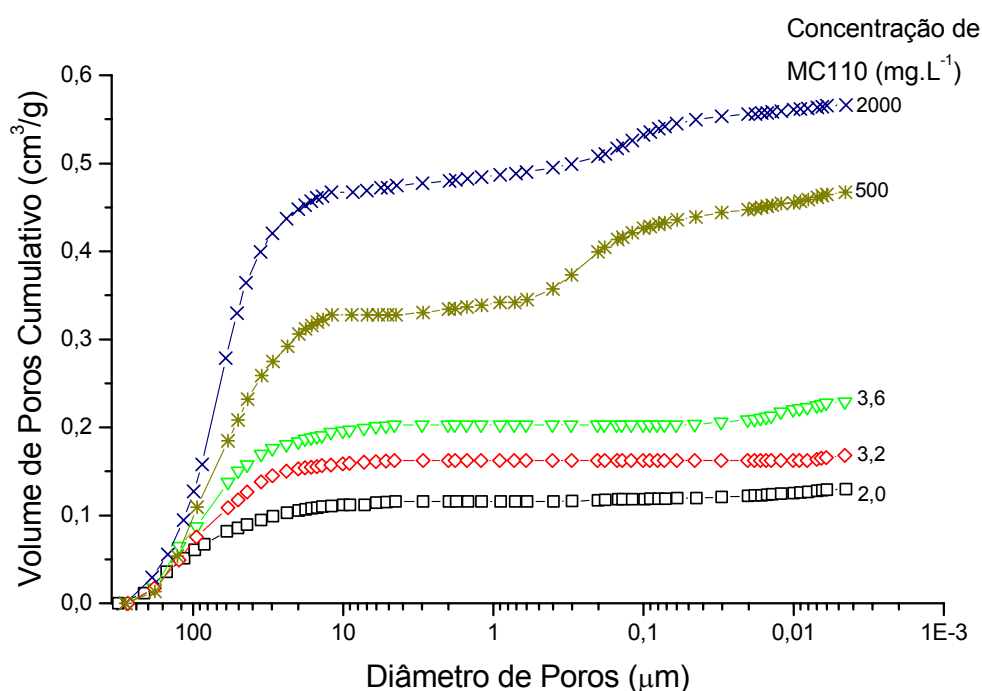


Figura 48: Volume cumulativo em função do diâmetro de poros para amostras secas a 130°C preparadas com diferentes concentrações de MC110.

O tensoativo MC110 apresenta a capacidade de formação da família de poros pequenos maior que o tensoativo EXTRAN porém menor que o tensoativo IGEPAL710. Esta família é observada a partir da adição de 500mg/L de MC110, o que contribui para o aumento do volume total de poros e área de superfície específica.

A partir dos valores da área superficial específica, do diâmetro de poros e do volume total de poros obtidos para três tensoativos com aproximadamente a mesma concentração (1,5g/L para o IGEPAL710 e 2,0g/L para o EXTRAN e MC110) verifica-se a maior eficiência do IGEPAL710, o que indica a existência de uma afinidade entre este tensoativo e o Freon11. A capacidade deste tensoativo em promover a formação da família de poros com dimensões submicrométricas é um indicativo de estabilização de uma microemulsão entre o Freon11 (líquido) e a água.

As figuras 49 e 50 apresentam as micrografias das amostras envelhecidas por 144h preparadas com 3,0mg/L de tensoativo IGEPAL710 e EXTRAN, respectivamente. Verifica-se a formação de celas fechadas para a amostra contendo IGEPAL710, enquanto na amostra preparada com EXTRAN há a formação de células abertas. Isto confirma a hipótese da existência de uma interação do tensoativo IGEPAL710 com o Freon11.

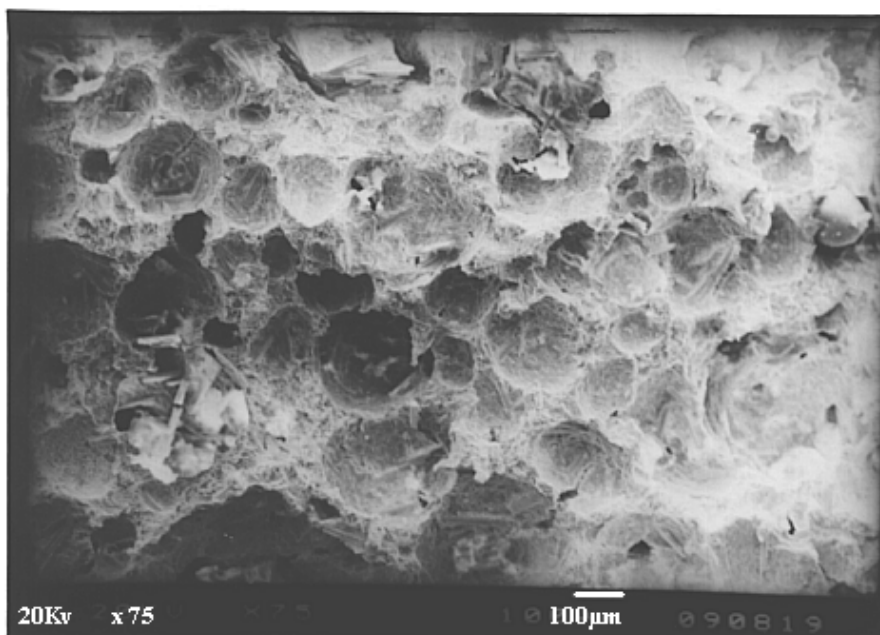


Figura 49: Micrografia da espuma preparada com 3,0mg/L de IGEPAL710.

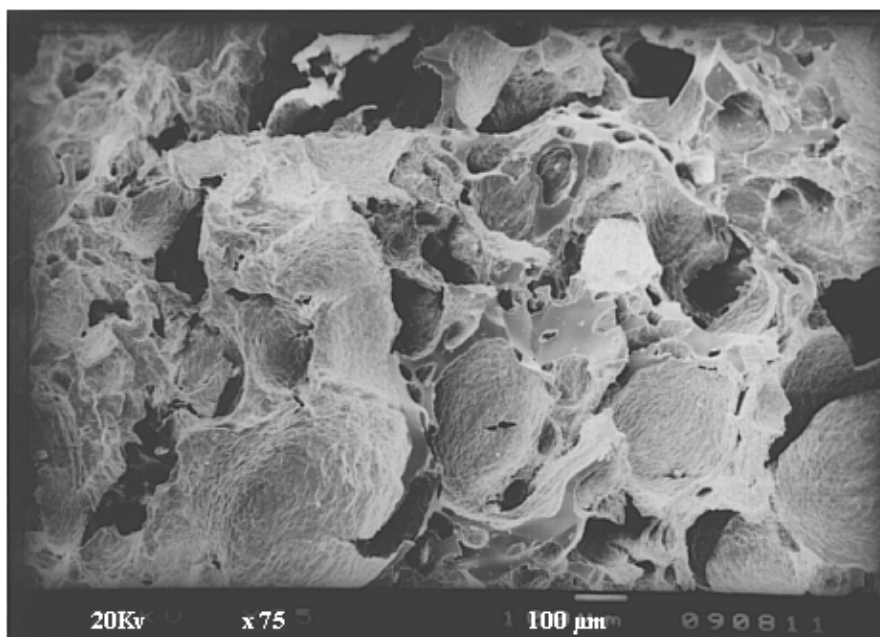


Figura 50: Micrografia da espuma preparada com 3,0mg/L de EXTRAN.

III.3 EFEITO DA QUANTIDADE DE FREON11

Experimentos de picnometria de hélio e fluido seco além de porosimetria por intrusão de mercúrio foram empregados afim de se determinar a influência da quantidade de Freon11 na porosidade e diâmetro de poros. Neste estudo as amostras foram preparadas com 1,5g/L de IGEPAL710 e maturadas a 50°C por 144h.

