MARINALVA APARECIDA ALVES ROSA

Preparação de Espuma Cerâmica à Base de Zircônia pelo Processo Sol-Emulsão-Gel

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

Prof. Dr. Celso Valentim Santilli
Orientador

Araraquara
2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Rosa, Marinalva Aparecida Alves
R788p Preparação de espuma cerâmica à base de zircônia pelo processo sol-emulsão-gel / Marinalva Aparecida Alves Rosa. -- Araraquara : [s.n], 2008
154 f. : il.

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

1. Físico-química. 2. Sol-gel. 3. Espuma cerâmica. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara.
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

MARINALVA APARECIDA ALVES ROSA

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

Araraquara, 29 de fevereiro de 2008.

BANCA EXAMINADORA

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

Profª Drª Hebe de Las Mercedes Villullas
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Sr. Fabiani Fagotti
Empresa Brasileira de Compressores – EMBRACO, Joinville

Dados Pessoais

Nome: Marinalva Aparecida Alves Rosa
Filiação: José Apparecido Alves
Irene Teciano Alves
Data de nascimento: 20 de outubro de 1981
Naturalidade: Matão/SP
Nacionalidade: Brasileira
Estado civil: Casada
Carteira de identidade: 32.163.134-1 Órgão expeditor: SSP-SP
CPF: 289.086.828-13
Endereço residencial: Rua Paraíba nº 149 – Bairro: Jardim do Bosque – Matão/SP

Formação Acadêmica

- Ensino Fundamental
E.E. Prof. Leopoldino Meira de Andrade no período de 1988 -1990.
E.E. Prof. Odone Belline no período de 1991 -1996.

- Ensino Médio
E.E. "Prof. Henrique Morato" no período de 1997 - 1999.

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

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

Estágios e Bolsas auxílio

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

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

- FAPESP – Bolsa de Mestrado, no período de 2006 a 2008.

Apresentação de Trabalhos em Congressos

- ALVES, Marinalva Aparecida; Primani, Lucas; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. **Zirconia foam films prepared from sol-emulsion-gel method coated on glass and polymer substrates**. In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids; VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007, Aracajú-SE.

- ALVES, Marinalva Aparecida; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. **High porosity and controlled pore size distribution of zirconia foams prepared by sol-emulsion-gel method**. In: XIV International Sol-Gel Conference, 2007, Montpellier.

- ALVES, Marinalva Aparecida; SANTOS, Eduardo Pena dos; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. **Influência da concentração de tensoativo na estrutura de espumas de zircônia preparadas pelo método sol-emulsão-gel**. In: I Encontro Regional de Materiais, 2006, Franca.

- ALVES, Marinalva Aparecida; SANTOS, Eduardo Pena dos; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. **Effect of the emulsion composition on the porosity of zirconia foams prepared by the sol-emulsion-gel method**. In: V Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting 2006, 2006, Florianópolis.

- ALVES, Marinalva Aparecida; RUIZ, Migue ; SOUZA, T. P.; GUSMÃO, Tiago N; ARRUDA, K. S.; PETRUCCI, João F da S; SILVA, Priscila M da; PESQUERO, N. C.; RIBEIRO, W. C.; BURGOS, R. C. R.. Um Dia na Universidade 2005. In: XIII Encontro Nacional de Ensino de Química, 2006, Campinas.

- SANTOS, Eduardo Pena dos; ALVES, Marinalva Aparecida; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. **Zirconia foams prepared by sol-emulsion-gel method**. In: 13th International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, 2005, California.

- SANTOS, Eduardo Pena dos; ALVES, Marinalva Aparecida; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. **Effect of oil volume on the porosity of zirconia foams**. In: IV SBPMat - IV Brazilian MRS Meeting, 2005, Recife (PE).

- SOUZA, T. P.; RUIZ, Miguel; ALVES, Marinalva Aparecida; SCONTRI, Adriana; LIZIER, T. M.; ARRUDA, K. S.; GUSMÃO, Tiago N; SILVA, Priscila M da; CAFFER, Suellen; BURGOS, R. C. **PET-Química no Bairro - 2005**. In: 3º Congresso de Extensão Universitária, 2005, Águas de Lindóia.

- ALVES, Marinalva Aparecida; RUIZ, Miguel; GARCIA, Fernanda; GONÇALVES, Fernando A. C.; PETRUCCI, João F. da S.; SILVA, Priscila M. da; LOURENÇO, Renato V.; CAFFER, Suellen; GUSMÃO, Tiago N. **Grupo PET-Química no Bairro - 2004**. In: XII Encontro Nacional de Ensino de Química, III ECOQ, XIII ECODEQ, V Semana do Químico (UFG, UEG, UnB, CEFET-GO); Encontro Nacional de Ensino de Química, 2004, Goiânia.

- FRANCISCO JR, Wilmo E.; RUIZ, Miguel; ALVES, Marinalva Aparecida. **Um Projeto de Extensão Universitária na Pesquisa do Ensino de Química**. In: XII Encontro Nacional de Ensino de Química, 2004, Goiânia. Enciclopédia Biosfera. Goiânia : Instituto Biosfera, 2004.

- FRANCISCO JR, Wilmo E.; ALVES, Marinalva Aparecida; ROMANATO, Mauro C; RUIZ, Miguel; OLIVEIRA, Luis A. A.; SCONTRI, Adriana; FERNANDES, Adriano S.; SANTOS, Fabiane R. O.; FERREIRA, Fabrício O.; GARCIA, Fernanda; GONÇALVES, Fernando A. C.; OLIVEIRA, Fernando C. M.; SILVA, Flávio S.; AMBRÓSIO JR, José R.; DELMONDE, Marcelo V. F.; LOURENÇO, Renato V.; MELO, Silene A. S.. **A Experimentação e o Dia-a-Dia no Ensino de Química**. In: XXIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2004, São Carlos.

- AMBRÓSIO JR, José R.; ALVES, Marinalva Aparecida; FERREIRA, Fabrício O; FRANCISCO JR, Wilmo E.; RUIZ, Miguel; OLIVEIRA, Luis A A; SCONTRI, Adriana; FERNANDES, Adriano S; SANTOS, Fabiane R O dos; GARCIA, Fernanda; GONÇALVES, Fernando A C; OLIVEIRA, Fernando C M; SILVA, Flávio S; DELMONDE, Marcelo V F; LOURENÇO, Renato V; MELO, Silene A S. **Introdução ao Software ACDLabs/Chemsketch como Extensão Universitária**. In: XXIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2004, São Carlos.

- ALVES, Marinalva Aparecida ; RUIZ, Miguel ; OLIVEIRA, Luis A A ; GARCIA, Fernanda ; SCONTRI, Adriana ; AMBRÓSIO JR, José R . **Um Dia na Universidade - PET**. In: XXXIII Semana da Química, 2003, Araraquara.

Participação em Congressos e Workshops

- Participação no *I Workshop Pós-Graduação em Química da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti "Estratégias para maior entrosamento e fortalecimento dos cursos de Pós-Graduação em Química do Interior Paulista"*, realizado no Instituto de Química da UNESP/Araraquara, no dia 06 de outubro de 2006.

- Participação no *"I Workshop - Pós-Graduação em Química: Formação de Recursos Humanos e Transferência de Tecnologia"*, realizado no Instituto de Química da UNESP/Araraquara, no dia 05 de outubro de 2006.

- Participação no *V Sudeste PET, Encontro dos Grupos PET da Região Sudeste*, 2005, Vitória (ES).

- Participação na organização do II EVEQ, Evento de Educação em Química, 2004, Instituto de Química da UNESP/Araraquara.

Publicações

- M. A. Alves Rosa, E. P. Santos, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli**. Zirconia Foams Prepared by Integration of the Sol-Gel Method and Dual Soft Template Techniques.** Aceito para publicação no Journal of Non-Crystalline Solids**.**

Cursos

- Nanotecnologia. Carga horária: 12 horas, durante a XXXVI Semana da Química, 2006. IQ/Unesp, Araraquara.

- Currículo integrado e interdisciplinaridade. Carga horária: 12 horas, durante o XIII ENEQ, Encontro Nacional de Ensino de Química, 2006. UNICAMP, Campinas.

- Jogos e Atividades Lúdicas Aplicadas ao Ensino de Química. Carga horária: 8 horas, durante o III Evento de Educação em Química, 2005. IQ/Unesp, Araraquara.

- Integrando o Conhecimento e Ensinando Química: Cerâmicas e Vidros. Carga horária: 6 horas, durante o XII ENEQ, Encontro Nacional de Ensino de Química, 2004.Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia.

- Biotecnologia Anaeróbica no Tratamento de Resíduos. Carga horária: 12 horas, durante a XXXIV Semana da Química, 2004. IQ/Unesp, Araraquara.

- Gestão Ambiental de Resíduos. Carga horária: 12 horas, durante a XXXIV Semana da Química, 2004. IQ/Unesp, Araraquara.

- Avaliação da Aprendizagem Prática Dilemas e Perspectivas. Carga horária: 4 horas, durante o II Evento de Educação em Química, 2004. IQ/Unesp, Araraquara.

- O Cotidiano do Ensino Médio. Carga horária: 4 horas, durante a XXXIII Semana da Química, 2003. IQ/Unesp, Araraquara.

- Células Combustíveis. Carga horária: 14 horas, durante a XXXIII Semana da Química, 2003. – IQ/Unesp, Araraquara.

- Química Forense. Carga horária: 8 horas, durante o I CEI Curso de Especialização de Inverno, 2002. IQ/Unesp, Araraquara.

- Novas Metodologias de Ensino Para Professores. Carga horária: 8 horas, durante a XXXII Semana da Química, 2002. IQ/Unesp, Araraquara.

- Análise de Resíduos de Pesticidas. Carga horária: 16 horas, durante a XXXII Semana da Química, 2002. IQ/Unesp, Araraquara.

- Técnicas de Espectrometria Atômica. Carga horária: 6 horas, durante a XXXI Semana da Química, 2001. IQ/Unesp, Araraquara.

- "Aplicação em Cromatografia Líquida Preparativa e Espectrofotometria Ultra Violeta/Visível". Carga horária: 6 horas, durante a XXXI Semana da Química, 2001. IQ/Unesp, Araraquara.

Dedicatória

Ao meu marido Carlos por todo amor, carinho, companheirismo, incentivo e compreensão tanto em momentos difíceis como felizes.

Aos meus pais Irene e José, e aos meus irmãos: Marli, Antônio (Cido), Marlene (Má), Pedro e Marilena (Lena), pelo amor, carinho, confiança e apoio sempre dedicados.

À todos de minha família que sempre me incentivaram a nunca desistir de meus propósitos e contribuíram para alcançá-los.

À Deus por me conduzir em todos os momentos.

Agradecimentos

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

Ao Eduardo Pena que contribuiu na orientação deste projeto em seu início, pela zelosa orientação e por sempre estar disponível para ajudar.

Aos professores Peter Hammer, Miguel Ruiz, Massao e à professora Hebe de las Mercedes que conduziram de maneira clara as disciplinas. E em especial ao professor Miguel Ruiz pelo grande carinho e amizade que sempre me dedicou.

Aos colegas Victor Hugo e Roberto Bertholdo, pela ajuda com os dados de reologia e de espalhamento de luz, por sempre estarem dispostos a ajudar na resolução dos problemas técnicos, e também pela amizade.

Aos funcionários Ricardo e Ione pelo apoio técnico e pela amizade.

Ao Sr. José Heraldo Galo (IF/ USP – São Carlos) pelas análises de MEV.

Ao pessoal do grupo de físico-química de materiais por todo apoio e compreensão demonstrados: Renata, Leila, Cláudio, Bruno, Eduardo, Mateus, Fabiane, Leandro, Fernanda, Maryeli, Lucas, Patrícia, Mônica, Rosiane e Sílvia.

Às minhas companheiras de disciplina e de almoço Giselle e Anahí por toda dedicação, apoio e amizade nos momentos mais difíceis.

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

À EMBRACO pela colaboração no desenvolvimento do trabalho.

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

Motivações e Objetivos 22

Capítulo 1 - Conceitos Básicos e Revisão da Literatura Espumas e Emulsões 26

1.1 – Espumas 27
1.1.1 – Espumas naturais 28
1.1.2 – Espumas metálicas 28
1.1.3 – Espumas poliméricas 29
1.1.4 – Espumas Cerâmicas 30
1.1.5 – Métodos de produção de espumas cerâmicas 32
1.1.5.1 – Replicação 32
1.1.5.2 – Formação direta de espuma 33

1.2 – Emulsões 35
1.2.1 – Formação e Estabilidade de emulsões 35
1.2.2 - Tensoativos 39
1.2.2.1 – Propriedades dos tensoativos 40
1.2.2.2 – Balanço Hidrofílico-Lipofílico 43
1.2.3 – Microemulsões e diagramas de fases 45

1.3 – Estrutura de emulsões e microemulsões 49

Capítulo 2 - Procedimento Experimental 51

2.1 – Preparação das emulsões e espumas 52
2.1.1 – Suspensão coloidal 53
2.1.2 – Solução de tensoativo 53
2.1.3 – Emulsificação e gelatinização 54
2.1.3.1 – Natureza da fase apolar 54
2.1.3.2 – Método de emulsificação 54
2.1.3.3 – Tensoativos 56
2.1.3.4– Gelatinização, envelhecimento, secagem e tratamento térmico 56
2.1.4 – Caracterização das emulsões 57
2.1.4.1 – Condutividade 57
2.1.4.2 – Determinação do tamanho de partículas 57
2.1.4.3 – Determinação das propriedades reológicas 58
2.1.5 – Caracterização das espumas 58
2.1.5.1 – Determinação da densidade real e aparente das espumas 58
2.1.5.2 – Determinação da distribuição do tamanho de poros 59
2.1.5.3 – Microscopia eletrônica de varredura 60
2.1.5.4 – Difração de raios X 61
2.1.5.5 – Análise Térmica 61

Capítulo 3 - Definição dos Parâmetros de Emulsificação e de Controle da Estrutura das Espumas 62

3.1 – Introdução 63

3.2 – Resultados e Discussão 64
3.2.1 – Efeito da natureza do óleo 64

3.2.2 – Efeito do método de emulsificação 66
3.2.3 – Efeito do Tensoativo 69
3.2.4 – Determinação das condições de tratamento térmico. 73
3.3 – Síntese dos resultados 76
CAPÍTULO 4 - Estudo das Emulsões e Construção do Diagrama Pseudoternário 77
4.1 – Introdução 78
4.2 Resultados e discussão 82
4.2.1 – Efeito da quantidade de óleo e tensoativo na condutividade das emulsões. 82
4.2.2 – Efeito da quantidade de óleo e tensoativo no tamanho das gotas 84
4.2.3 – Influência da quantidade de tensoativo e óleo no comportamento reológico das emulsões. 88
4.2.4 – Construção do diagrama pseudoternário de composição das emulsões 94
4.3 – Síntese dos Resultados 99
Capítulo 5 - Propriedades Estruturais das Espumas Cerâmicas em Função da Composição das Emulsões 100
5.1 – Introdução 101
5.2 – Resultados e Discussões 106
5.2.1 – Efeito da proporção de óleo nas espumas preparadas com e sem cotensoativo. 106
5.2.2 – Efeito da proporção de óleo nas espumas preparadas com maior proporção de tensoativo. 116
5.2.3 – Influência da concentração de tensoativo na estrutura da espuma cerâmica 122
5.2.4 – Efeito do aumento da quantidade de fase oleosa e de tensoativo ... 125
5.3 – Síntese dos resultados 128
CAPÍTULO 6 - Conclusões 130
Referências 133
Apêndice – Conceitos Básicos de Reologia 141
Anexo - Ficha ASTM-PDF nº 37-1484 154