As figuras 51 e 52 representam a evolução da densidade real e aparente,

respectivamente em função da concentração de Freon11. Verifica-se uma diminuição na densidade real e aparente com o aumento da concentração de Freon11 até um limite de 4,0%. A partir desta concentração há um aumento nos valores da densidade, que pode ser atribuído ao colapso das bolhas devido a grande quantidade de Freon11. Observou-se visualmente uma mudança no comportamento do sol no momento da geração da espuma, quando se ultrapassou a concentração de 4,0% em volume. A partir desta concentração houve a formação de bolhas grandes, e mesmo controlando-se a pressão do sistema não foi possível evitar o colapso das mesmas.

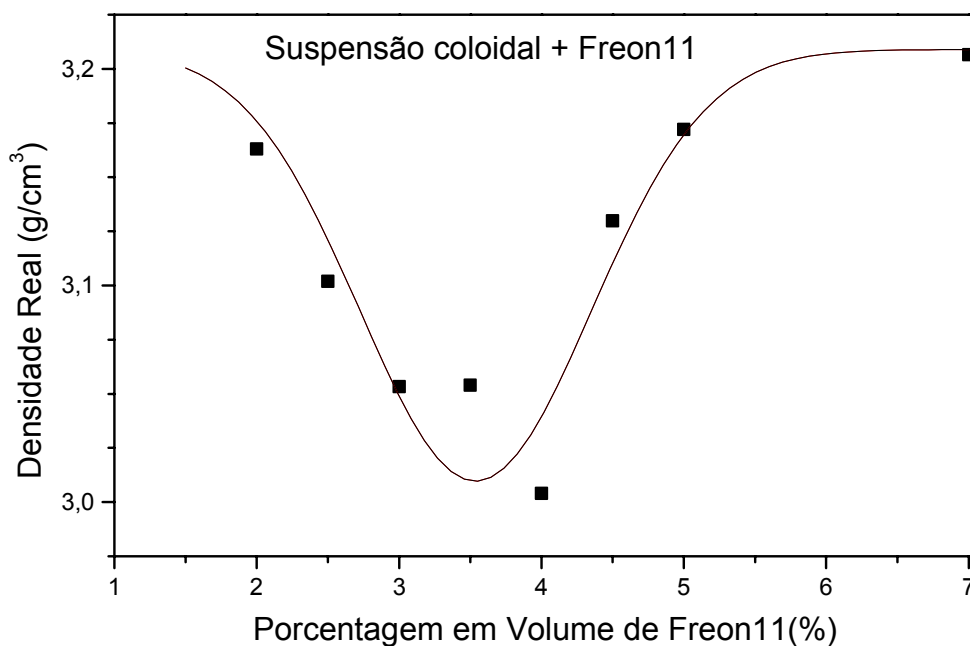


Figura 51: Evolução da densidade real em função da quantidade de Freon11.

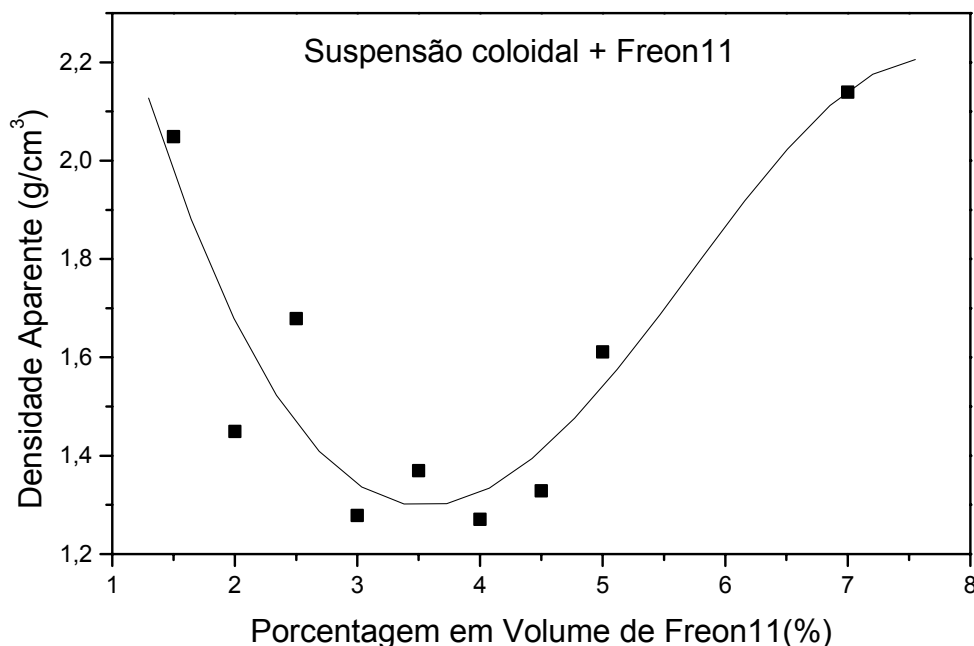


Figura 52: Evolução da densidade aparente em função da quantidade de Freon11.

A figura 53 apresenta a evolução das curvas de distribuição do tamanho de poros com o aumento da quantidade (% em volume) de Freon11. Verifica-se o aumento do volume acumulado com o aumento da concentração entre 1,5-4,5% e uma queda a partir deste valor. As amostras com concentração de Freon11 igual a 3,0 e 4,5% apresentaram volume acumulado de 0,36mL/g. Uma distribuição bimodal é verificada nas amostras preparadas com teor de Freon11 entre 2 e 3,5% onde nota-se uma família de poros com diâmetro médio próximo de 0,33 μ m e outra em torno de 45 μ m. As outras amostras a família de poros com diâmetro médio entre 56 e 111 μ m é majoritária. Estes valores de diâmetro médio de poros são próximos dos relatados para as espumas cerâmicas, que situam-se entre 1-100 μ m^[5-12]. Estas observações experimentais indicam a existência de uma interação entre o tensoativo IGEPAL710 e o Freon11, que favorece a formação de microemulsão quando a quantidade do Freon11 situa-se entre 2 e 3,5% em volume. Acima de 3,5% de Freon11 parte do gás gerado no momento da produção da espuma não é mantido na dispersão, evaporando, o que causa colapso de grande parte das bolhas, propagação de fraturas no corpo e consequentemente, diminui a porosidade das amostras.

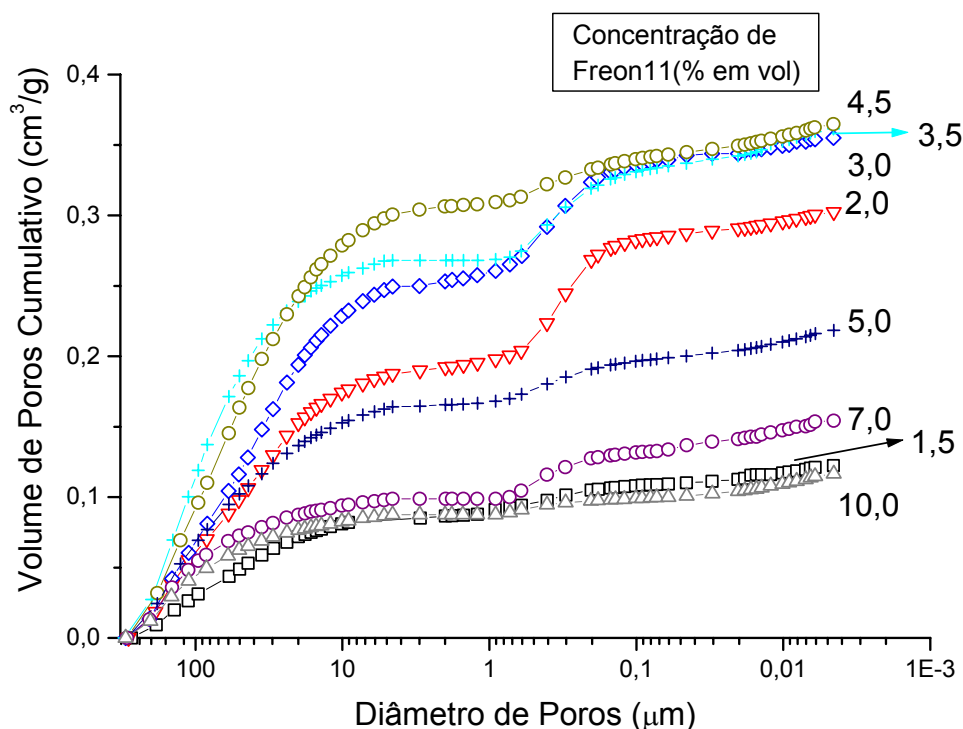


Figura 53: Volume cumulativo em função do diâmetro de poros para amostras secas a 130°C.