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama ternário de estabilidade coloidal, obtido a 25 °C, para a solução aquosa de $ZrOCl_2$ modificada pela adição de H_2SO_4 e HCl (12). 24

Figura 2. Bordas de Plateau no ponto de junção (B) entre as paredes (A) de três ou mais bolhas. 27

Figura 3. a) Espuma cerâmica de alumina com células abertas (34); b) Espuma de $AlPO_4$ com células fechadas (31). 31

Figura 4. Representação esquemática dos processos de quebra de emulsões (47). 38

Figura 5. Adsorção e concentração de tensoativos em sistemas hidrofílicos e hidrofóbicos (44). 41

Figura 6. Representação das mudanças nas propriedades de soluções de tensoativos na concentração micelar crítica (CMC) (44). 42

Figura 7: Diferentes formas de micelas. 43

Figura 8. Representação da classificação dos equilíbrios de Winsor (62). 47

Figura 9. Diagrama de fases de (a) uma emulsão (54) e (b) uma microemulsão, sendo A = água, O = óleo e T = mistura emulsiva contendo tensoativo + co-tensoativo(45). 48

Figura 10. Representação de fase bicontínua de microemulsões de A/O (64). 50

Figura 11. Esquema representativo da rota de preparação das emulsões e espumas. 52

Figura 12. Esquema dos métodos de emulsificação: a) fricção; b) agitação manual e c) agitação mecânica com aparelho vortex. 55

Figura 13. Distribuição cumulativa do tamanho de poros das espumas preparadas com 2,2,4-trimetilpentano e decahidronaftaleno na proporção óleo/sol 1:1 em volume, emulsificação por fricção e empregando tensoativo IGEPAL710. 65

Figura 14. Distribuição diferencial de tamanho de poros das espumas preparadas com diferentes fases oleosas, emulsificadas por fricção e empregando tensoativo IGEPAL710. 65

Figura 15. Volume cumulativo de poros em função do diâmetro de poros das espumas produzidas por diferentes métodos de emulsificação, usando o DHN como óleo (O/A = 1:1) e o tensoativo IGEPAL710. 67

Figura 16. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras preparadas por agitação: a) mecânica, b) fricção e c) manual. Foi usado óleo DHN (O/A = 1:1) e tensoativo IGEPAL710 na produção das emulsões. 68

Figura 17. Distribuição diferencial do tamanho de poros das espumas produzidas por diferentes métodos de emulsificação. Foi empregado o óleo DHN (O/A = 1:1) e o tensoativo IGEPAL710. 68

Figura 18. Volume cumulativo de poros em função do diâmetro das amostras preparadas com diferentes tensoativos, usando o óleo DHN (O/A = 1:1) e método de emulsificação por fricção. 70

Figura 19. Distribuição diferencial de tamanho de poros das espumas preparadas com diferentes tensoativos, usando o óleo DHN (O/A = 1:1) e método de emulsificação por fricção. 70

Figura 20. Micrografia obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras com diferentes tensoativos: a) e d) IGEPAL710; b) e e) IGEPAL850; c) e f) IGEPAL890, usando o óleo DHN (O/A = 1:1) e método de emulsificação por fricção. 72

Figura 21. Amostras de espumas cerâmicas preparadas com 1mL de óleo DHN, emulsificação por fricão e tensoativo IGEPAL850. 73

Figura 22. Curva termogravimétrica e termodiferencial de uma amostra de espuma cerâmica. 74

Figura 23. Curva termogravimétrica e termodiferencial do tensoativo IGEPAL850. 74

Figura 24. Difratogramas de raios X das espumas tratadas a 200º C e a 900ºC. 75

Figura 25. Diagrama de composição das emulsões; visualização da faixa de composição analisada. 79

Figura 26. Condutividade das emulsões contendo diferentes quantidades de tensoativo em função da porcentagem em massa de óleo. 83

Figura 27. Distribuição do tamanho das gotas das amostras com concentração inicial de tensoativo de 1,3% em função da quantidade de óleo (% em massa). 85

Figura 28. Distribuição do tamanho das gotas das amostras com concentração inicial de tensoativo de 1,8% em função da quantidade de óleo (% em massa). 86

Figura 29. Distribuição do tamanho das gotas das amostras com concentração inicial de tensoativo de 6,8% em função da quantidade de óleo (% em massa). 86

Figura 30. Evolução do diâmetro hidrodinâmico efetivo das gotas para diferentes concentrações iniciais de tensoativo em função da quantidade de óleo (% em massa). 87

Figura 31. Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento das emulsões com diferentes quantidades óleo e porcentagem de tensoativo fixa em: a. 1,3%; b) 1,8%; c) 3,4%; d) 5,6% e e) 6,8%. 91

Figura 32. Variação do índice de fluxo de amostras com diferentes quantidades de tensoativo em função da porcentagem em massa de óleo nas emulsões. 91

Figura 33. Variação do índice de consistência de amostras com diferentes quantidades de tensoativo em função da porcentagem em massa de óleo nas emulsões. 92

Figura 34. Variação do ponto de escoamento de amostras com diferentes quantidades de tensoativo em função da porcentagem em massa de óleo. 94

Figura 35. Diagrama pseudoternário de composição das emulsões, regiões definidas pelo índice de fluxo, *n*. 96

Figura 36. Diagrama pseudoternário de composição das emulsões dividido em regiões referentes ao ponto de escoamento. 97

Figura 37. Diagrama pseudoternário de composição das emulsões dividido em função dos dados de espalhamento de luz, condutividade e reologia. 98

Figura 38. Diagramas com a localização dos pontos relativos às emulsões sem cotensoativo (i) e com cotensoativo (ii) usadas na preparação das espumas cerâmicas estudadas neste capítulo. Legenda: C = cotensoativo; T = tensoativo; O = óleo; S = sol. 102

Figura 39. Volume cumulativo de poros em função do diâmetro de poros das espumas preparadas a partir das emulsões com diferentes quantidades de óleo – a) e b) sem adição de cotensoativo, e c) com cotensoativo. 107

Figura 40. Evolução do volume de poros nas espumas em função da quantidade de óleo em emulsões preparadas sem e com cotensoativo, e tratadas em diferentes temperaturas. 109

Figura 41. Evolução da densidade aparente em função da massa de óleo em espumas preparadas a partir de emulsões sem e com cotensoativo (C) e submetidas à diferentes temperaturas de tratamento térmico. 110

Figura 42. Distribuição diferencial de tamanho de poros das espumas preparadas a partir de emulsões com diferentes quantidades de óleo: – a) e b) sem adição e cotensoativo, c) com adição de cotensoativo. 111

Figura 43. Evolução do diâmetro e volume de poros da família de poros submicrométricos presentes nas espumas cerâmicas preparadas a partir de emulsões com cotensoativo e diferentes quantidades de óleo. 114

Figura 44. Microgarafia obtida por microscopia eletrônica de varredura de espumas preparadas com quantidades de óleo de a) 47,6%; b) 56% e c) 18,5%. Amostras sem adição de cotensoativo. 115

Figura 45. Volume cumulativo de poros em função do diâmetro de espumas preparadas com concentração inicial de tensoativo de 6,8% e tratamento térmico até 500ºC. 117

Figura 46. Distribuição do diâmetro de poros de espumas preparadas com concentração inicial de tensoativo de 6,8% com diferentes quantidades de fase oleosa; (a) de 0 a 40% e (b) de 50 a 80%. Com adição de cotensoativo. 118

Figura 47. Evolução do diâmetro e volume de poros da família principal das amostras com 6,8% de tensoativo em função da quantidade de óleo. 120

Figura 48. Evolução do diâmetro e volume de poros da família de poros submicrométricos das amostras com 6,8% de tensoativo em função da quantidade de óleo. 120

Figura 49. Densidade aparente e volume de poros de espumas preparadas com quantidade inicial de tensoativo de 6,8% e diferentes porcentagens de óleo. 121

Figura 50. Volume cumulativo em função do diâmetro de poros das espumas preparadas a partir de emulsões contendo 61,4% de óleo e com diferentes proporções de tensoativo. 123

Figura 51. Distribuição diferencial do tamanho de poros das espumas obtidas a partir de emulsões com 61,4% de óleo e com diferentes proporções de tensoativo: a) 5, 20 e 25% (m/m); b) 10, 15, 30 e 35% (m/m). 124

Figura 52. Variação da densidade aparente e da porosidade das espumas em função da proporção de tensoativo. 125

Figura 53. Distribuição cumulativa do tamanho de poros das espumas preparadas a partir de emulsões com diferentes razões óleo/sol e proporção tensoativo/óleo constante. 126

Figura 54. Distribuição diferencial do tamanho de poros das espumas preparadas a partir de emulsões com diferentes quantidades de óleo e proporção tensoativo/óleo constante. 126

Figura 55. Diâmetro médio de poros da família principal em função da razão óleo/sol nas emulsões preparadas com proporção tensoativo/óleo constante. 127

Figura 56. Volume total de poros das espumas em função da razão óleo/sol. 127

Figura 57. Representação esquemática da força de cisalhamento requerida para produzir uma velocidade de cisalhamento definida entre os planos paralelos de um bloco de material (3). 142

Figura 58. Representação dos reogramas típicos de fluidos Newtonianos (a), plásticos (b), pseudoplásticos (c) e dilatantes (d) (4). 143

Figura 59. Reogramas típicos de materiais tixotrópicos e anti-tixotrópicos (3). 150

Figura 60. Representação esquemática de um viscosímetro de cilindros concêntricos (a), de placa-placa (b) e de cone-placa (4). 152

Lista de Tabelas

Tabela 1. HLB e aspecto da emulsão com adição do tensoativo na água (44). 45

Tabela 2. Valores das densidades real e aparente e porosidade das espumas preparadas com diferentes fases apolares. 66

Tabela 3. Valores da densidade aparente e da porosidade das espumas preparadas com tensoativos de tamanhos diferentes de cadeia polar. 71

Tabela 4. Programa de tratamento térmico usado para eliminação parcial dos voláteis presentes nas espumas. 75

Tabela 5. Porcentagem em massa dos componentes das emulsões preparadas com a solução inicial de tensoativo de 1,3% em massa. 80

Tabela 6. Porcentagem em massa dos componentes das emulsões preparadas com solução inicial de tensoativo de 1,8% em massa. 80

Tabela 7. Porcentagem em massa dos componentes das emulsões preparadas com solução inicial de tensoativo de 3,4% em massa. 81

Tabela 8. Porcentagem em massa dos componentes das emulsões preparadas com solução inicial de tensoativo de 5,6% em massa. 81

Tabela 9. Quantidades em porcentagem em massa dos componentes das emulsões preparadas com quantidade inicial de tensoativo de 6,8% em massa. 82

Tabela 10. Quantidades dos componentes das emulsões usadas na preparação das espumas sem adição de cotensoativo e razão tensoativo/sol de 0,013, indicado pela linha (a) na figura 38.i). 103

Tabela 11. Quantidades dos componentes das emulsões usadas na preparação das espumas empregando quantidade inicial de tensoativo de 1,3% em massa; razão tensoativo/sol de 0,014 e cotensoativo/tensoativo de 4,5. Indicado pela linha (a) na figura 38.ii). 103

Tabela 12. Quantidades dos componentes das emulsões usadas na preparação das espumas empregando quantidade inicial de tensoativo de 6,8% em massa; razão tensoativo/sol de 0,08 e cotensoativo/tensoativo de 1,2. Indicado pela linha (b) na figura 38.ii) de maneira ilustrativa. 104

Tabela 13. Quantidades dos componentes das emulsões usadas na preparação das espumas empregando diferentes quantidades de tensoativo; razão óleo/sol de 1,5. Indicado pela linha (c) na figura 38.i). 104

Tabela 14. Quantidades dos componentes das emulsões usadas na preparação das espumas empregando diferentes proporções óleo/sol, mantendo a razão tensoativo/óleo em 0,83%. Indicado pela linha (b) na figura 38.i). 105

Tabela 15. Informações estruturais obtidas a partir das curvas de distribuição do tamanho de poros das espumas produzidas com emulsões sem cotensoativo e diferentes proporções de óleo: a) Família de poros submicrométricos (0,16 a 0,379μm); b) Família de poros micrométricos (1,22 a 9,85μm).

RESUMO

As condições de produção e formação de espumas cerâmicas à base de zircônia a partir de emulsões de óleo em hidrossol foram estabelecidas nesta dissertação. Com vistas na produção de espumas cerâmicas, parâmetros de formulação e de preparação de emulsões a partir da suspensão coloidal aquosa de zircônio foram definidos a partir de um conjunto de ensaios exploratórios. Nesses ensaios foi avaliado a eficiência do tensoativo nonilfenol etoxilado, IGEPAL, e do efeito do tamanho de sua cadeia hidrofílica na emulsificação, do emprego dos compostos 2,2,4 -trimetilpentano e decahidronaftaleno como fase oleosa, e do método de emulsificação. A análise microestrutural das espumas cerâmicas produzidas permitiu selecionar o óleo decahidronaftaleno, o tensoativo IGEPAL850 e o método de emulsificação por fricção como os mais adequados para a formação de espumas com elevada porosidade, baixa densidade aparente e microestrutura mais homogênea. A presença de fases cristalinas nas espumas cerâmicas tratadas em diferentes temperaturas foi determinada por difração de raios X, e as condições do tratamento térmico foram estabelecidas a partir da análise termogravimétrica das espumas secas. A construção de parte do diagrama pseudoternário de composição das emulsões foi realizada mediante a análise dos comportamentos revelados por medidas de espalhamento quase elástico de luz, condutividade e ensaios reológicos. As divisões das regiões do diagrama basearam-se na estabilidade, estrutura e comportamento reológico do sistema emulsivo e foram delimitados em três campos principais: separação de fases água-emulsão, emulsão óleo em água e região de início do processo de inversão de fases. Este diagrama permitiu o entendimento de alguns comportamentos observados na microestrutura das espumas cerâmicas. No estudo das espumas cerâmicas, as variações de quantidades de fase apolar permitiram controlar o volume e o tamanho dos poros. Em proporções adequadas de óleo e tensoativo na emulsão podem ser produzidos corpos monolíticos com distribuição monomodal do tamanho de poros e porosidade de 94%. O conjunto de resultados obtidos demonstra a versatilidade do processo sol-emulsão-gel no controle da estrutura porosa das espumas cerâmicas apresentando porosidade semelhante à dos aerogéis.

Palavras-chave: espuma cerâmica, zircônia, processo sol-emulsão-gel.

ABSTRACT

In this work, the conditions for the production and formation of zirconia based ceramic foams from oil in hydrosols emulsions were established. Aiming the ceramic foam production, the emulsions formation and preparation parameters from zirconia aqueous colloidal suspensions were defined from a set of exploratory experiments. In these essays the efficiency of the nonilphenol etoxylate surfactant, IGEPAL, and of its hydrophilic chain size on the emulsion process, the use of 2,2,4 – trimethilpentane and of decahydronaphtalen as oil phase, and of the emulsion method were evaluated. The microstructural analysis of ceramic foams allowed to select the oil decahydronaphtalen, the surfactant IGEPAL850 and the friction emulsion method as the more adequate to the formation of foams presenting high porosity, low apparent density and more homogeneous microstructure. The presence of crystalline phases in ceramic foams heat treated at different temperatures was determined by X-Ray Diffraction and the heat treatment conditions were established from thermogravimetric analysis of dried foams. The building up of part of the emulsions composition pseudoternary diagram was done by analyzing its behavior as submitted to light scattering, conductivity and rheology measurements. The diagram regions separations were based on the stability, structure and rheological behaviors of the emulsion systems, and were delimited into three main regions: water-emulsion phase separation, oil in water emulsion and region of beginning of the phase inversion process. This diagram allowed the understanding of some behaviors observed into the ceramic foams microstructure. In the study of ceramic foams, the variation of the quantity of apolar phase allowed to the control of both pores volume and size. Under adequate proportions of oil and surfactant in the emulsion, monolithic bodies showing monomodal pore size distribution and 94% of porosity were prepared. This set of results shows the versatility of the sol-emulsion-gel process in the control of the porous structure of ceramic foams presenting porosity similar to that of aerogels.