A tabela X apresenta os valores do diâmetro médio de poros e de área de superfície correspondente a cada família de poros, bem como o volume total de poros, para amostras preparadas com mesma concentração de tensoativo IGEPAL710 e diferentes concentrações de Freon11. O volume total de poros assume valores máximos para a amostra preparada com 4,5% de Freon11. Verifica-se igualmente que esta amostra apresenta o menor diâmetro médio de poros, para a família submicrométrica e consequentemente a maior área de superfície específica. Esses resultados sugerem que a formação de microemulsão ocorre de maneira mais estável nesta composição. Esta proposta é consistente com o grande crescimento do tamanho médio dos poros maiores, com a adição de Freon11 em quantidades superiores a 4,5%.

Tabela IX: Diâmetro e área superficial dos poros em função da concentração de Freon11.

Conc. Freon11 (% V/V)	Diâmetro de Poros (μm)	Área específica (m^2/g)	Diâmetro de Poros (μm)	Área específica (m^2/g)	Volume Total de Poros (cm^3/g)
1,5	35	0,02	--	--	0,12
3,0	45	0,03	0,33	1,9	0,36
4,5	56	0,03	0,15	2,3	0,36
5,0	77	0,01	0,18	1,7	0,22
7,0	111	0,005	0,23	1,5	0,15
10,0	99	0,005	--	--	0,09

III.4 EFEITO DO TEMPO DE MATURAÇÃO DO GEL

A prevenção de trincas e o colapso da espuma durante a secagem podem ser minimizados a partir da maturação do gel. A estabilidade da estrutura da espuma foi analisada a partir de ensaios de retração volumétrica e perda de massa durante a secagem e a partir da análise das amostras secas por picnometria de hélio e fluido sólido e, por fim, porosimetria por intrusão de mercúrio.

As figuras 54 e 55 representam respectivamente as curvas de perda de massa relativa e retração linear relativa durante a secagem à 50°C e umidade relativa de 20% para géis maturados à temperatura ambiente por períodos de 6-240hs.

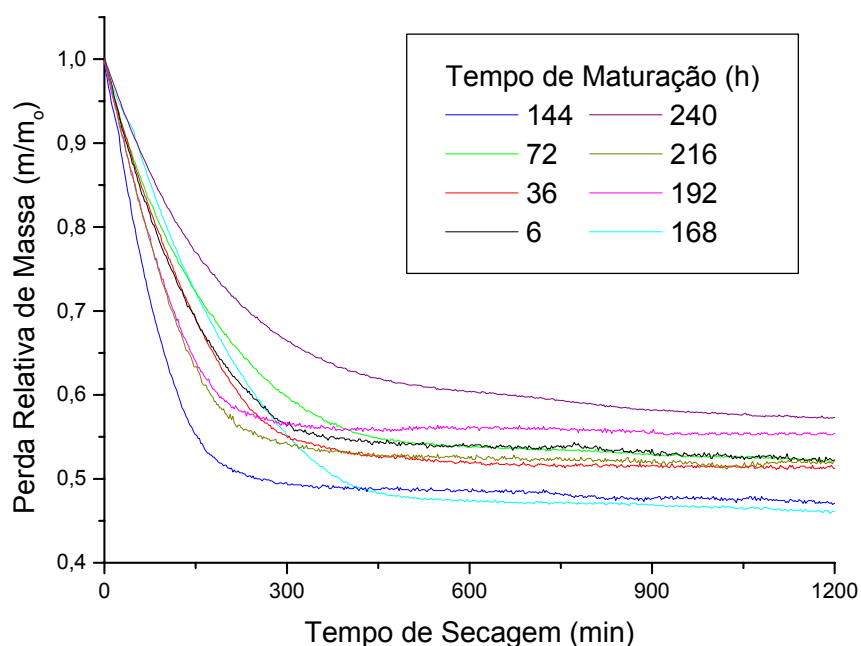


Figura 54: Perda relativa de massa das espumas preparadas com diferentes tempos de maturação.

As amostras apresentam os três estágios clássicos de secagem de materiais porosos^[23]. As curvas são praticamente superpostas durante o período inicial de secagem, indicando que a pressão de vapor do solvente não é alterada pela maturação do gel. Com o aumento do tempo de maturação a perda de massa durante o estágio intermediário diminui, enquanto no estágio final a massa permanece praticamente constante. A ausência do estágio de evaporação controlado pela difusão nas amostras maturadas a partir de 72h pode ser atribuída à presença majoritária de macroporos.

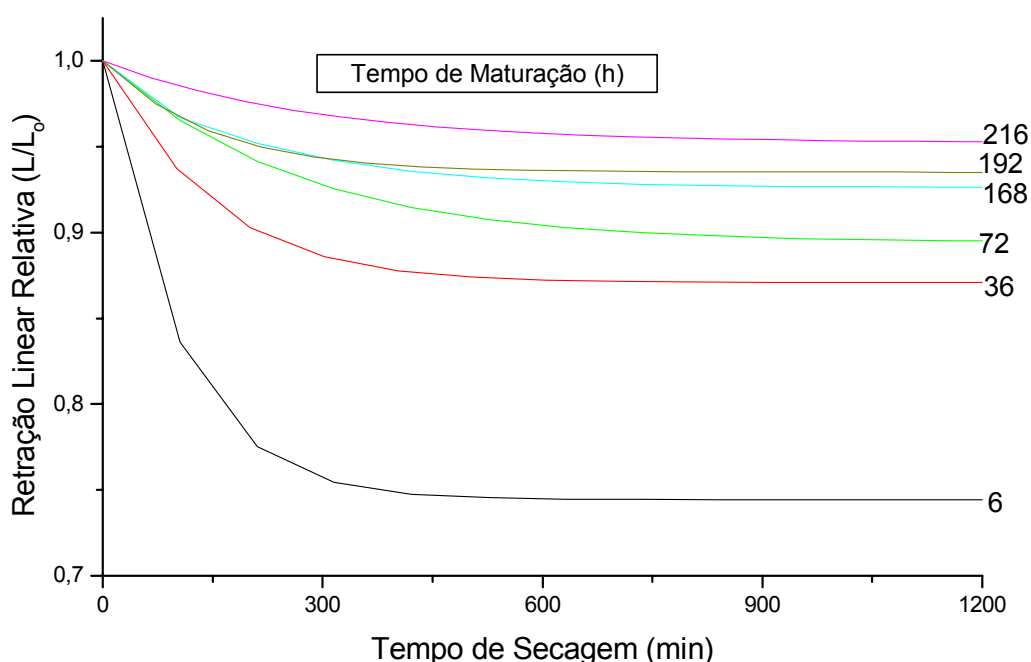


Figura 55: Variação dimensional das espumas preparadas com diferentes tempos de maturação.

As figuras 56 e 57 apresentam respectivamente, a dependência da densidade real, densidade aparente e da % em volume de poros, com tempo de maturação do gel. Verifica-se uma diminuição nos valores de densidade real e aparente, além do aumento da % em volume de poros com o tempo de maturação, indicando um aumento da estabilidade da espuma. Este comportamento pode ser atribuído ao fortalecimento da cadeias do gel, pela intensificação das ligações entre estas, o que reduz a retração e tendência de formação de trincas durante a secagem, favorecendo a integridade das bolhas da espuma. Assim sendo, o processo de maturação propicia um enrigecimento da estrutura, aumentando a resistência mecânica da espuma. A partir de 192 horas de

maturação a densidade aparente e a porosidade diminuem drasticamente. Esse comportamento associado à pequena retração linear verificada nessas amostras indica a ocorrência de mudanças na mecânica de sinérise.

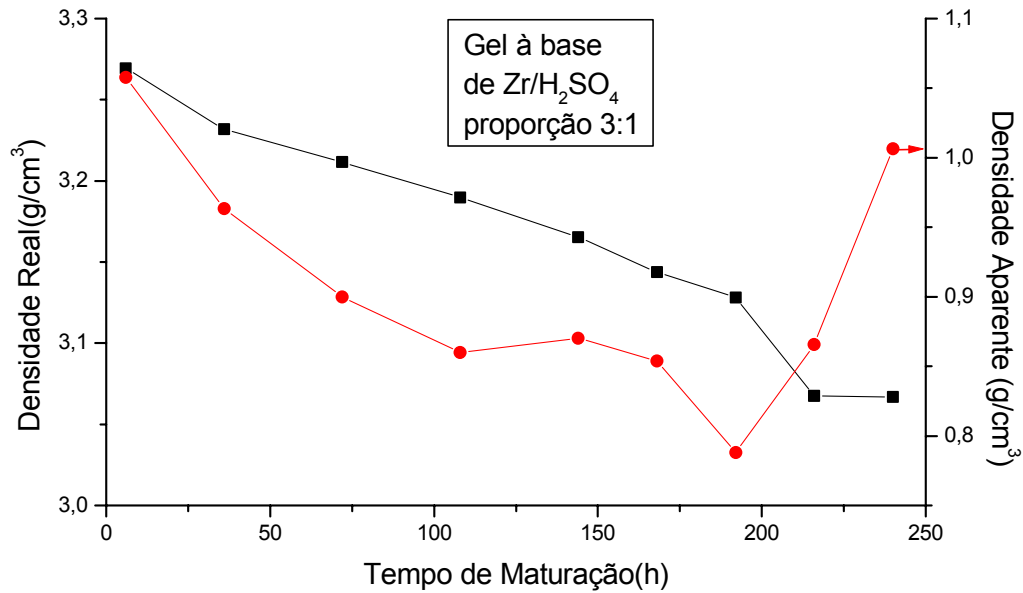


Figura 56: Densidade real e aparente em função do tempo de maturação.

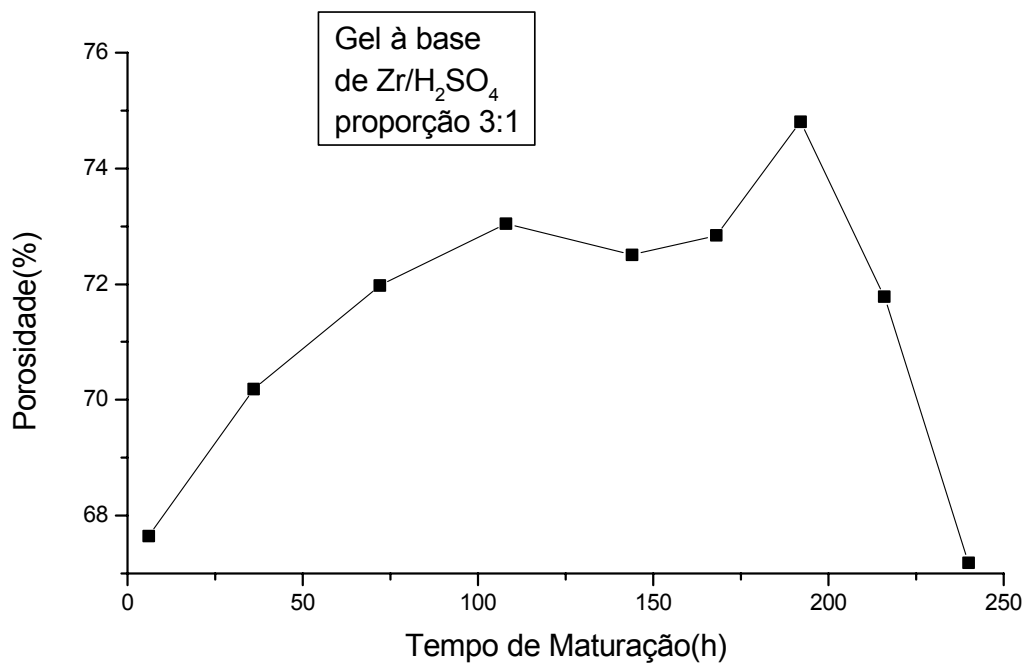


Figura 57: % em volume de poros em função do tempo de maturação.

A figura 58 apresenta as curvas de volume acumulado em função do diâmetro de poros, para amostras preparadas com diferentes tempos de maturação. Todas as curvas apresentam uma distribuição bimodal de tamanho de poros. A amostra maturada por 192h alcançou um máximo de porosidade de 0,79mL/g com uma família com diâmetro médio de poros de 0,90 e outra de 101 μ m. A menor porosidade foi observada na amostra maturada por 6h onde o volume poroso é de 0,34mL/g e famílias de poros com diâmetro médio de 0,44 e 64 μ m.

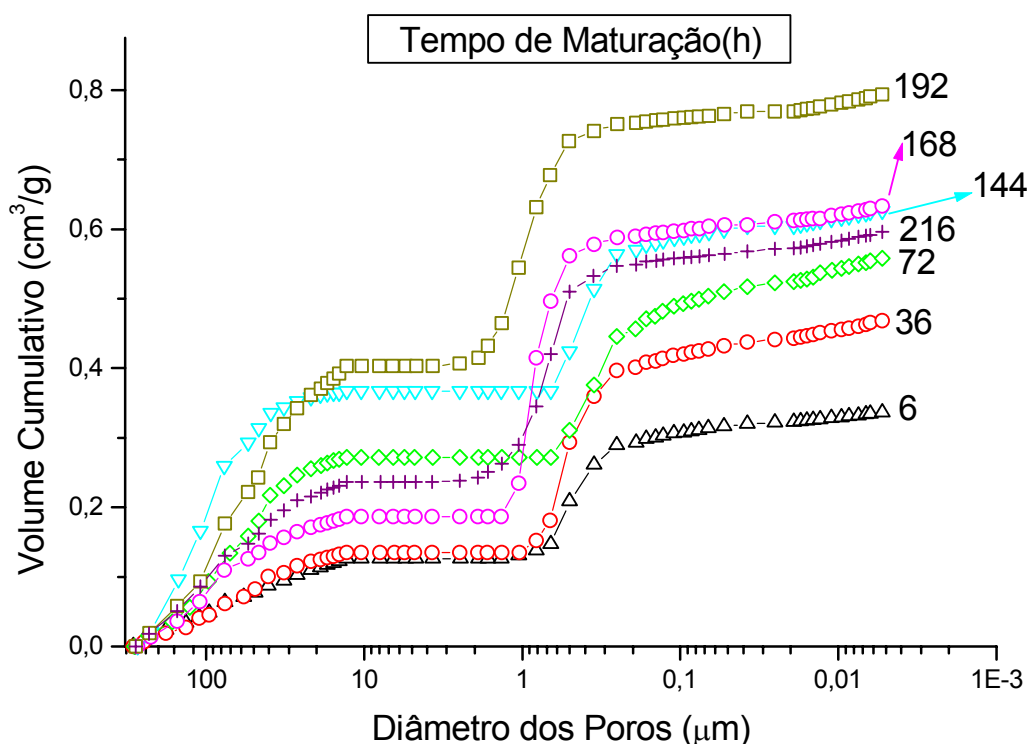


Fig. 58: Volume cumulativo em função do diâmetro de poros para amostras sinterizadas a 400°C.