Keywords: ceramic foam, zirconia, sol-emulsion-gel process.

MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS

MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS

Materiais cerâmicos porosos apresentam inúmeras propriedades que os tornam cada vez mais explorados em diversas áreas de aplicação. A porosidade para estes materiais é geralmente dita acima de 30% (1). A classificação de cerâmicas porosas pode ser feita dividindo suas propriedades como segue: *1)tamanho de poros* – microporoso (<2,5nm), mesoporoso (2,5 – 100nm), macroporoso (>100nm);*2) porosidade* – moderada (30-50%), alta (60-75%) e muito alta (acima de 75%); *3) estrutura interna* – granular, celular, fibrosa. Também podem ser classificados de acordo com a *área de aplicação* a que são destinados: isolamento térmico (propriedade – condutividade térmica), membranas (propriedades – porosidade, tamanho de poros e permeabilidade), e catalisadores (propriedades – atividade química, área de superfície, permeabilidade) (1).

A utilização de cerâmicas porosas sob a forma de membranas abrange aplicações em processos de separação por microfiltração (0,1 a poucos μm), ultrafiltração (100-5nm), separação de gases (<2nm) e em processos catalíticos (2), etc. Na medicina, materiais porosos de hidroxiapatita são utilizados no transplante e cultura de células ósseas (3), e dispositivos de liberação controlada de fármacos (4).

As diversas propriedades do dióxido de zircônio possibilitam sua utilização como cerâmicas porosas aplicadas como isolantes térmicos, acústicos, filtros, suportes para catalisadores, entre outros (5). Esse composto possui um alto ponto de fusão (2670ºC) e alta estabilidade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e baixa condutividade elétrica (6,7). Essas características do dióxido de zircônio associadas à versatilidade do processo sol-gel permitem a utilização

deste material como base para a produção de espumas cerâmicas com propriedades isolantes para aplicações em elevadas temperaturas.

Materiais produzidos a partir do processo sol-gel vêm sendo cada vez mais explorados devido às suas inúmeras vantagens associadas ao processamento em meio líquido, como a homogeneidade da mistura dos precursores, e das propriedades finais do material, como o controle de sua microestrutura (8,9). O processo sol-gel envolve a transição de um sol, que é uma dispersão de partículas coloidais estável em um fluído, em uma fase enrijecida pela formação de uma rede tridimensional de cadeias ou partículas que aprisiona a fase líquida em seus interstícios (8). A partir deste processo é possível a produção de matérias sob diversas formas, como pós finos, fibras e corpos monolíticos cerâmicos ou vítreos com uma infinidade de aplicações (8,9).

Sistemas coloidais a base de zircônia modificada com grupos complexantes SO_4^{2-}, apresentaram uma transição sol-gel termorreversível em uma região do diagrama de composição $Zr^{4+}/SO_4^{2-}/Cl^-$. (10-12). O diagrama mostrado na figura 1 resume os principais comportamentos coloidais observados nesse sistema (12), onde destacam-se três regiões distintas: **A** – *formação de precipitado*; **B** – *suspensões coloidais transparentes, que quando aquecidas gelatinizam e após refriamento se liquefazem (transição sol-gel termorreversível)*; **C** – *suspensões coloidais transparentes que gelatinizam com o aumento do pH, não sendo termorreversível*. A gelatinização do sistema pode ser promovida tanto pelo aumento da temperatura, como da proporção de partículas em suspensão e pelo ajuste da proporção Zr^{4+}/SO_4^{2-} de maneira a passar da região C para a B (fig. 1). O sol é constituído por pequenas partículas primárias, formadas por uma espécie polinuclear de sulfato básico de zircônio $Zr_{18}O_4(OH)_{38,8}(SO_4)_{12,6}33H_2O$.

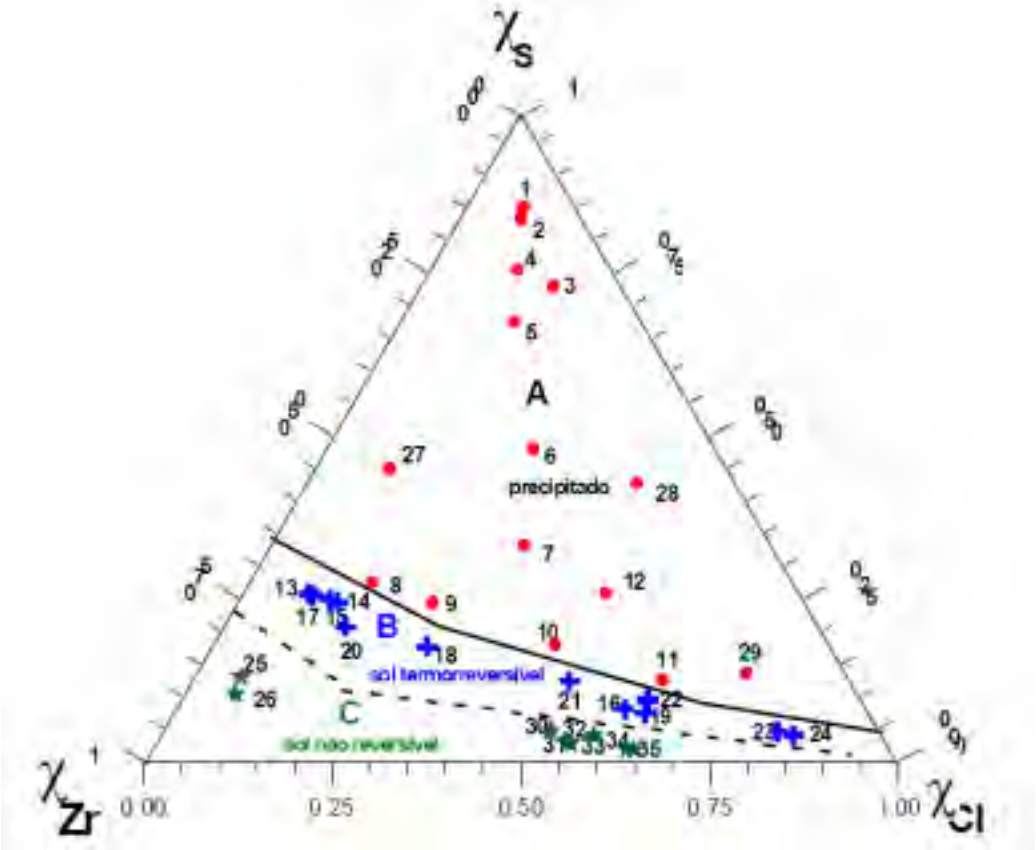


Figura 1. Diagrama ternário de estabilidade coloidal, obtido a 25 °C, para a solução aquosa de $ZrOCl_2$ modificada pela adição de H_2SO_4 e HCl (12).

Recentemente, o processo sol-gel termorreversível foi explorado com sucesso na preparação de fibras de zircônia a partir do crescimento confinado e direcionado por moldes de cristais líquidos expandidos (13) e na produção de espumas cerâmicas a base de ZrO_2 (14,15). No estudo realizado por Santos et. al. (14,15), as espumas foram produzidas pela geração de bolhas através da evaporação do Freon 11, disperso na suspensão coloidal, com concomitante gelatinização e aprisionamento das bolhas no interior do gel. Esta rota produziu espumas secas com porosidade de ≅ 70%. A dificuldade de controlar os processos de nucleação e crescimento de bolhas durante a evaporação *in situ* do

Freon11, dificultou a produção de espumas com distribuição do tamanho dos poros planejada.

Por outro lado, o uso de óleo, como agente de preenchimento das micelas, permite a formação de emulsão com gotículas micrométricas de tamanho controlado, o que pode superar grande parte das dificuldades relativas à geração *in situ* de bolhas. Nesta dissertação propomos desenvolver um método de produção de espumas cerâmicas pelo processo sol-emulsão-gel, que consiste na preparação da emulsão, sua gelatinização, envelhecimento, secagem em estufa e tratamento térmico.

Neste trabalho são apresentados estudos sistemáticos das condições de preparação de espumas cerâmicas à base de zircônia pelo processo sol-emulsão-gel, e das propriedades das emulsões, que são a base do processo de preparação. Desta forma, os objetivos deste trabalho são:

a) Determinar o efeito dos parâmetros de preparação das emulsões, como natureza do óleo e do tensoativo e do método de emulsificação, na estrutura porosa da espuma cerâmica final;
b) Estudar as propriedades das emulsões com diferentes quantidades de óleo e tensoativo a fim de construir um diagrama pseudoternário das emulsões, que servirá como base para o planejamento da produção das espumas cerâmicas com diferentes estruturas porosas;
c) Correlacionar as propriedades reológicas e estruturais das emulsões com a estrutura porosa das espumas cerâmicas.

CAPÍTULO 1

CONCEITOS BÁSICOS E REVISÃO DA LITERATURA

ESPUMAS E EMULSÕES

1.1 – Espumas

Sistemas que possuem duas fases dispersas entre si são denominados **espumas** quando um gás é envolvido por um líquido ou sólido, e **emulsões** quando as fases são dois líquidos imiscíveis. O meio de dispersão onde se encontra dispersa uma das fases é chamado de fase contínua (16).

As espumas podem ter uma estrutura parecida com as colméias de abelhas, com células de gás envolvidas por paredes líquidas ou sólidas. O encontro entre três ou mais bolhas de gás torna estas paredes curvadas, côncavas para o lado das células de gás, formando as chamadas *bordas de Plateau* ou *triângulos de Gibbs* (fig.2) (17).

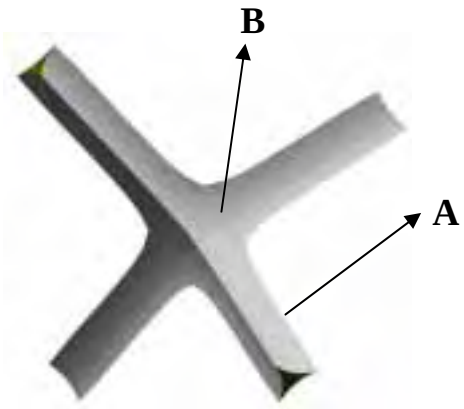


Figura 2. Bordas de Plateau no ponto de junção (B) entre as paredes (A) de três ou mais bolhas.

A equação de Laplace representa a diferença de pressão em torno de uma interface curva devido à tensão interfacial,

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \qquad [1]$$

onde R_1 e R_2 são os raios de curvatura da interface. Sendo maior a curvatura das paredes nas bordas de Plateau, há uma maior pressão em torno da interface nestas regiões que em outro lugar na espuma. Para as espumas líquidas, desde que a pressão dentro de uma célula individual de gás é a mesma, a pressão do

líquido dentro da parede em uma borda de Plateau altamente curva (B) deve ser menor que na adjacente, região menos curva (A) da área de Plateau. Este comportamento causa a drenagem do líquido para as bordas de Plateau. A destruição da espuma ocorre quando o líquido é drenado para fora das paredes da espuma, causando seu afinamento progressivamente (17).

Como este trabalho trata de espumas sólidas, daremos ênfases a estes materiais e às emulsões que são a base da preparação das espumas cerâmicas propostas nesta pesquisa. A seguir são apresentados os principais tipos de espumas sólidas existentes e suas propriedades.

1.1.1 – Espumas naturais

As ocorrências naturais de espumas são conhecidas e utilizadas há muito tempo e despertam interesse por suas propriedades peculiares. Como exemplo pode-se citar a cortiça, utilizada como rolha em garrafas de vinho e champanhe, que devido à forma ondulada das paredes das células permite ser comprimida em até 30% do diâmetro, além de sua impermeabilidade e inércia química (18). As baixas densidades e a elevada resistência mecânica também são propriedades importantes verificadas nas colméias de abelhas, nos corais e nos ossos, e incentivam os pesquisadores e a indústria a reproduzirem esses sistemas para variadas aplicações.

1.1.2 – Espumas metálicas

O estudo de espumas metálicas vem sendo explorado com mais intensidade nos últimos anos. Sua fabricação pode partir de metais na forma de vapor, líquido, pó ou de íons em solução. Dependendo do estado físico do metal,

as espumas podem ser preparadas por vários métodos, como a deposição de vapores metálicos, formação direta de espuma com uso de agentes espumantes, aquecimento de pós metálicos misturados a agentes espumantes até temperatura superior ao ponto de fusão e deposição eletroquímica (19-22).

As propriedades reológicas fazem das espumas metálicas boas absorvedoras de energia, propriedade esta que pode ajudar a reduzir o impacto do choque de um veículo (20,21). Na transferência de calor através do fluxo de soluções aquosas em espumas metálicas observa-se a metade da resistência térmica em relação aos atuais trocadores (23). Essas espumas podem ser aplicadas em suportes de catalisadores, na filtração e separação de partículas sólidas, armazenamento e transferência de líquidos, isolamento acústico, controle do fluxo de fluidos, entre outros, sendo empregadas em diferentes setores industriais: automobilístico, aeroespacial, biomédico, e de equipamentos esportivos (19).

A exploração industrial das espumas metálicas é bastante abrangente. Canadá, Estados Unidos, Japão e Alemanha possuem as maiores concentrações de indústrias de produção de espumas metálicas e utilizam em sua maioria o alumínio, mas também são utilizados cobre, níquel, titânio, ferro, platina, prata, zinco, estanho, e ligas metálicas (19). As desvantagens desses materiais são baixa estabilidade térmica e química em meios ácidos ou básicos, indesejáveis em determinadas aplicações.

1.1.3 – Espumas poliméricas

Materiais poliméricos são a base das espumas utilizadas na produção de colchões, esponjas de limpeza, estofamentos, absorvedores de impacto em embalagens e isolantes acústicos. Poliuretano, poliestireno, polietileno,

polipropileno, cloreto de polivinila e policarbonato são alguns dos polímeros de engenharia aplicados para estes fins (24). As espuma poliuretanas podem ser usadas como absorventes seletivos para várias substâncias em soluções aquosas diluídas, como na determinação de traços de níquel e cobre em ferro fundido, hematita e granito (25).

As espumas poliméricas podem ser classificadas dependendo da morfologia das células e das propriedades físicas como: rígidas (utilizadas no transporte, móveis, colchões) ou flexíveis (materiais esportivos, atenuação de som e impacto, estofamentos). Também podem sê-lo como espuma de células abertas, com melhor capacidade de absorção, ou fechadas, com menor permeabilidade, levando a melhores propriedades isolantes. Além disso, dependendo do tamanho das células, são classificadas como macrocelulares (>100μm); microcelular (1-100μm); ultramicrocelular (0,1-1μm) e nanocelular (0,1-10nm).

Mesmo com várias utilidades, esses materiais não são ideais para algumas aplicações, devido à baixa estabilidade térmica e dimensional (24).

1.1.4 – Espumas Cerâmicas

O avanço nas pesquisas de espumas cerâmicas é notado pelo grande volume de publicações recentes dedicadas ao desenvolvimento de novos materiais e ao aprimoramento de suas propriedades. O grande interesse pelas espumas cerâmicas deve-se às inúmeras propriedades que esses materiais apresentam como a elevada porosidade, estabilidade térmica e química, grande área de superfície específica, baixa densidade e constante dielétrica e alta permeabilidade (26). Essas propriedades são influenciadas pelos parâmetros

estruturais, incluindo densidade relativa, morfologia das células (células com ou sem paredes), morfologia dos poros (isotrópicos ou anisotrópicos), tamanho médio e distribuição de tamanho de poros, textura da parede dos poros (ocas ou densas) e a composição da cerâmica utilizada (26).