A tabela XI apresenta os valores do diâmetro médio de cada família de poros e os respectivos valores de área superficial, para amostras preparadas com mesma concentração de tensoativo IGEPAL710 e de Freon11 e diferentes tempos de envelhecimento do gel. Diferentes comportamentos são observados, à medida que o tempo de maturação aumenta. Durante as primeiras 144 horas de maturação, o volume de poros e área de superfície aumentam consideravelmente, enquanto o diâmetro médio dos poros maiores sofrem um pequeno aumento e os poros de dimensões submicrométricas permanece praticamente constante. Isto mostra que neste período inicial, com o prolongamento do envelhecimento, ocorre um aumento considerável do

número de poros, o que é consistente com a diminuição da retração linear durante a secagem, verificada na figura 55. Este fenômeno pode resultar do enrijecimento da rede do gel e da diminuição das forças capilares, conforme mostra a equação 3. As famílias de poros submicrométricos deve ter papel predominante sobre a intensidade das forças capilares. O tamanho dos poros dos géis úmidos e envelhecidos pode ser estimado, a partir do valor da retração linear após a secagem e do diâmetro médio, determinado para as amostras secas empregando-se a relação:

$$L/L_0 = D/D_0 \quad (32)$$

Isto resulta em diâmetro médio de poros de 0,52 e 0,39 para os géis úmidos e envelhecidos por 6 e 144h. Assim sendo, a diminuição da retração durante a secagem com o aumento do tempo de envelhecimento não pode ser explicado simplesmente pela mudança das forças capilares. Por outro lado, essa diminuição do tamanho dos poros durante o envelhecimento é indicativo de processo de consolidação que leva à aproximação do centro das partículas.

No período final de envelhecimento, nota-se que com o aumento do tempo de maturação de 144h para 168h o volume total de poros praticamente não varia, enquanto o diâmetro médio dos poros submicrométricos aumenta drasticamente de 0,37 para 0,82 μ m. Este comportamento é característico do processo de coalescência dos poros. A redução subsequente do volume e do diâmetro médio dos poros observada após 216h de envelhecimento, evidencia um rearranjo estrutural que leva à retração do corpo gelatinoso e expulsão do líquido dispersante. Esta interpretação é consistente com a menor perda de massa verificada durante a secagem desta amostra (figura 55).

Tabela X: Diâmetro e área superficial dos poros em função do envelhecimento da espuma.

Tempo de Maturação (h)	Diâmetro de Poros (μ m)	Área específica (m^2/g)	Diâmetro de Poros (μ m)	Área específica (m^2/g)	Volume Total de Poros (ml/g)
6	64	0,01	0,44	2,9	0,34
36	68	0,01	0,50	4,0	0,47
72	68	0,01	0,30	5,7	0,56
144	76	0,02	0,37	4,2	0,63
168	91	0,02	0,82	3,2	0,63
192	101	0,04	0,90	2,6	0,79
216	84	0,02	0,67	3,2	0,60

As figuras 59 e 60 apresentam as micrografias das espumas maturadas em tempos de 72 e 192h.

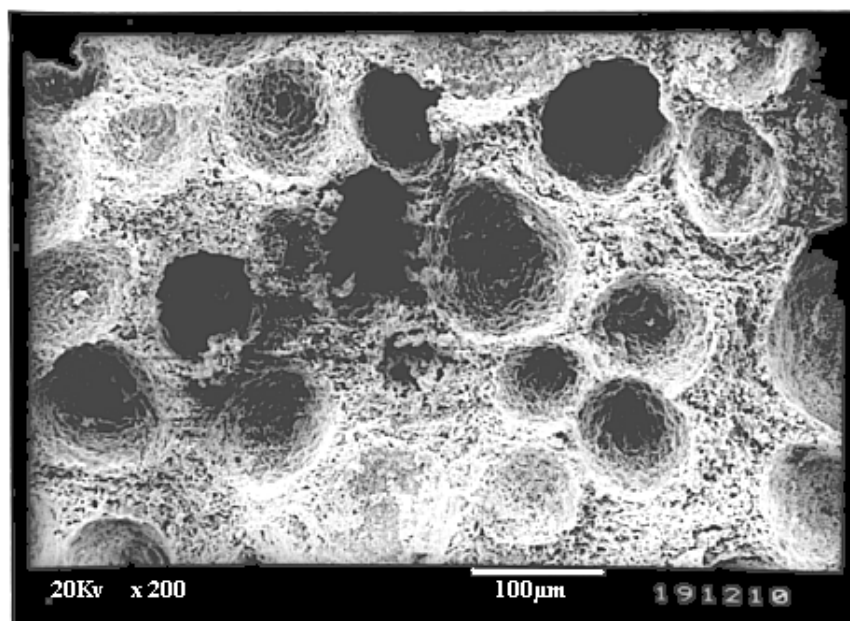


Figura 59: Micrografia de espuma envelhecida em tempo de 72 e seca a 130°C.

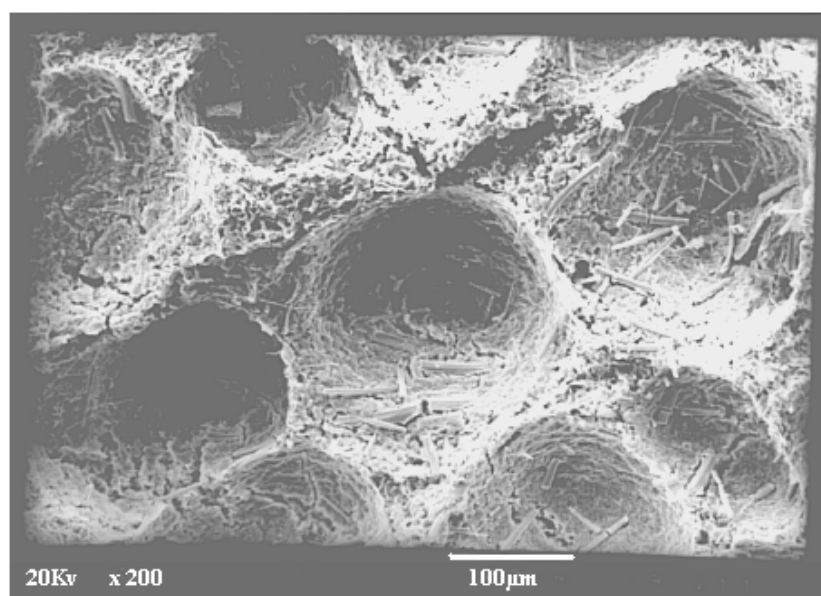


Figura 60: Micrografia de espuma envelhecida em tempos de 192h e seca a 130°C.

A partir das micrografias verifica-se o aumento do tamanho dos poros com a evolução do tempo de envelhecimento, o que confirma os resultados de densidade e porosimetria mostrados acima. De acordo com o que foi exposto nesta dissertação, os resultados são compatíveis com os dados obtidos para as amostras secas à 130°C, onde a porosidade aumentou, com o tempo de maturação o que pode ser atribuído ao enrijecimento das cadeias do gel.

III.5 EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO

As figuras 61 e 62 apresentam a variação das densidades, aparente e real e também da porosidade das amostras em função da temperatura de tratamento térmico. A densidade real aumenta com a temperatura de tratamento. Na realidade a curva apresenta três regiões distintas, para temperaturas entre 400 e 500°C a densidade é praticamente constante (3,89-3,91 g/cm³), de 500-700 há um grande aumento (3,91-5,74g/cm³) e entre 700 e 1200°C a variação é moderada (5,74-6,13g/cm³). Esta evolução é acompanhada da diminuição da densidade aparente, que chega à um valor mínimo de 0,93 g/cm³ e o aumento da porosidade com seu máximo de 84%, para temperatura de 800°C. Acima desta temperatura há um aumento pronunciado da densidade aparente e uma diminuição da porosidade, o que é característico do processo de sinterização.

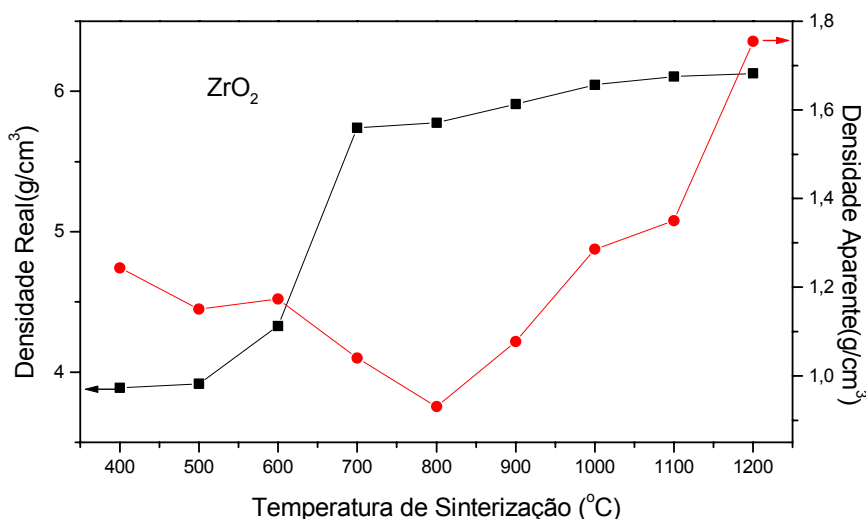


Figura 61: Evolução da densidade real e aparente em função da temperatura de sinterização.

A evolução da densidade está intimamente relacionada com as etapas de decomposição térmica do composto à base de zircônio ($\text{Zr}_6\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2$), obtido pela rota sol-gel, empregada^[4,5]. Na primeira etapa de decomposição deste composto há saída de cloro e em seguida de grupos sulfato, que leva à formação de poros e à diminuição da densidade aparente. O aumento da densidade aparente, a partir de 800°C deve-se à cristalização da zircônia e posteriormente ao processo de sinterização do material, o que provoca uma retração dimensional, e diminuição de espaços vazios no interior da amostra. Essas transformações podem ser representadas pelas reações^[4,5]:

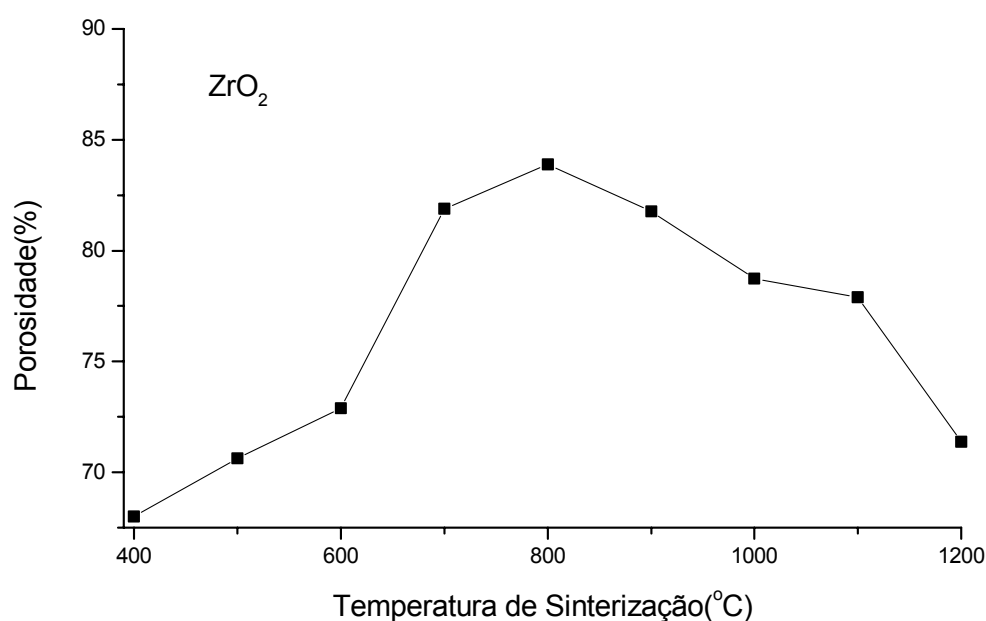
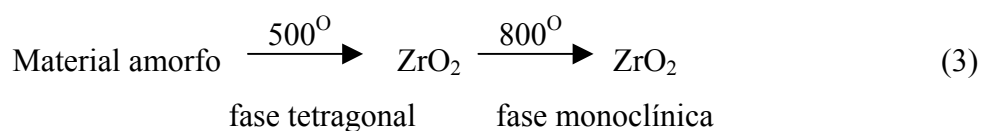
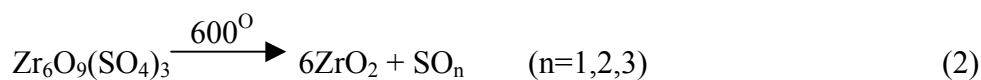
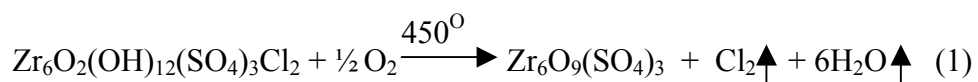


Figura 62: Evolução da porosidade em função da temperatura de sinterização.

A figura 63 apresenta as curvas de volume acumulado de poros em função do aumento de temperatura, onde verifica-se um aumento da porosidade com a temperatura de tratamento. A partir de 800°C há um decréscimo do volume, com o aumento da temperatura. Este resultado está de acordo com os valores de volume de poros, determinados a partir dos valores de densidade real e aparente.

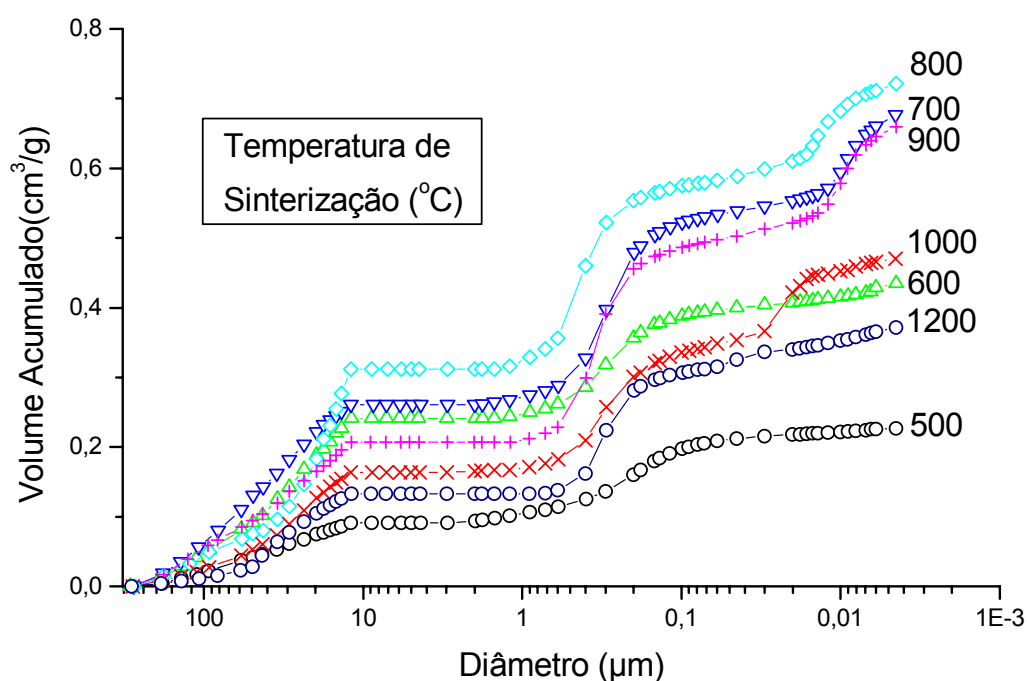


Figura 63: Evolução da distribuição de tamanho de poros com a temperatura de tratamento térmico.

Tabela XI: Variação do diâmetro médio de poros, do volume de poros e da área de superfície específica em função da temperatura de tratamento térmico.