As propriedades das espumas cerâmicas possibilitam várias aplicações, dentre as principais pode-se citar: substituintes para tecidos ósseos, suporte para catalisadores, filtros para metais fundidos e gases de exaustão, isolamento térmico, absorção de impacto e de som, trocador de calor, membranas para processos de separação, sensores químicos entre outros (27-32).

As espumas são classificadas de acordo com sua microestrutura, se possuem células abertas ou fechadas (fig. 3). Os materiais com células abertas têm uma estrutura de canais formados pela interconexão de várias células e os com células fechadas possuem estruturas de poros isolados (33).

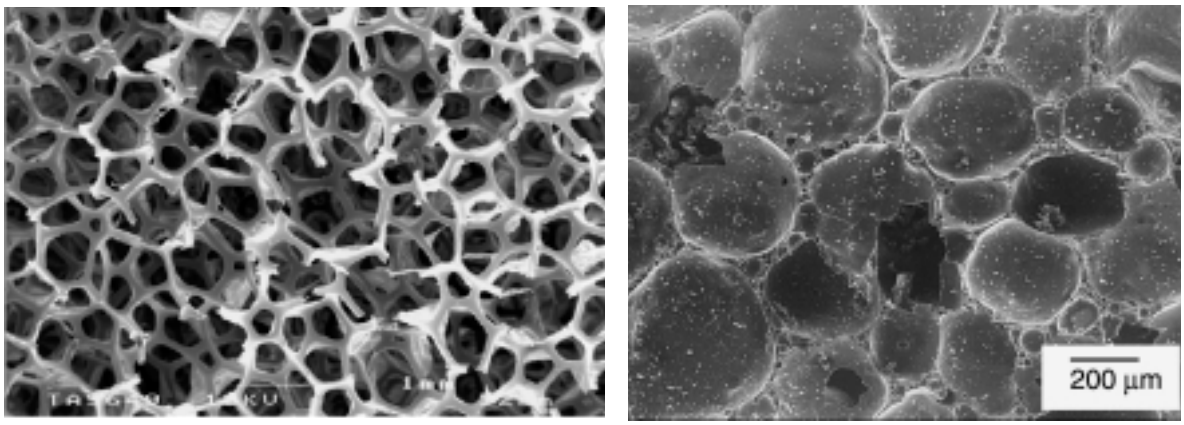


Figura 3. a) Espuma cerâmica de alumina com células abertas (34); b) Espuma de $AlPO_4$ com células fechadas (31).

As propriedades das espumas cerâmicas estão diretamente relacionadas com o tipo de material utilizado para sua fabricação e do método de preparação, que pode ser a partir da replicação de matrizes naturais (madeira, esponjas) ou

sintéticas (espumas poliméricas), ou técnicas de formação direta de espuma (26). Esses métodos e suas variantes são descritos a seguir, bem como o método utilizado no presente trabalho.

1.1.5 – Métodos de produção de espumas cerâmicas

1.1.5.1 – Replicação

As cerâmicas reticuladas (materiais porosos constituídos de vazios rodeados por uma rede cerâmica) são normalmente produzidas pelo método da replicação, que consiste na impregnação de uma matriz esponjosa com uma pasta cerâmica, remoção do excesso de pasta e posterior queima do molde em alta temperatura (26, 32).

Uma variante deste método é a eletroatomização, que consiste em fazer fluir a pasta cerâmica através de um bocal mantido sob alta diferença de potencial elétrico com a matriz aterrada, o que faz atomizar eletrostaticamente as partículas sólidas, produzindo um spray. A eletroatomização garante a cobertura uniforme da matriz esponjosa, o que minimiza a formação e propagação de trincas durante as etapas de secagem e tratamento térmico (34).

A impregnação da esponja polimérica com a pasta cerâmica pode não ser uniforme, e geralmente deixa vazios no interior da espuma cerâmica após a queima da matriz. Esses defeitos comprometem a resistência mecânica, facilitando a geração de trincas no corpo cerâmico. Um outro problema é a queima da matriz, que gera produtos gasosos prejudiciais ao meio ambiente (32, 34, 35).

1.1.5.2 – Formação direta de espuma

As técnicas de formação direta de espumas permitem um melhor controle da estrutura e da porosidade. Geralmente neste método, uma pasta ou solução é aerada ou emulsionada pelo uso de um agente formador de bolhas de gás ou de micelas (36,37). Nos dois casos é necessária a adição de tensoativos para estabilizar a interface líquido-gás ou líquido-líquido. A gelatinização do sistema é fundamental para manter a integridade do corpo durante as etapas de secagem e conversão do gel em cerâmica. Diversas rotas de formação direta de espumas são encontradas na literatura, algumas delas são apresentadas a seguir.

i) Pré-cerâmica polimérica – Consiste na mistura de um polímero pré-cerâmico, como uma resina de silicone, com agentes espumantes (tensoativos e agentes de preenchimento – gases), e um catalisador, sob agitação vigorosa. O catalisador promove a formação de ligações cruzadas no polímero pré-cerâmico, seguido de tratamento à alta temperatura para conversão da resina em cerâmica e formação da espuma (38,39). Este método produz espumas tanto com células abertas como fechadas. A queima dos orgânicos geralmente culmina em uma grande retração, significante perda de massa e liberação de produtos gasosos prejudiciais ao meio ambiente. Esses problemas comprometem o uso desse processo na produção de corpos de espumas com grandes dimensões e livres de trincas (39).

ii) Gelcasting – Consiste na aeração de suspensão coloidal na presença de um agente espumante, seguida da solidificação pela polimerização *in situ* de monômeros orgânicos previamente adicionados. Para promover a polimerização

são adicionados catalisadores, formando corpos gelatinosos, que são secos e aquecidos para a remoção dos polímeros e produção da espuma final (27,33,40,41). Espumas com porosidade superior a 90% e com estrutura celular constituída de poros aproximadamente esféricos de paredes densas, e com microestrutura homogênea podem ser preparadas por este método. Como desvantagens desse método podem-se citar a formação de aglomerados no interior da espuma, emanação de voláteis nocivos pela queima do polímero (40), e baixa reprodutibilidade do sistema (41).

iii) Processo sol-gel – a estrutura micelar ou espuma líquida produzida pela emulsificação (42) ou injeção de gás no sistema (36,14,15,43), é gelatinizada pela hidrólise e polimerização dos precursores inorgânicos ou pela agregação de partículas coloidais formadoras da fase cerâmica, que pode ser provocada por mudanças no pH (43), temperatura (14,15) ou na composição (36,42). A porosidade dessas espumas situa-se entre 70 e 92% e o tamanho de poros variável entre macro e submicrométricos. A distribuição do tamanho de poros é larga, e podem ocorrer trincas no corpo cerâmico. Neste caso a liberação de produtos gasosos prejudiciais ao meio ambiente não é tão significativa, o que é a grande vantagem deste método.

Em todos os processos de preparação por formação direta de espuma, o gel é convertido em cerâmica, o que leva a mudanças consideráveis na microestrutura do sistema, podendo culminar com a destruição da espuma. Isto se deve a tensões resultantes da eliminação de grande quantidade de material volátil durante a secagem e a pirólise dos resíduos orgânicos (33). Assim sendo, o desenvolvimento deste tipo de material cerâmico impõe o estudo sistemático dos

parâmetros determinantes na formação e estabilidade das espumas, bem como o estabelecimento de novas rotas de preparação.

1.2 – Emulsões

As emulsões são sistemas bifásicos, constituídos por dois líquidos imiscíveis finamente dispersos um no outro. Nestes sistemas normalmente um dos líquidos é a água, e usa-se o termo óleo para identificar o componente insolúvel na fase aquosa (16). A dispersão é promovida por agitação do sistema e, como são geralmente instáveis, pode ocorrer separação de fase assim que cessar a agitação. Para estabilizar o sistema é necessário a adição de tensoativos ou emulsificantes, que atuam diminuindo a tensão interfacial (16).

As emulsões podem ser divididas em dois tipos principais, denominadas como *emulsões de óleo em água (O/A)*, onde o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua, e *emulsões de água em óleo (A/O)*, sendo que a fase aquosa encontra-se dispersa na fase oleosa. Pode-se distinguir o tipo de emulsão através de medidas de condutividade elétrica (elevada para emulsões O/A), adicionando corantes solúveis em apenas uma das fases (se tingirá ou não o meio de dispersão), ou mesmo pela textura da emulsão (O/A são cremosas e A/O gordurosas) (44). A seguir, serão discutidas a formação e estabilidade das emulsões e as funções e propriedades dos tensoativos.

1.2.1 – Formação e Estabilidade de Emulsões

A emulsificação de um sistema exige a aplicação de energia mecânica, e a emulsão produzida deve permanecer cineticamente estável por um período de tempo suficiente para permitir a sua utilização nas mais diversas aplicações. Este

processo de emulsificação está associado com o aumento da área interfacial (s_1 – s_2), o que causa um grande aumento na energia livre interfacial (G_1 – G_2)(45). A energia livre de um sistema fechado é igual ao trabalho máximo que pode ser obtido em um dado processo:

$$dG = d\omega_{máx} \qquad [2]$$

sendo o trabalho máximo a soma das contribuições do trabalho de expansão e do aumento da área interfacial,

$$d\omega = \underbrace{-SdT + VdP}_{\text{trabalho de expansão}} + \gamma ds_i \qquad [3]$$

onde S = entropia; T = temperatura; V = volume; P = pressão; γ = tensão interfacial e s_i = área interfacial. Com o sistema a pressão e temperatura constantes o trabalho reduz-se ao trabalho de aumento da área interfacial:

$$d\omega = \gamma ds_i \qquad [4]$$

A energia livre interfacial é a quantidade mínima de trabalho necessária para criar uma interface de área unitária. No caso de sistemas líquidos a energia livre interfacial por unidade de área é igual a tensão interfacial entre duas fases (17);

$$\gamma = \omega/\Delta s_i \qquad [5]$$

onde ω é o trabalho necessário para aumentar de $1cm^2$ a superfície (Δs_i) de um filme líquido. Nas emulsões as forças de van der Waals atuam diferentemente nas moléculas da fase polar e apolar na interface. Desta forma, os valores de tensão interfacial entre as duas fases líquidas de uma emulsão encontram-se geralmente entre os valores de tensão superficial das duas fases (46).

O aumento de energia livre relacionada ao processo de emulsificação à pressão e temperatura constantes pode ser descrito pela equação:

$$\Delta G = \gamma \Delta s_i \qquad [6]$$

Assim a energia livre interfacial será menor se a tensão interfacial (γ) diminuir (46). Para produzir as gotículas esféricas de raio *r*, uma diferença de pressão ΔP deverá ser [46]:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \qquad [7]$$

A estabilidade de uma emulsão é aumentada pela adição de substâncias tensoativas, que tem a propriedade de adsorver nas superfícies ou interfaces e alterar significativamente a energia livre da superfície ou interface (17). O termo *interface* indica as vizinhanças entre duas fases imiscíveis e *superfície* é uma interface onde uma das fases é um gás (17).

Quando a energia de interface é muito elevada pode ocorrer rapidamente a quebra da emulsão ou separação das fases, que pode ser conduzida pelos processos esquematizados na figura 4. Os processos podem ser classificados em:

a) **"creaming" ou flotação**, promovido pela ação da gravidade devido à diferença de densidade entre as fases dispersa e contínua. Como a maioria dos óleos apresenta densidade menor que a fase aquosa contínua o processo de flotação geralmente é observado (47,48).

b) **Floculação**, é função do balanço entre as interações repulsivas e atrativas entre as gotas (46). A floculação ocorre quando as forças atrativas de van der Waals superam as interações repulsivas (47,49).

c) **Amadurecimento de Ostwald (Ostwald ripening)**, crescimento das gotas devido a solubilidade da fase oleosa, fazendo com que as gotas menores se dissolvam e as moléculas se reprecipitem nas gotas maiores (46,47,48).

d) **Coalescência**, promovida pelo afinamento e ruptura do filme líquido que separa duas gotas vizinhas dispersas na fase contínua (46, 47, 48).

e) **Inversão de fase**, pode ocorrer pelo grande aumento da fase dispersa, ordem de adição dos componentes da emulsão ou mesmo pela variação da temperatura (46,50,51).

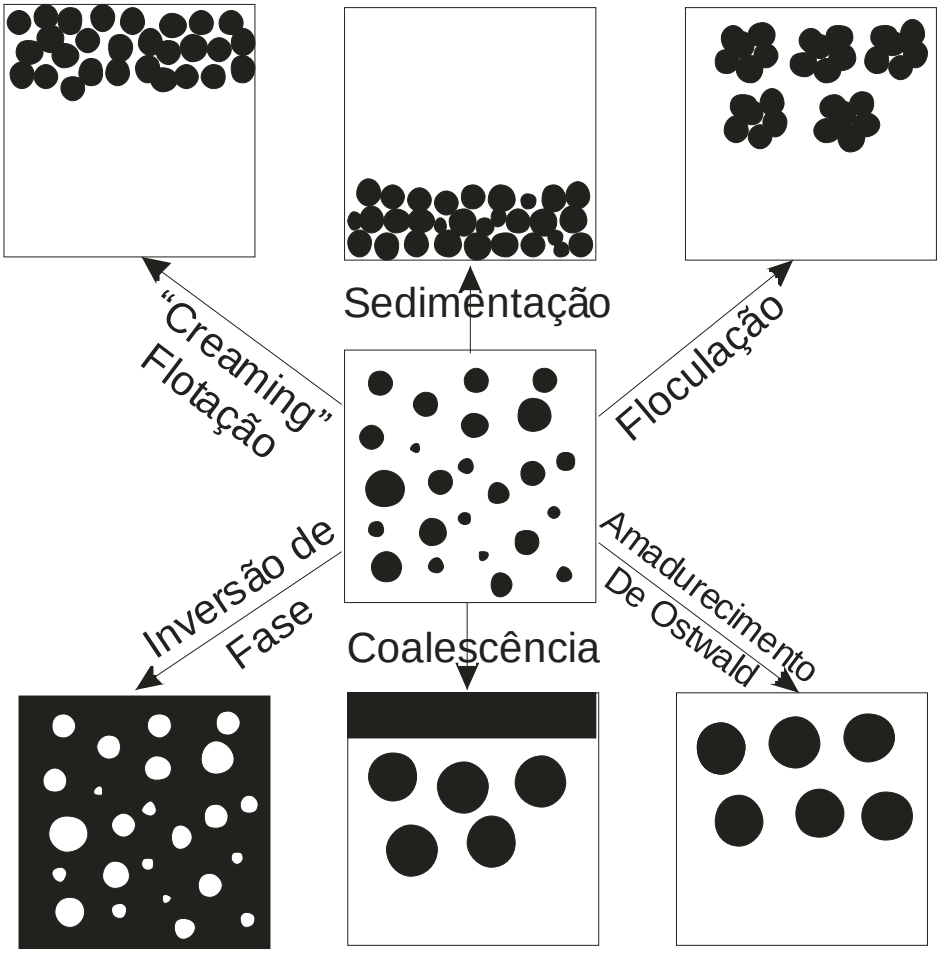


Figura 4. Representação esquemática dos processos de quebra de emulsões (47).