Temperatura de Sinterização (h)	Diâmetro de Poros (μm)	Área específica (m^2/g)	Diâmetro de Poros (μm)	Área específica (m^2/g)	Volume Total de Poros (ml/g)
500	43,2692	0,01266	0,2177	1,87138	0,1592
600	36,8268	0,03935	0,2430	4,76296	0,4344
700	49,3151	0,03174	0,2800	6,36429	0,5579
800	22,6594	0,08251	0,4004	4,46553	0,6096
900	43,0622	0,02881	0,3196	6,03004	0,528
1000	31,7343	0,03097	0,2800	4,33929	0,3663
1200	34,6154	0,02300	0,2430	5,89383	0,3714

Os parâmetros apresentados na tabela XII foram obtidos a partir das curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras tratadas em diferentes temperaturas, os resultados são consistentes com os dados obtidos através da picnometria de hélio fluído seco, onde o maior volume de poros é atingido pela amostra tratada a 800°C. É interessante notar que o aumento da porosidade devido à decomposição térmica ($T < 800^\circ\text{C}$) praticamente não causa alterações no diâmetro médio de poros.

A figuras 64, 65 e 66 apresentam as microestruturas de espumas tratadas termicamente a 400, 800, 1200°C. As micrografias confirmam as observações efetuadas a partir de porosimetria por intrusão de mercúrio, onde o diâmetro médio dos poros diminui com temperatura de tratamento térmico acima de 800°C.

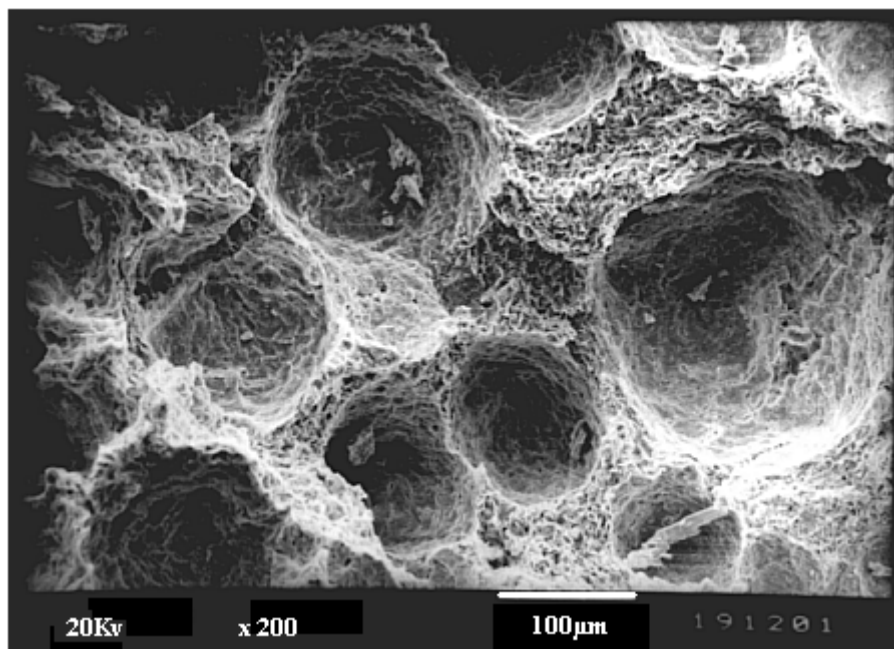


Figura 64: Micrografia de amostra tratada a 400°C e aumento de 200 vezes.

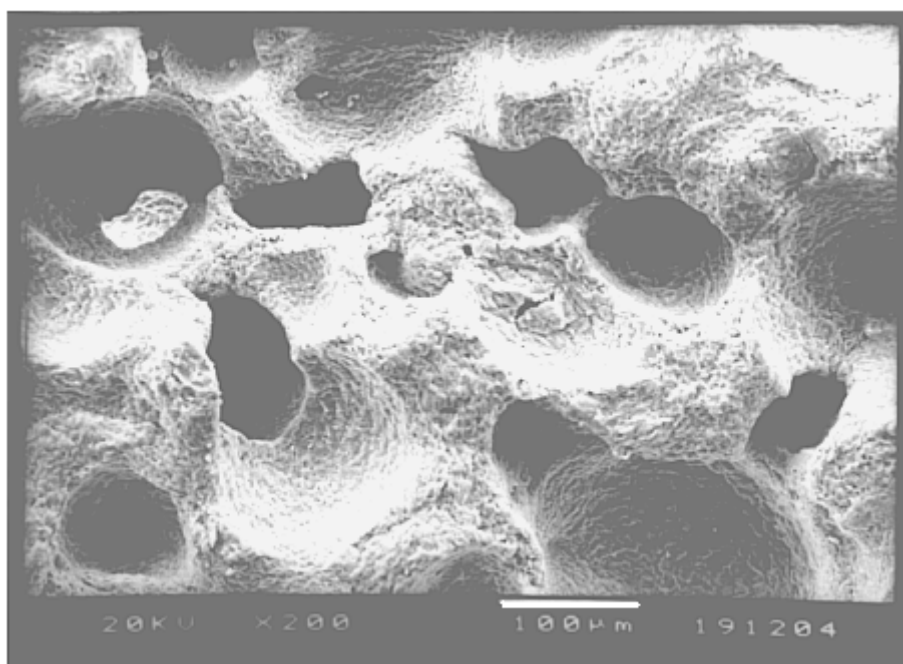


Figura 65: Micrografia de amostra tratada a 800°C, aumento de 200 vezes.

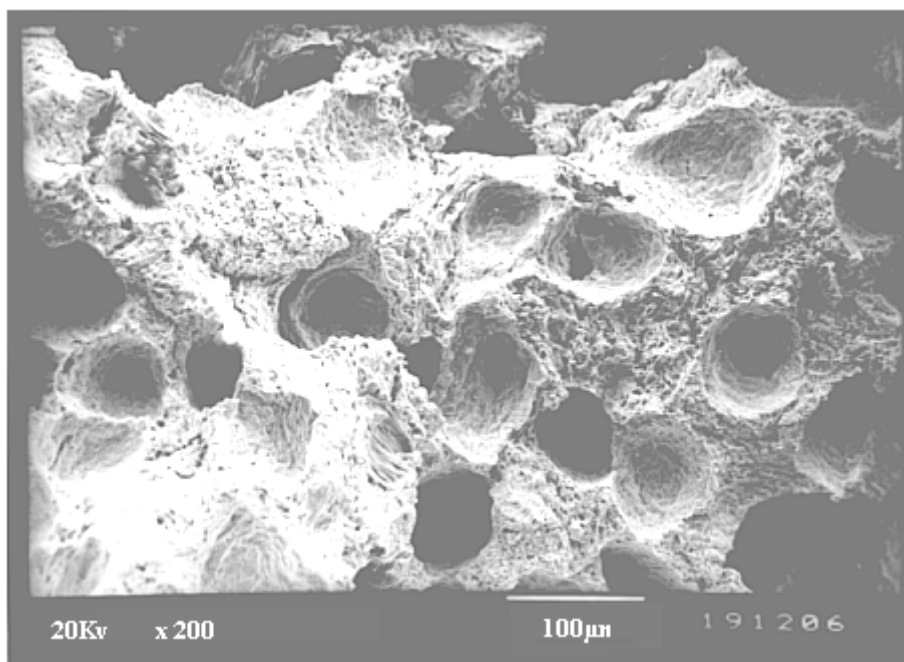


Figura 66: Micrografia de amostra tratada a 1200°C aumento de 200 vezes.

CAPÍTULO IV
CONCLUSÕES E SUGESTÕES
PARA TRABALHOS FUTUROS

V.1 CONCLUSÕES

O aumento de concentração de partículas na suspensão coloidal diminui o tempo de gelatinização, a retração linear e a perda de massa durante a secagem. Isto pode ser explorado no aumento da estabilidade da espuma, e na diminuição da incidência de trincas durante a secagem.

O aumento do teor de tensoativo em valores superiores a CMC, estabiliza a espuma, pelas interações na interface das bolhas e também pela diminuição do tempo de gelatinização da suspensão coloidal. Isto tem como consequência espumas com menor densidade aparente e portanto, maior volume de poros. O tipo e concentração de tensoativo exerce forte influência no volume de poros da espuma. O tensoativo que apresentou maior eficiência, quanto ao volume de poros formado é o IGEPAL710 que favorece a formação de microemulsão entre o Freon11 e a solução aquosa.