De acordo com os processos relacionados à quebra de emulsões, alguns fatores influenciam na maneira e velocidade em que a desestabilização ocorre. Esses fatores são: **i) Natureza física do filme interfacial** – o filme interfacial deve possuir uma elevada resistência mecânica para suportar as freqüentes colisões entre as gotas (17), para isso o filme com tensoativos adsorvidos deve ser condensado, com fortes forças intermoleculares laterais, e deve exibir alta elasticidade (46); **ii) Barreira elétrica ou estérica** – a presença de gotas

dispersas com carga elétrica ou grupos orgânicos volumosos no filme interfacial pode impedir a floculação e a coalescência (17); **iii) Viscosidade da fase contínua** – o aumento da viscosidade (η) reduz o coeficiente de difusão D das gotas, como prevê a relação:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta\, r} \qquad [8]$$

onde *k* é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e *r* o raio das gotas (46). Assim, diminuindo o coeficiente difusão, a freqüência de colisões entre as gotas e sua velocidade de coalescência são reduzidas (17); **iv) Distribuição do tamanho das gotas** – as gotas maiores são termodinamicamente mais estáveis que as menores por possuir menor área interfacial por unidade de volume, e tendem a crescer às custas das gotas menores (46), até o ponto que a emulsão é "quebrada". Quando há uma distribuição estreita de tamanho das gotas, este efeito é minimizado; **v) Razão de volume de fase** – aumentando o volume da fase dispersa, o filme interfacial se contrai, e consequentemente aumenta a instabilidade do sistema, ocasionando a inversão da emulsão; **vi) Temperatura** – a temperatura influencia na tensão interfacial, na viscosidade do filme interfacial, na solubilidade relativa do agente emulsificante, na pressão de vapor e viscosidade das fases líquidas e na agitação térmica das partículas dispersas. Desta forma, a variação da temperatura influencia de maneira significativa a estabilidade da emulsão (17).

1.2.2 - Tensoativos

Os tensoativos conhecidos como surfactantes tem uma estrutura molecular característica, constituída por grupos de tendências opostas. A presença de

grupos polares e não polares em uma mesma molécula confere certa solubilidade na fase aquosa e na fase oleosa da emulsão (46). Esta estrutura molecular é conhecida como *anfipática ou anfifílica* (17). O grupo polar da estrutura que é solúvel em água é normalmente chamado de “cabeça”, e o grupo apolar solúvel na fase oleosa, constituído por uma cadeia de hidrocarbonetos contendo entre 10 e 20 átomos de carbonos, é chamado de “cauda” (46).

Dependendo da natureza do grupo hidrofílico (cabeça) os tensoativos são classificados como (17):

1) aniônicos – carga negativa: exemplo - $RC_6H_4SO_3^-Na^+$ (sulfonato alquilbenzeno)

2) catiônicos – carga positiva: expemplo - $RN(CH_3)_3^+Cl^-$ (cloreto de amônio quaternário)

3) anfotéricos – positiva e negativa: exemplo - $R^+NH_2CH_2COO^-$ (aminoácidos de cadeia longa)

4) não-iônicos – não apresentam carga iônica: exemplo - $RC_6H_4(OC_2H_4)_xOH$ (alquilfenóis polietoxilados).

1.2.2.1 – Propriedades dos tensoativos

O entendimento das propriedades dos tensoativos é baseado na natureza das interações entre as moléculas. Estas interações podem ser do tipo repulsão eletrostática, entre os grupos hidrofílicos e os tensoativos, e atração do tipo van der Waals entre os grupos hidrofóbicos (16). 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 a concentrações muito baixas (16).

O comportamento de moléculas de tensoativos na superfície de uma solução em função da concentração é ilustrado na figura 5. Conforme se aumenta a concentração, as moléculas começam a se orientar com o eixo principal perpendicular à superfície (44). Quando é alcançada uma determinada concentração, é formada uma monocamada compacta na superfície. Esta concentração é denominada **Concentração Micelar Crítica** (CMC). Acima desta concentração não há mudanças aparentes na adsorção de superfícies hidrofóbicas, porém nas superfícies hidrofílicas, camadas de moléculas de tensoativos podem formar estruturas ordenadas na forma de bicamadas (44). Acima desta concentração, são formados agregados de moléculas de tensoativos, e isto causa mudanças abruptas nas propriedades do sistema (46). Dentre estas propriedades pode-se citar a *pressão osmótica,* a *condutância,* a *turbidez e as tensões interfacial e superficial* (16), como observado na figura 6.

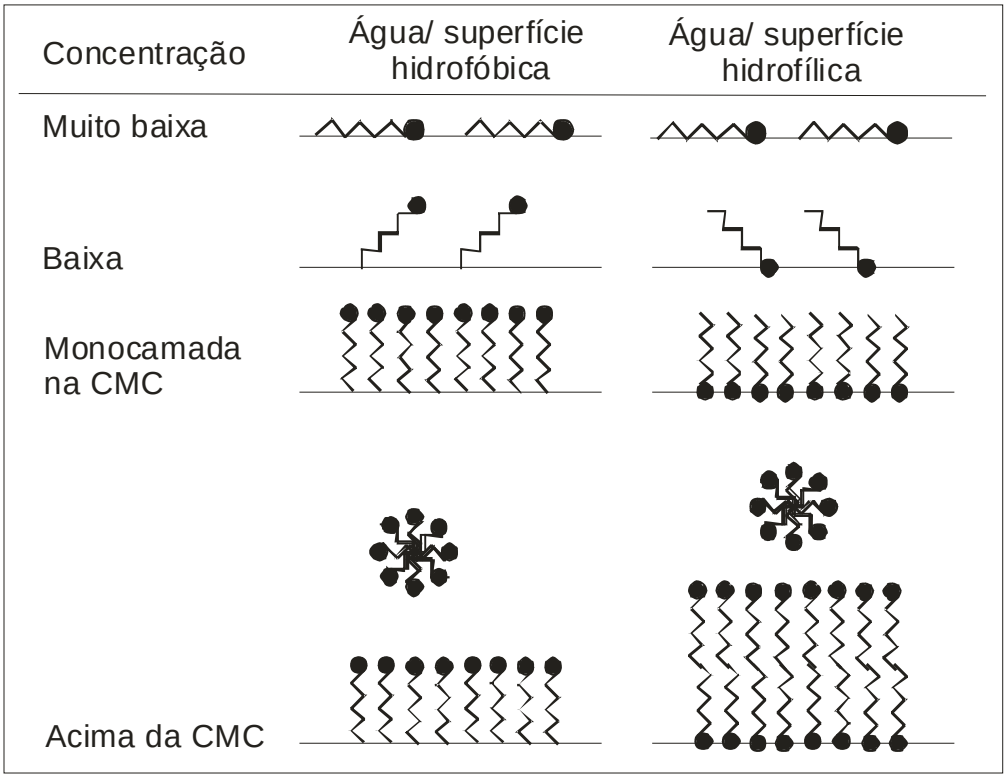


Figura 5. Adsorção e concentração de tensoativos em sistemas hidrofílicos e hidrofóbicos (44).

Os agregados de moléculas de tensoativos são chamados **micelas**, e sua formação ocorre somente acima da CMC. A estrutura e a forma das micelas dependem da temperatura, do tipo de tensoativo, de sua concentração, da força iônica da solução e da presença de outros compostos orgânicos solúveis em água, como os álcoois (44). As micelas são entidades dinâmicas, ou seja, sua estrutura e forma podem sofrer mudanças ao longo do tempo.

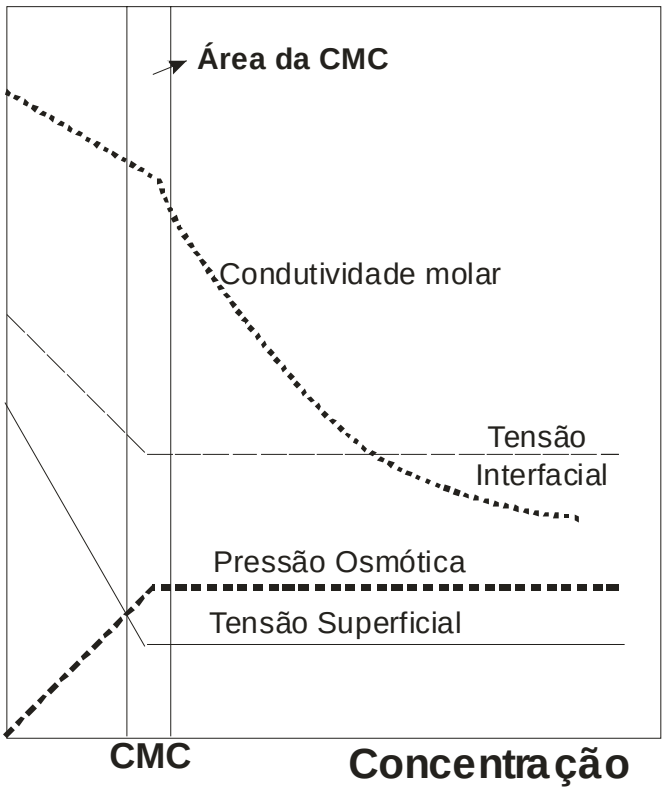


Figura 6. Representação das mudanças nas propriedades de soluções de tensoativos na concentração micelar crítica (CMC) (44).

Baseados em fatores geométricos e no espaço ocupado pelos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos das moléculas de tensoativos a forma das micelas pode ser estimada pela relação:

$$V_H/l_c a_0 \qquad [9]$$

onde V_H é o volume ocupado pelo grupo hidrofóbico no interior de uma micela normal; l_c é o comprimento do grupo hidrofóbico; e a_0 a área da secção transversal ocupada pelo grupo hidrofílico na interface solução-micela (17). O valor da razão $V_H/l_c a_0$ é correlacionado à forma da micela da seguinte maneira: a) 0 – 1/3: esférica em meio aquoso (micela normal); b) 1/3 – ½: cilíndrica em meio aquoso; c) ½ - 1: lamelar em meio aquoso; e d) > 1: micela inversa em meio apolar. Estas formas são ilustradas na figura 7.

Quando os valores referentes ao parâmetro $V_H/l_c a_0$ se aproximam de 1, os tensoativos podem formar micelas normais lamelares em meio aquoso, ou micelas inversas em meio apolar(17). Com a incorporação de maiores quantidades de material disperso, uma micela esférica em meio aquoso pode tornar-se mais e mais assimétrica, eventualmente passando para a forma cilíndrica e lamelar (17), até ocorrer a inversão da micela.

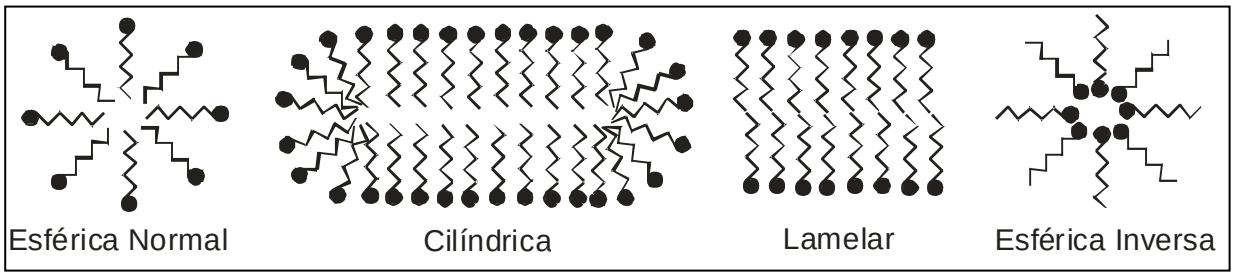


Figura 7: Diferentes formas de micelas.

1.2.2.2 – Balanço Hidrofílico-Lipofílico

O tensoativo utilizado na emulsificação pode definir o tipo de emulsão resultante (O/A – emulsão direta ou A/O – emulsão inversa). Geralmente, tensoativos muito solúveis em água produzem emulsões O/A, e tensoativos muito solúveis em óleo formam emulsões A/O (16). Uma grande quantidade da fase dispersa pode inverter o tipo da emulsão, que passa a ser a fase contínua.

Quando o tensoativo é mais solúvel na fase contínua, a emulsão é mais estável (44). O parâmetro mais utilizado para correlacionar a estrutura do tensoativo e suas propriedades como emulsificante é o **balanço hidrofílico/lipofílico** (*hydrophilic/lipophilic balance – HLB*) desenvolvido por Griffin (52), baseado em dados empíricos. Essa razão pode ser determinada experimentalmente ou calculada a partir da estrutura da molécula do tensoativo da seguinte forma:

$$HLB = \frac{\%\ molar\ do\ grupo\ hidrofílico}{5} \qquad [10]$$

Um HLB próximo de zero representa um produto completamente insolúvel em água. A tabela 1 relaciona valores de HLB e a aparência da solução resultante da adição de pequena quantidade de tensoativo em água sob agitação. O HLB é um guia para a escolha do melhor emulsificante para a preparação da emulsão desejada (O/A ou A/O). Porém devem ser consideradas as condições experimentais de produção da emulsão, pois há vários fatores que influenciam no valor do balanço hidrofílico-lipofílico efetivo, e dependendo de algumas condições, podem ser obtidas tanto emulsões O/A quanto A/O para um mesmo tensoativo. Devem ser consideradas as condições de temperatura em que é preparada a emulsão (também no caso de espumas líquidas) (53), a natureza e proporção das fases apolar e polar, presença de co-tensoativos e outros aditivos, como compostos de silicone (54). A temperatura influencia na afinidade do tensoativo pela fase aquosa, e no valor do HLB (55). A adição de um segundo tensoativo com diferente HLB e de outras fases ou outros aditivos interfere no valor efetivo do HLB (47,54-56). Também o aumento da temperatura pode levar a inversão de fase da emulsão de O/A para A/O, devido, por exemplo, à diminuição da solubilidade de tensoativos não-iônicos em água (44). A temperatura que ocorre a

inversão é aquela na qual a afinidade do tensoativo pelas fases apolar e aquosa são idênticas (17, 47, 51).

Tabela 1. HLB e aspecto da emulsão com adição do tensoativo na água (44).

Número HLB	Solução resultante	Emulsão
1-4	Insolúvel	A/O
4-7	Dispersão instável	A/O
7-9	Dispersão opaca estável	-
10-13	Solução opaca	O/A
13-	Solução clara	O/A

1.2.3 – Microemulsões e diagramas de fases

Microemulsões são sistemas opticamente transparentes, estáveis termodinamicamente, com dispersões de gotas de tamanho nanométricas (10-100nm de diâmetro) de um líquido em outro líquido imiscível, estabilizadas por camadas interfaciais de moléculas de tensoativo (17,46,57). A preparação de microemulsões geralmente envolve mais de um tensoativo ou uma mistura de tensoativo e cotensoativo (17). A função do cotensoativo, que pode ser um álcool com cadeia de tamanho médio (57), é diminuir a tensão interfacial para valores abaixo dos limites proporcionados por um tensoativo comum (45).

As principais diferenças entre a emulsão e a microemulsão são: de maneira geral a presença de um quarto componente no sistema (cotensoativo ou mistura de tensoativos); as microemulsões são opticamente transparentes; e a mais importante é a estabilidade termodinâmica (57). Desta maneira, as microemulsões formam-se espontaneamente quando o excesso de energia da interface está próxima de zero (45). De maneira qualitativa, a termodinâmica de microemulsões conjuga uma pequena energia livre interfacial e uma pequena entropia de mistura (58).

As microemulsões podem assumir estruturas diversas, tais como gotículas de óleo em água, gotículas de água em óleo, misturas bicontínuas, gotas arranjadas periodicamente, ou misturas lamelares. Esta grande variedade de estruturas é função da composição do sistema como um todo e das propriedades das camadas interfaciais (58).

A mudança do comportamento das emulsões e microemulsões em função da composição é normalmente expressa na forma de **diagramas de fases**. Um diagrama de fases descreve as condições experimentais em que podem ser obtidas microemulsões e regiões limites de transição entre emulsões, fases separadas e microemulsões O/A e de A/O. Esses diagramas podem ser apresentados como ternários (três componentes) ou pseudoternários (quatro componentes), onde cada componente corresponde a vértices de um triângulo de Gibbs. No caso de diagramas pseudoternários inclui-se a soma de dois dos componentes em um dos vértices (45,51,54,59). Também há representações de diagramas de fases onde se expressam as fases correspondentes como função da composição e um outro parâmetro, como temperatura e HLB (47,60). Os diagramas quaternários podem ser usados para sistemas com quatro componentes, onde a representação é em forma de um tetraedro (61).

As divisões entre os campos dos diagramas de fases podem ser baseadas na estrutura correspondente a cada fase presente no sistema. Muitos trabalhos baseiam-se nas observações feitas por Winsor (62), que são amplamente aceitas como descrições de equilíbrio entre fases (46). As regiões de equilíbrio descritas por Winsor são divididas em quatro tipos principais (fig. 8): **I)** contém uma fase oleosa em equilíbrio com uma fase emulsionada contendo óleo, água e a maior parte da mistura de tensoativo; **II)** uma fase aquosa em equilíbrio com uma

emulsão; **III)** contém uma fase aquosa e outra oleosa, separadas por uma fase emulsionada; e **IV)** região monofásica, representada por uma emulsão homogênea.

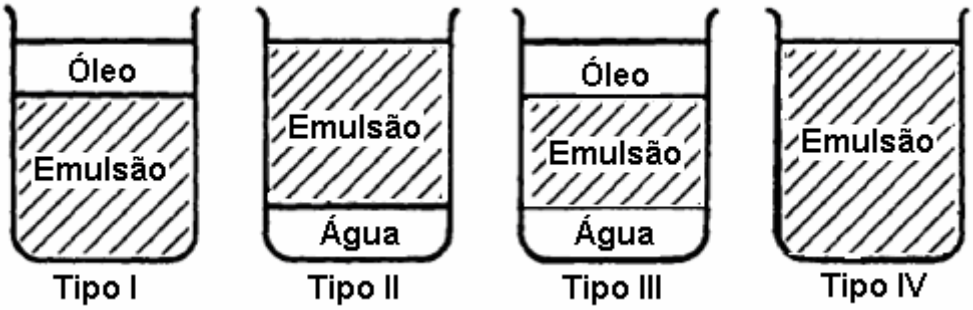


Figura 8. Representação da classificação dos equilíbrios de Winsor (62).

Um outro tipo de equilíbrio pode ser incluído envolvendo o campo de formação de microemulsões, que são sistemas transparentes, diferentes das emulsões que são opacas e correspondem ao tipo IV (45). Quando se tem emulsões transparentes deve-se dispor de outros métodos, além do visual, para identificação das fases, como espalhamento de luz, espalhamento de raios X a baixo ângulo, medidas de condutância, microscopia, reologia, turbidimetria, etc. (46,51-54,59). Colocando essas informações em um diagrama, ternário, por exemplo, obtêm-se a delineação dos campos correspondentes a cada fase.

A figura 9 apresenta exemplos de diagramas de fases de (a) emulsões (54) e de (b) microemulsões (45). A figura 9.a representa o comportamento do sistema contendo água, óleo cíclico de silicone e emulsificantes poliméricos de silicone anionicamente modificados (54). O diagrama apresenta 3 regiões distintas: uma grande região onde verifica-se a presença das fases emulsão e óleo, uma região pequena de formação de emulsão estável e, uma terceira região com emulsão e água.

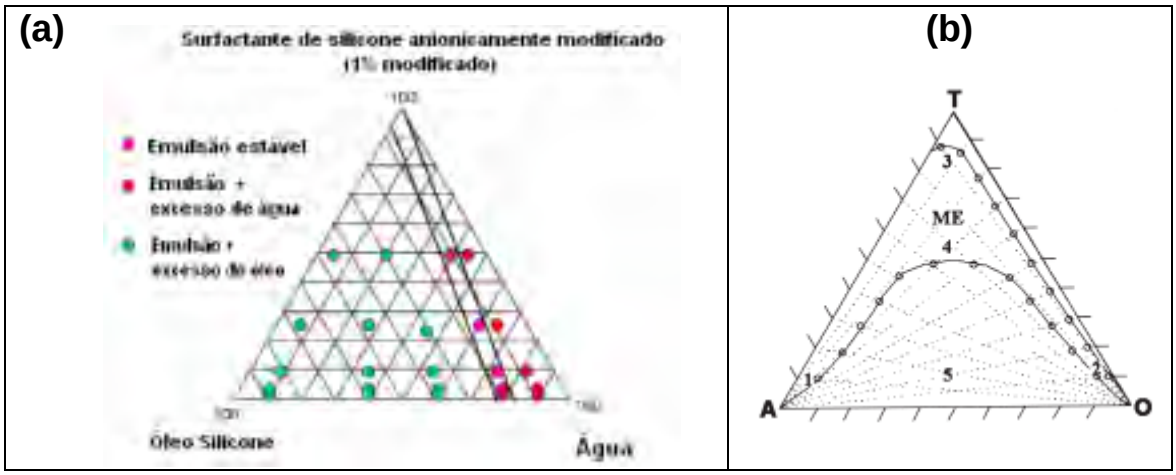


Figura 9. Diagrama de fases de (a) uma emulsão (54) e (b) uma microemulsão, sendo A = água, O = óleo e T = mistura emulsiva contendo tensoativo + co-tensoativo(45).

Um diagrama de fases de microemulsões preparadas com água, tensoativo polietilenoglicol perfluoroalquilado e brometo de perfluorooctila (BPFO) como fase oleosa, é apresentado na figura 9.b. (45). Esse diagrama é constituído pelas seguintes regiões:

-1- grande predomínio de fase aquosa, representativa de microemulsões O/A, que com diluição infinita com água tende a formação de micelas mistas da mistura emulsiva (tensoativo + co-tensoativo), contendo fase oleosa dissolvida em seu interior hidrofóbico;

-2- predomina a fase oleosa, representativa de microemulsões A/O, e em diluição infinita com óleo tende a formar micelas reversas, compostas por fase aquosa no interior das micelas inversas;

-3- rica em mistura emulsiva (tensoativo + co-tensoativo), com pouca fase aquosa e oleosa. Sua estrutura é de uma fase lamelar contínua, na qual tensoativo e co-tensoativo organizam-se na interface O/A, separando ambas as fases;

-4- corresponde ao campo de formação de fases bicontínuas que permite a passagem gradual de um sistema O/A para A/O;

-5- sistema muito instável onde ocorre a separação de fases (45).

1.3 – Estrutura de emulsões e microemulsões

Com muitos surfactantes ou misturas de surfactantes-cosurfactantes, obtém-se emulsões e microemulsões contendo proporções comparáveis de fase oleosa e aquosa. Uma grande diversidade de estruturas é observada e pode ser classificada como segue (63):

a) Estrutura de gotas – para sistemas diluídos a formação de gotas esféricas bem definidas dispersas na fase contínua é geralmente observada.

b) Estrutura intermediária – Com o aumento da fração em volume da fase dispersa os fenômenos de agregação e reorganizações do filme interfacial são favorecidos. O termo “intermediário” engloba todas as estruturas que ocorrem a uma concentração intermediária, que pode ser descrita como agregados de gotas (que podem fundir-se) e que eventualmente leva a estruturas próximas de cilíndricas ou lamelares. Estas estruturas intermediárias são as menos conhecidas e estudadas.

c) Estrutura bicontínua – o óleo e a água formam dois labirintos interconectados de redes separados pelos filmes de surfactantes, como exemplificado na figura 10. Este tipo de estrutura pode ser explicado por duas observações essenciais: 1 - a contínua inversão de micelas A/O para O/A observada no diagrama de fase de muitos sistemas; 2 - a existência de microemulsões estáveis em um amplo campo de composição (63), tais como as fases médias de Winsor.

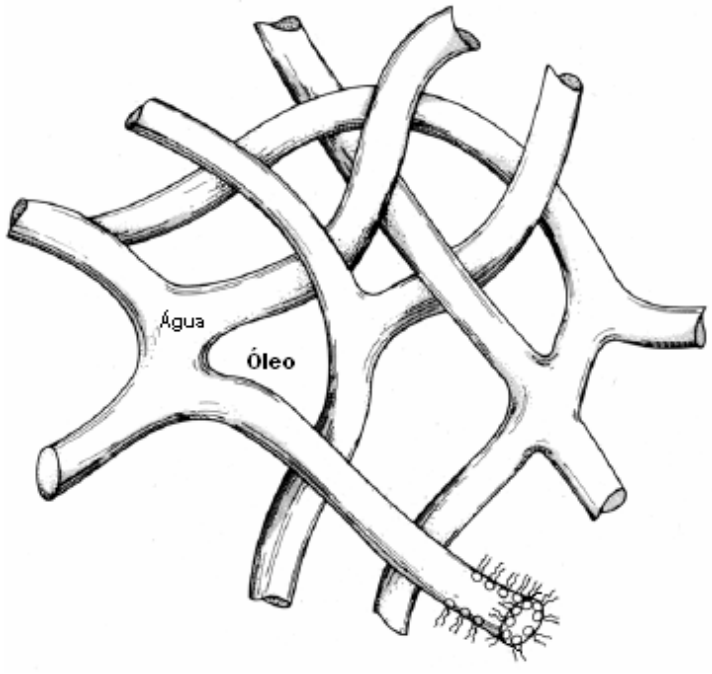


Figura 10. Representação de fase bicontínua de microemulsões de A/O (64).

A estrutura de emulsões e microemulsões (e seu comportamento de fase) depende fortemente da fração de volume de água e óleo e da concentração de surfactante, onde podemos considerar os seguintes fatores (63):

1 – a frações de volume pequenas ou intermediárias (água ou óleo <<0,5), espera-se gotas isoladas ou agregados randômicos.

2 – no domínio da inversão (fração de volume de água e de óleo é aproximadamente 0,5) espera-se uma estrutura bicontínua randômica, a distância de correlação entre as fases está relacionada à extensão do filme de tensoativo.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 – Preparação das emulsões e espumas

A rota geral de preparação das emulsões e espumas é apresentada resumidamente no esquema apresentado na figura 11. À suspensão coloidal de zircônia sulfatada é adicionado ácido sulfúrico, tensoativo e óleo, seguindo a seqüência de mistura representada na figura 11. Em seguida a mistura é agitada vigorosamente para promover a emulsificação. Na produção das espumas, a emulsão foi gelatinizada, envelhecida, seca e tratada termicamente. No estudo das emulsões não se adicionou o ácido sulfúrico, para induzir a gelatinização do sistema. As quantidades e descrições dos componentes e dos métodos de emulsificação correspondem ao estudo exploratório dos parâmetros de preparação das espumas e são descritos a seguir. Os materiais, processos e métodos de caracterização descritos neste capítulo foram empregados em todos os estudos realizados neste trabalho.

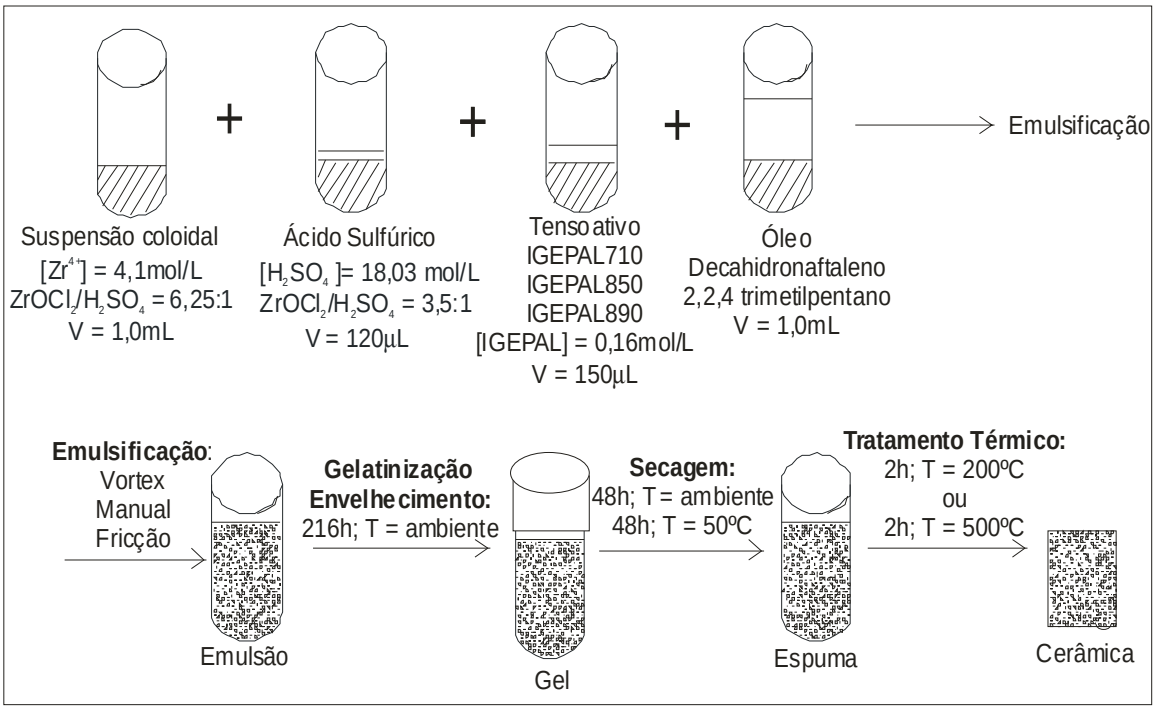


Figura 11. Esquema representativo da rota de preparação das emulsões e espumas.

2.1.1 – Suspensão coloidal

As suspensões coloidais de zircônia modificadas por ácido sulfúrico foram preparadas de acordo com a rota proposta por Chiavacci et. al. (10-12). Esta consiste na adição lenta de uma solução 1,5 $molL^{-1}$ de oxicloreto de zircônio (Sigma-Aldrich, 98,0%) em uma solução 1,5 $molL^{-1}$ de ácido sulfúrico (Mallinckrodt, 96,1%) a 80ºC até atingir a proporção $ZrOCl_2/H_2SO_4$ de 15:1. Nesta proporção há a formação de sóis termoestáveis (região C, fig. 1).

Após resfriamento à temperatura ambiente, a suspensão foi dialisada contra água na proporção 1:10 ($V_{sup}/V_{água}$) por 24 horas, e concentrada em um evaporador rotativo a 55ºC. A concentração de Zr^{4+} na suspensão final foi de 4,1$molL^{-1}$, e a proporção $ZrOCl_2/H_2SO_4$ foi de 6,25:1.

2.1.2 – Solução de tensoativo

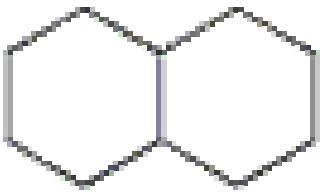
Uma solução aquosa de tensoativo (IGEPAL®, Rhône-Poulenc, 99%) de 0,16$molL^{-1}$ (10% m/v) foi preparada para a emulsificação da suspensão coloidal. A água foi previamente aquecida a 50ºC e o tensoativo adicionado lentamente sob agitação magnética. O volume desta solução necessário para a preparação de uma emulsão com 1,0mL de suspensão coloidal é de 150µL, pois requer-se uma quantidade de tensoativo acima da concentração micelar crítica (IGEPAL710 = 0,075$molL^{-1}$) para garantir a formação das micelas (44). Como o volume de tensoativo por mililitro de suspensão coloidal é muito pequeno, o emprego da solução do tensoativo permitiu minimizar o erro na medida das quantidades adicionadas à mistura. A utilização de uma solução de tensoativo também facilita a homogeneização da mistura dos componentes na emulsão.