O Freon11 pode ser usado como agente formador de espumas alcançando maior eficiência quando adicionado em quantidades entre 3,0 e 4,5%. Este composto apresenta certa afinidade com o tensoativo IGEPAL710, que possibilita a formação de microemulsão e o controle do tamanho das bolhas formadas.

A retração linear relativa das espumas, bem como o diâmetro dos poros é influenciada pelo tempo de envelhecimento do gel, o aumento da rigidez da rede do gel inibe a retração durante a secagem, diminuindo a incidência de trincas.

A decomposição térmica do composto de zircônio possibilita o controle da porosidade e diâmetro médio de poros da espuma.

O processo sol-gel, termoestimulado no sistema à base de zircônio, pode ser utilizado na obtenção de espumas cerâmicas, oferecendo como vantagens a possibilidade do controle do diâmetro de poros e da porosidade da espuma. Esta metodologia de obtenção de espuma cerâmica demonstrou ser mais simples, rápida e menos dispendiosa que as rotas usuais.

V.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Otimizar o processo de obtenção da espuma, por meio da adição do Freon11 e testar outros líquidos voláteis menos nocivos ao meio ambiente.

Analisar o efeito da adição na suspensão coloidal à base de zircônio, da zircônia em pó.

Estudar o efeito de dopantes tais como a itria, na resistência mecânica da amostra.

Determinar o efeito da porosidade na resistência mecânica e condutividade térmica das amostras.

V - REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

1. LEHR, P.; ALBERT, PH.; LANGERON, P. **Zirconium et hafnium in nouveau traité de chimie minéral**. Paris: Masson et Cie. Éditeurs, 1963. v.9, cap.3.
2. CHAKKARAM, S.; SRINIVASAN, R.; MELBURN, D.R.; DAVIS, B.H. **J. Coll. Interf. Sci.**, v. 2, n. 165, p. 160, 1994.
3. SAKKA, S.; AEGERTER, M.A.; JAFELICCI JR., M.; SOUZA, D.F.; ZANOTTO, G.D. **Reology of sols in sol-gel processing, in sol-gel science and technology**. Singapore: Ed. World Scientific, 1989. v. 346.
4. CHIAVACCI, L.A.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. Thermostimulated sol-gel transition in suspensions of sulfate-zirconium oxychloride. **J. Appl. Cryst.**, v. 30, n. 2, p. 750, 1997.
5. CHIAVACCI, L.A.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. Structural and phenomenological characterization of the thermoreversible sol-gel transition of a zirconyl aqueous precursor modified by sulfuric acid. **Chem. Mater.**, v. 10, n. 4, p. 986, 1998.
6. MYERS, D. **Surfaces, interfaces, and colloids**. New York: Ed. VHC Publishers, 1946. p. 251.
7. SCHRAMM, L.L. **Foams fundamentals and applications in the petroleum industry**. Washington: Am. Chemical Soc., 1994.
8. GIBSON, L.J. Mechanical behavior of metallic foams. **Annu. Ver. Mater. Sci.**, v. 30, n. 1, p. 191, 2000.
9. SHAPOVALOV, V. Porous Metals. **Mat. Res. Soc. Bull.**, v. 19, n. 4, p. 24, 1994.
10. SEPULVEDA, P. Gelcasting foams for porous ceramics. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 76, n. 10, p. 61, 1997.
11. BROWN, D.D. AND GREEN, D.J. Investigation of crack formation in open cell alumina ceramics. **J.Am. Ceram. Soc.**, v. 77, n. 6, p. 1467, 1994.
12. WILLIAMS, E.J.A.E.; EVANS, J.R.G. Expanded ceramic foam. **J.Mater. Sci.**, v. 31, n. 3, p. 559, 1996.

13. ORENSTEIN, R.M.; GREEN, D.J. Thermal shock behavior of open-Cell ceramic foams. **J.Am. Ceram. Soc.**, v. 75, n. 7, p. 1899, 1992.
14. LOPES, R.A.; SEGADÃES, A.L. Microstructure, permeability and mechanical behaviour of ceramic foams. **Mat. Sci. & Engi.**, p. 149, 1996.
15. HASHIDA, T.; LI, V.C. New development of the J-based fracture testing technique for ceramic-matrix composites. **J.Am. Ceram. Soc.**, v. 77, n. 6, p. 1553, 1994.
16. FITZGERALD, T.J.; MICHAUD, V.J.; MORTENSEN, A. Processing of microcellular SiC foams. **J. Mater Sci.**, v. 30, n. 4, p. 1037, 1995.
17. PHILIPSE, A.P.; SCHRAM, H.L. Non-Darcian airflow through ceramic foams. **J.Am. Ceram. Soc.**, p. 728, 1991.
18. SEPULVEDA, P.A.I.; BINNER, J.G.P.; SMITH, R.T. Processing of cellular ceramics by foaming and *In Situ* polymerization of inorganic monomers. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 19, n. 12, p. 2059, 1999.
19. GUY, R.C.E.; EVANS, J.R.G. Direct expansion of ceramic foams. **Brit. Ceram. T.**, v. 96, n. 4, p. 165, 1997.
20. BRITO, G.E.S. **Evolução estrutural e microestrutural durante a secagem e sinterização de géis a base de óxido de estanho.** 1998. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara.
21. ILER, R.K. **The chemistry of silica.** New York: John Wiley & Sons, 1979.
22. PIERRE, A.C. **Introduction aux procédés Sol-Gel.** Paris: Éditions Séptima, 1992.
23. BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.** Los Angeles: Academic Press, 1990.
24. SCHERER, G. W. Theory of Drying. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 1, p. 3, 1990.
25. PARCKARD, R. Q. Moisture stress in unfired ceramic clay bodies. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 50, n. 55, p. 223, 1997.

26. ZARXYCKI, J.; PRASSAS, M; PHALIPPOU, J. Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels. **J Mater. Sci.**, v. 17, p. 3371, 1992.
27. HENCH, L.L. **Science of ceramic chemical processing**. New York : Wiley Intersci. Public., p. 52, 1986.
28. ROSEN, M.J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 2.ed. New York: Wiley Intersci. Public., 1988. cap. 1.
29. PORTER, M.R. **Handbook of surfactants**. 2.ed. Blakie Academic & Professional, 1994. cap. 4.5, 4.7.
30. ATKINS, P.W. **Physical chemistry**. 6.ed. Oxford: University Press, 1994. p. 972.
31. RESS, S.; MORISON, I.D. **Colloidal systems and interfaces**. 2.ed. New York: Wiley Intersci. Public., 1988.
32. **MERCK Index**. 20.ed. New Jersey: Merck &CO. Inc., 1997. p. 1643.
33. MARTIN, A.N.; SWARBRICK, J.; CAMARATA, A. **Physical pharmacy**. 2.ed. Philadelphia: Lea and Feibiger, 1969.
34. SHAW, D.J., **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgar Blucher/EDUSP, 1975. cap. 9.
35. **Operations Manual for Carri-Med CSL Range of Rheometers Using Version 5.0 Software**. England: Carri-Med Ltd, 1993.
- 36 **Operating Instructions Rheotest 2 Rotary Viscosimeter**. VEB Prüfgerate, Werk Medinger.
37. DICKINSON, E. **An introduction to foods colloids**. Oxford: Oxford Science Publications, 1992. cap.3.
38. LOWELL, S., SHIELDS, J.E. **Powder surface area and porosity**. 2.ed. London: Chapman and Hall, 1984, p. 205.
39. **Operator's Manual-AccuPyc 1330 Pycnometer**. Micromeritics, 1996.
40. **Operator's Manual-GeoPyc 1360 T.A.P. Density**. Micromeritics, 1997.

41. WASHBURN, E.W. **Proc. Nat. Acad. Sci.**, v. 7, p. 115, 1921.
42. VARELA, J.A.; LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido-parteII: sinterização de compactos reais. **Cerâmica**, v. 30, n. 172, p.103, 1984.
43. SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. p. 9, 15, 215, 221, 223.
44. NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. p. 175.