2.1.3 – Emulsificação e gelatinização

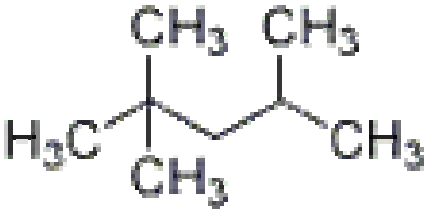
A emulsão foi preparada pela adição, sob agitação, da solução aquosa de tensoativo e óleo à suspensão coloidal. Antes da emulsificação foi promovido o ajuste da proporção $ZrOCl_2/H_2SO_4$ para a gelatinização rápida do sistema, pela adição de H_2SO_4 concentrado (18,03 $molL^{-1}$) de maneira a diminuir a razão $ZrOCl_2/H_2SO_4$ de 15:1 para 3,5:1. Os parâmetros analisados em cada etapa de preparação das emulsões e espumas são descritos a seguir.

2.1.3.1 – Natureza da fase apolar

A influência da natureza do óleo empregado na preparação da emulsão foi analisada considerando uma proporção óleo/sol fixa (1:1 em volume). Foram utilizados como fase oleosa o 2,2,4-trimetilpentano – TMP (Riedel-deHaën, 99%), e o decahidronaftaleno – DHN (Merck, 99%). O tensoativo utilizado para esta preparação foi a solução aquosa (0,16$molL^{-1}$) de IGEPAL710 (150μL).



Decahidronaftaleno

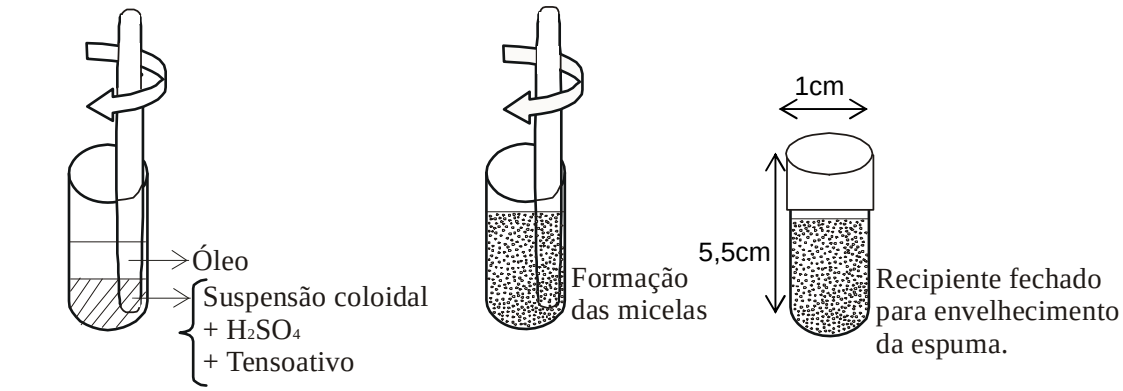


2,2,4-trimetilpentano

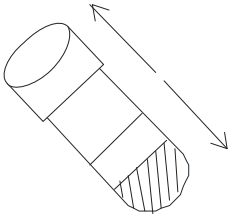
2.1.3.2 – Método de emulsificação

Três métodos de agitação para a formação da emulsão foram testados: mecânica vigorosa com aparelho vortex (agitador de tubos AP56 da Phoenix, na velocidade de 3200rpm), manual e por fricção (fig. 12). Este último método consiste na introdução de um bastão de vidro cilíndrico (de 5mm de diâmetro) que causa o atrito entre o líquido e a parede do recipiente (fig. 12, a.), a partir da

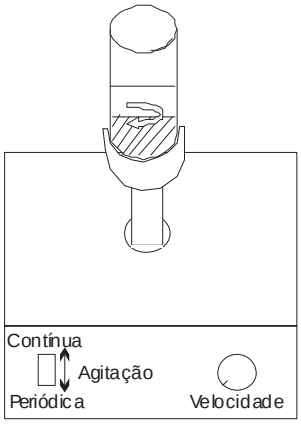
rotação na velocidade de 2000rpm. A agitação manual é executada com movimentos rápidos (freqüência de 180 ciclos por minuto) do porta amostras fechado e inclinado, como indicado na figura 12.b. Estes procedimentos foram conduzidos a ≅ 25ºC e pressão atmosférica. Após adição de todos os componentes da emulsão o sistema permaneceu sob agitação por 1 minuto. O tensoativo utilizado nesses ensaios foi a solução aquosa de IGEPAL710. O óleo decahidronaftaleno foi utilizado como fase apolar em uma razão óleo/sol de 1:1 (v/v).



a) Agitação por fricção



b) Agitação manual



c) Agitação mecânica (vortex)

Figura 12. Esquema dos métodos de emulsificação: a) fricção; b) agitação manual e c) agitação mecânica com aparelho vortex.

2.1.3.3 – Tensoativos

Visando minimizar a contaminação da espuma cerâmica de zircônia com resíduos de compostos metálicos foram empregados tensoativos não-iônicos à base de nonilfenol etoxilados. Foi avaliado o efeito do tamanho da cabeça polar de três tensoativos comerciais: IGEPAL710, $C_{15}H_{24}O(C_2H_4O)_{10,4}$, IGEPAL850, $C_{15}H_{24}O(C_2H_4O)_{20}$, e IGEPAL890, $C_{15}H_{24}O(C_2H_4O)_{40}$. Foram empregadas soluções aquosas dos tensoativos com a mesma concentração (0,16molL^{-1}), sendo utilizado o mesmo volume de solução em cada emulsão preparada (150µL). Nesta etapa o óleo decahidronaftaleno foi utilizado como fase apolar em uma razão óleo/sol de 1:1 (v/v).

2.1.3.4– Gelatinização, envelhecimento, secagem e tratamento térmico

Em todos os ensaios a gelatinização da emulsão foi promovida pela adição de solução concentrada de ácido sulfúrico, 120µL por mililitro de suspensão, diminuindo a razão Zr^{4+}/SO_4^{2-} de 15:1 para 3,5:1 e com isto passando da região C para a região B do diagrama mostrado na figura 1. Em seguida, as amostras foram envelhecidas em frascos hermeticamente fechados por 9 dias à temperatura ambiente (15). A secagem iniciou-se com a abertura dos frascos a temperatura ambiente na qual permaneceu por 48horas, e após, em estufa a 50ºC pelo mesmo período. As espumas foram então tratadas termicamente a 200ºC ou 500ºC por 2horas.

2.1.4 – Caracterização das emulsões

2.1.4.1 – Condutividade

A variação da condutividade das emulsões em função da quantidade de óleo e tensoativo foi medida a 25ºC com um Condutivímetro CA150 (Marconi). Essas medidas foram efetuadas para auxiliar na construção de diagramas de fases de emulsões e microemulsões, a partir das mudanças bruscas de condutividade observadas nas composições correspondentes a mudanças de fase (50-51,59-60).

2.1.4.2 – Determinação do tamanho de partículas

O tamanho das micelas e das gotículas de óleo nas emulsões a 25ºC foi determinado por medidas de espalhamento quase elástico de luz (QELS). Os dados de QELS foram coletados em um fotocorrelator PCS100 equipado com um goniômetro BI200SM e com uma fonte de luz laser de comprimento de onda de 532nm.

A espectroscopia de fotocorrelação (PCS) é baseada no fenômeno de espalhamento quase-elástico de luz causado pela interação com um conjunto de partículas em movimento Browniano no seio de um líquido. A fotocorrelação consiste em medir um sinal de intensidade de luz espalhada a um certo instante no tempo, e comparar com um sinal coletado tempos depois (65). Pela multiplicação do sinal inicial por ele mesmo ou pelo sinal coletado em um intervalo de tempo posterior, e somando (ou integrando) os sinais em função do tempo, observa-se o quanto esses dois sinais estão correlacionados. Em casos extremos, onde existe uma perfeita correlação, o sinal coletado não deve mudar com o tempo. Entretanto, no caso de suspensões que possuem partículas que se movimentam com grande velocidade, o sinal coletado imediatamente após o sinal

inicial, apresentará uma alteração. As medidas são realizadas em intervalos de tempo pequenos se comparados com o tempo necessário para que os fenômenos de difusão ocorram. Assim, para intervalos de tempo muito pequenos existe uma boa correlação entre os sinais e com aumento do intervalo de tempo, essa correlação diminui gradualmente (66). Analisando a extensão do decaimento da correlação em função do intervalo de tempo, pode-se extrair o coeficiente de difusão D e calcular o tamanho das partículas a partir da equação de Stokes-Einstein (Eq. [8]).

2.1.4.3 – Determinação das propriedades reológicas

A evolução das características reológicas das emulsões, como índice de consistência e de fluxo, tensão de escoamento e a viscosidade, foram avaliadas a partir de ensaios reológicos. As medidas foram realizadas em um reômetro de tensão controlada CarriMed CSL 100, empregando um dispositivo cone-placa, com 4,0cm de diâmetro, distância aproximada entre as placas de 200μm. A tensão de cisalhamento foi medida a 25ºC durante o aumento, seguido da diminuição, da taxa de cisalhamento entre 0 e 300s^{-1}. Os conceitos relacionados às propriedades reológicas dos sistemas coloidais são revisados no apêndice I.

2.1.5 – Caracterização das espumas

2.1.5.1 – Determinação da densidade real e aparente das espumas

A densidade real das espumas foi determinada com um picnômetro de hélio AccuPycc1330 da Micromeritics, utilizando-se porta amostras de 1,0mL. Essa técnica permite determinar o volume de hélio deslocado por uma amostra de

massa conhecida. Dessa maneira é determinado o volume ocupado pelo sólido e pelos poros fechados impermeáveis no hélio.

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

Os valores de densidade real e aparente correspondem a valores médios resultantes de ensaios realizados por 10 vezes. De posse dos dados das densidades real (ρ_r) e aparente (ρ_{ap}) podem-se calcular a porcentagem em volume de poros da amostra (porosidade) e o volume específico de poros, empregando-se as seguintes relações (67):

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

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

2.1.5.2 – Determinação da distribuição do tamanho de poros

A distribuição do tamanho de poros e a porosidade das amostras foram determinadas a partir da porosimetria por intrusão de mercúrio, utilizando o aparelho AUTOPOREIII, fabricado pela Micromeritics. Utilizou-se um porta amostras (penetrômetro) para sólidos com volume de 3,6316mL e constante capacitiva de 10,79µL/pF. Antes das análises, as amostras foram mantidas em

estufa a 60ºC por 24h. A pressão aplicada durante o ensaio foi controlada entre 0,5 e 40.000psia.

A equação de Washburn (68) que relaciona o raio de poros com a pressão necessária para um líquido de tensão superficial γ, fazendo um ângulo de contato com a amostra θ maior que 90º, penetre em um poro cilíndrico de raio *r* foi usada na determinação da distribuição volumétrica de tamanho de poros:

$$P = -(2\gamma \cos\theta)/r \qquad [13]$$

Pela técnica da porosimetria de mercúrio é possível também obter informações sobre densidade (real e aparente), volume de poros, área de superfície e porosidade (69). As equações empregadas para calcular essas propriedades a partir dos dados experimentais são (69,70):

Densidade real: $$\rho_r = \frac{Massa\ amostra}{(Vp - Vm) - V_{poros}} \qquad [14]$$

Densidade aparente: $$\rho_{ap} = \frac{Massa\ amostra}{Vp - Vm} \qquad [15]$$

Área de superfície: $$S = \frac{1}{\gamma\left|\cos\theta\right|}\int_0^V P dV_{poros} \qquad [16]$$

Porosidade: $$P = \frac{100 \times V_{poros}}{Vp - Vm} \qquad [17]$$

Sendo: Vp – volume do penetrômetro; Vm – volume de mercúrio; V_{poros} – volume de poros; γ - tensão superficial; P – pressão.

2.1.5.3 – Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura das espumas foi observada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura Zeis-DSM960, do Laboratório de Microscopia

Eletrônica do IF-USP-São Carlos. As amostras foram fixadas em um suporte e recobertas por uma camada de ouro.

2.1.5.4 – Difração de raios X

A presença de fases cristalinas do óxido de zircônio nas espumas tratadas nas temperaturas de 200 e 900ºC foi analisada por difração de raios X, utilizando um difratômetro de raios X para policristais D-5000 da Siemens, radiação CuKα, com passo de 0,05 (2θ).

2.1.5.5 – Análise Térmica

Para determinar as condições de tratamento térmico, as amostras secas foram submetidas a análise termogravimétrica e termodiferencial (TG/DTA). O equipamento utilizado foi um SDT 600 Simultaneous DTA/TG da TA Instruments. As amostras acondicionadas em cadinho de alumina de 90μL foram aquecidas com uma taxa de 10ºC/min sob fluxo de oxigênio de 100mL/min. As transformações térmicas foram monitoradas entre 20 e 900ºC.

CAPÍTULO 3

DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE EMULSIFICAÇÃO E DE CONTROLE DA ESTRUTURA DAS ESPUMAS

3.1 – Introdução

A definição dos parâmetros de emulsificação e de formação de espumas cerâmicas com estrutura porosa previsível e controlada exige a avaliação dos efeitos de um conjunto relativamente grande de variáveis relacionadas a formulação e as diferentes etapas de processamento. Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios exploratórios realizados com o objetivo de definir as condições mais adequadas para a produção das espumas cerâmicas com estruturas reprodutíveis e controladas.

Neste contexto foi avaliado o papel da natureza da fase oleosa, do HLB do tensoativo e do método de emulsificação nas propriedades estruturais do material cerâmico final. A estrutura porosa das espumas foi analisada a partir dos resultados de distribuição de tamanho de poros e do volume específico de poros, densidade aparente e porosidade. Além disso, as condições de tratamento térmico adequadas para eliminação dos voláteis e formação de zircônia cristalina foram definidas com auxílio dos resultados de análises termogravimétricas (TG), termodiferenciais (DTA) e difração de raios X.

3.2 – Resultados e Discussão

3.2.1 – Efeito da natureza do óleo

A pressão de vapor do óleo dentro das micelas pode romper a estrutura do esqueleto cerâmico durante a secagem da emulsão gelatinizada. Esse processo pode levar ao colapso das micelas, e conseqüente aparecimento de poros maiores após a secagem das espumas. Para avaliar a importância deste parâmetro foram preparadas espumas com dois óleos de diferentes pressões de vapor e ponto de ebulição. O 2,2,4-trimetilpentano (TMP) apresenta uma pressão de vapor de 41mmHg a 21ºC e ponto de ebulição de 98ºC, enquanto que o decahidronaftaleno (DHN) apresenta pressão de vapor de 1,5mmHg a 22º e ponto de ebulição de 190ºC. As emulsões foram preparadas pelo método de emulsificação por fricção empregando o tensoativo IGEPAL710 em solução aquosa (150μL para 1,0mL de sol) e razão óleo/sol 1:1 em volume. A temperatura final de tratamento térmico das amostras foi de 200ºC.

As espumas preparadas com esses dois óleos apresentaram basicamente três famílias de poros centradas em torno de 10,7; 3,1 e 0,25μm para o TMP e 6,6, 3,1 e 0,31μm para o DHN (fig. 13 e 14). O maior volume de poros (1,15$cm^3\ g^{-1}$) foi observado para a amostra preparada com o DHN (fig. 13). Como pode se constatar na tabela 2, a densidade real não é afetada pelo tipo de óleo, porém a menor densidade aparente e a maior porosidade são observadas para as espumas preparadas com o DHN. O melhor desempenho do DHN deve estar associado à evaporação seqüencial dos voláteis. Com menor ponto de ebulição a água presente na fase gel deve evaporar primeiro, o que favorece a consolidação do esqueleto cerâmico. Assim, o sistema adquire resistência mecânica suficiente

para suportar a pressão exercida pelo vapor de DHN durante a evaporação do óleo.

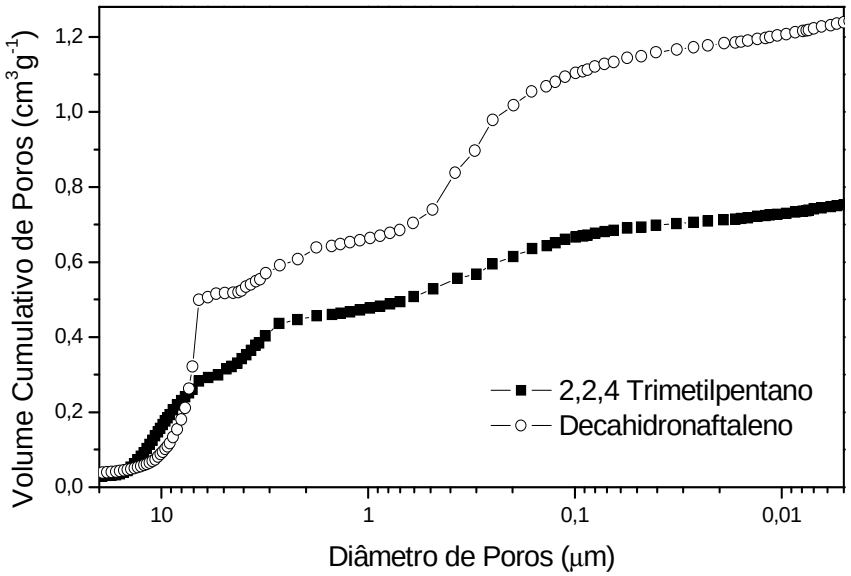


Figura 13. Distribuição cumulativa do tamanho de poros das espumas preparadas com 2,2,4-trimetilpentano e decahidronaftaleno na proporção óleo/sol 1:1 em volume, emulsificação por fricção e empregando tensoativo IGEPAL710.

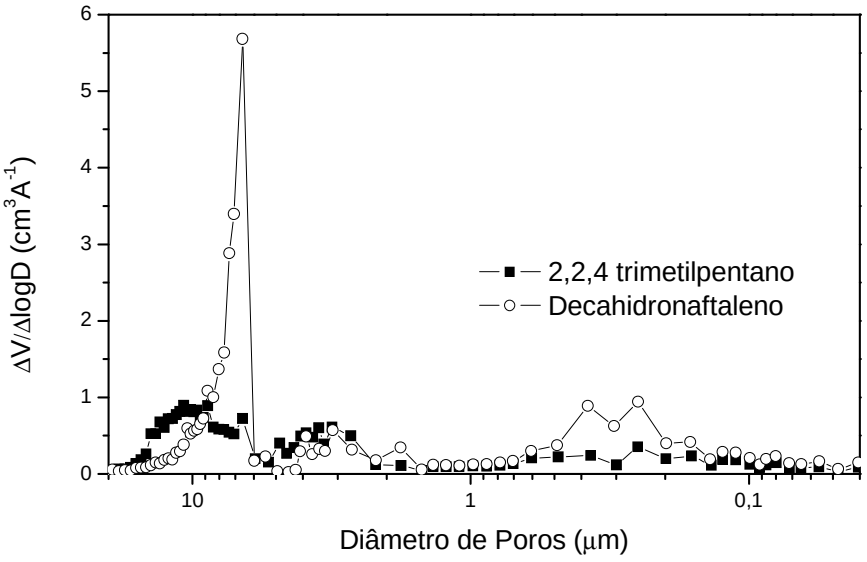


Figura 14. Distribuição diferencial de tamanho de poros das espumas preparadas com diferentes fases oleosas, emulsificadas por fricção e empregando tensoativo IGEPAL710.

Tabela 2. Valores das densidades real e aparente e porosidade das espumas preparadas com diferentes fases apolares.

Óleo	Densidade real (gcm^{-3})	Densidade Aparente (gcm^{-3})	Porosidade (%)
TMP	3,647	0,972	73,3
DHN	3,630	0,682	81,2

As propriedades das espumas preparadas com o DHN foram mais consistentes com os objetivos do projeto de mestrado, que visa obter materiais com elevada porosidade e baixa densidade aparente. O óleo DHN foi então o escolhido para dar continuidade à definição dos demais parâmetros de preparação das emulsões e determinação das melhores condições de obtenção de espumas cerâmicas a base de zircônia.

3.2.2 – Efeito do método de emulsificação

O método de emulsificação determina as características estruturais das espumas, como distribuição do tamanho de poros, porosidade e forma dos poros. Os métodos de emulsificação testados foram a agitação manual, a agitação mecânica (vortex) e o método de fricção. As amostras foram preparadas com tensoativo IGEPAL710 e o óleo DHN na proporção óleo/sol de 1:1 em volume.

As curvas de distribuição de tamanho de poros apresentadas na figura 15 evidenciam que as espumas produzidas por agitação mecânica apresentaram maior volume de poros. Na realidade o volume específico de poros é superior ao previsto para a razão O/A = 1, indicando que a formação de bolhas de ar durante o processo de emulsificação contribui de maneira significativa na porosidade total. A presença de bolhas resulta nos grandes poros esféricos observados nas micrografias agrupadas na figura 16.(a). A formação de bolhas de ar ocorre por

causa da vigorosa agitação promovida pelo aparelho vortex, que favorece a formação de espuma líquida causando o alargamento da distribuição de tamanho de poros observado na figura 17. Por outro lado a distribuição de tamanho de poros das amostras emulsificadas manualmente e por fricção são muito semelhantes (fig. 15 e 17), apresentando apenas duas famílias de poros (distribuição bimodal e estreita) com tamanho médio de poros em torno de 1,6 e 0,37μm.

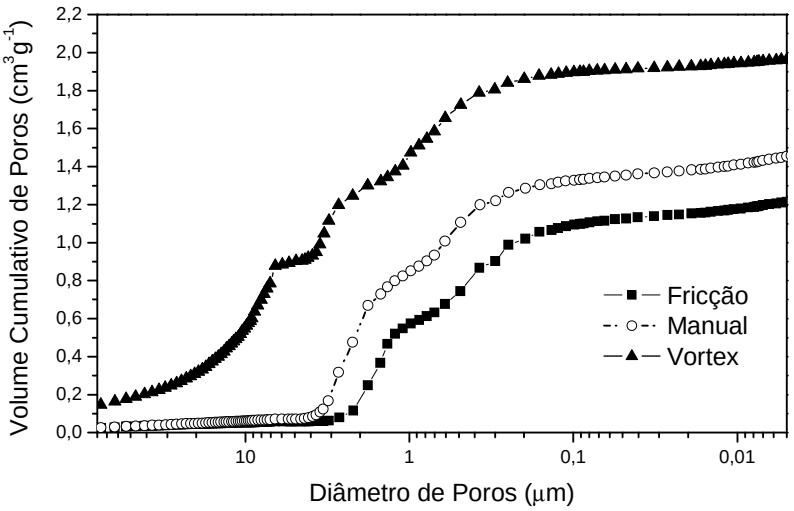


Figura 15. Volume cumulativo de poros em função do diâmetro de poros das espumas produzidas por diferentes métodos de emulsificação, usando o DHN como óleo (O/A = 1:1) e o tensoativo IGEPAL710.

O método da fricção promove o contato preferencial entre o sol aquoso contendo tensoativo e a fase apolar e dessa maneira minimiza o aparecimento de bolhas de ar. Isso garante que apenas as micelas com óleo formem os poros da espuma cerâmica final, ocasionando melhor controle da distribuição do tamanho de poros. Sendo assim, o método da fricção foi selecionado para a preparação das espumas cerâmicas estudadas na seqüência deste trabalho.

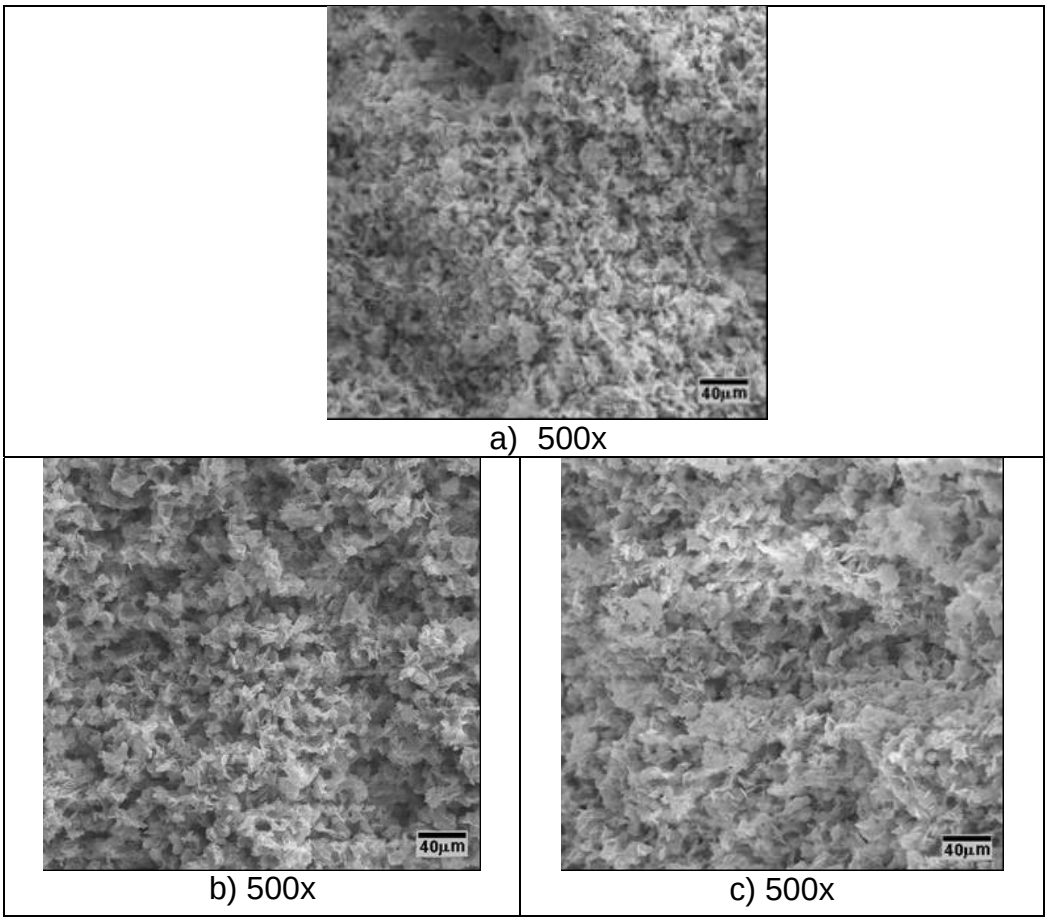


Figura 16. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras preparadas por agitação: a) mecânica, b) fricção e c) manual. Foi usado óleo DHN (O/A = 1:1) e tensoativo IGEPAL710 na produção das emulsões.

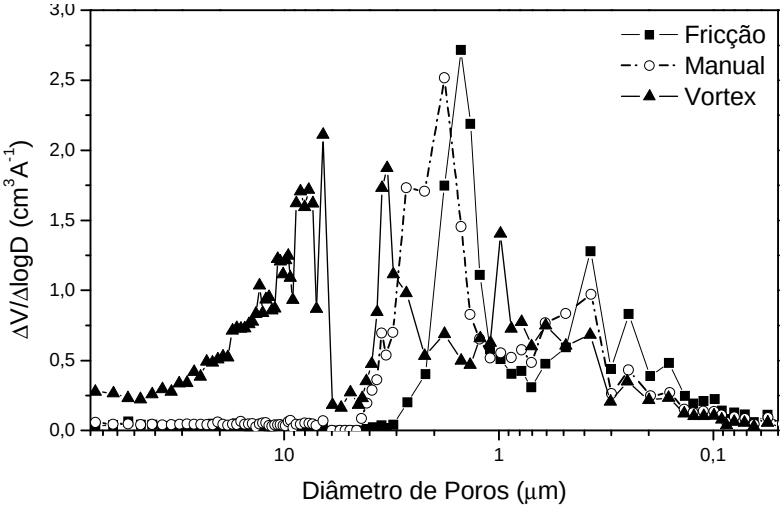


Figura 17. Distribuição diferencial do tamanho de poros das espumas produzidas por diferentes métodos de emulsificação. Foi empregado o óleo DHN (O/A = 1:1) e o tensoativo IGEPAL710.

3.2.3 – Efeito do Tensoativo

O balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) dos tensoativos é responsável pela estabilidade da emulsão e pode afetar significativamente as características das espumas. No caso de tensoativos não-iônicos baseados em polietóxidos como cadeia polar, o número de etóxidos muda o HLB, quando a cadeia lipofílica permanece constante (44). Os valores calculados do HLB para os tensoativos utilizados são: IGEPAL710 = 14; IGEPAL850 = 16; IGEPAL890 = 18. Para a verificação do efeito do tensoativo na microestrutura das espumas foram utilizados o método de emulsificação por fricção, o óleo DHN, numa razão óleo/sol de 1:1 (v/v) e o tratamento final foi feito a 200ºC.

As figuras 18 e 19 apresentam as curvas de distribuição de tamanho de poros das espumas em função do tamanho da cabeça polar dos tensoativos empregados para a preparação da emulsão. As espumas preparadas com IGEPAL850 apresentaram um maior volume de poros, e conseqüente menor densidade aparente (tabela 3). Nota-se ainda a presença de duas famílias de poros nas espumas preparadas com estes tensoativos.

Os tensoativos nonilfenol etoxilados com mais de 20 etóxidos são normalmente utilizados como agentes emulsificantes e estabilizantes em emulsões (44). Os resultados obtidos com o tensoativo IGEPAL850, que possui 20 etóxidos, foram os mais satisfatórios para produção das espumas, pois estas apresentaram maior porosidade, e distribuição do tamanho de poros mais estreita, com apenas duas famílias distintas (fig. 18 e 19). A cadeia polar maior que o IGEPAL710, e CMC maior que o IGEPAL890, contribuem para que o IGEPAL850 estabilize tanto a interface O/A como água/gás de maneira mais eficiente. Consequentemente a porosidade da espuma sólida é o resultado da contribuição

aditiva do volume ocupado pelas bolhas de gás e pelas gotas de óleo no gel úmido. Essa dupla contribuição é confirmada pelo fato do volume específico de poros das espumas preparadas com IGEPAL850 ser superior ao previsto pela razão O/A = 1:1 empregada na emulsificação.

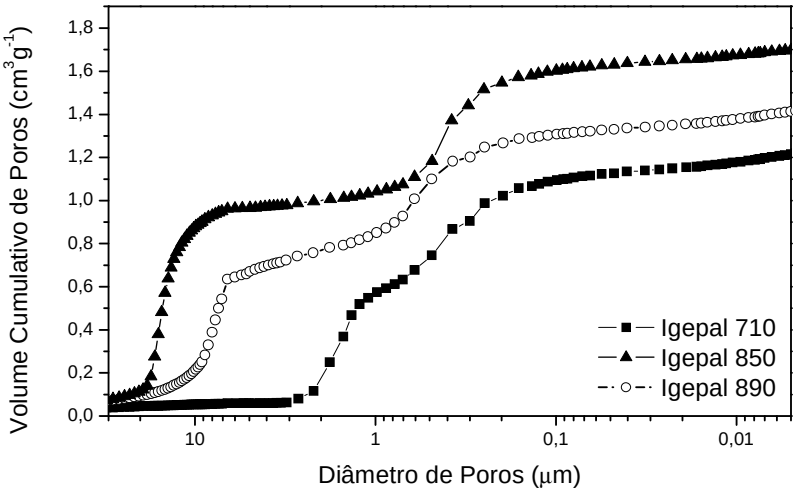


Figura 18. Volume cumulativo de poros em função do diâmetro das amostras preparadas com diferentes tensoativos, usando o óleo DHN (O/A = 1:1) e método de emulsificação por fricção.

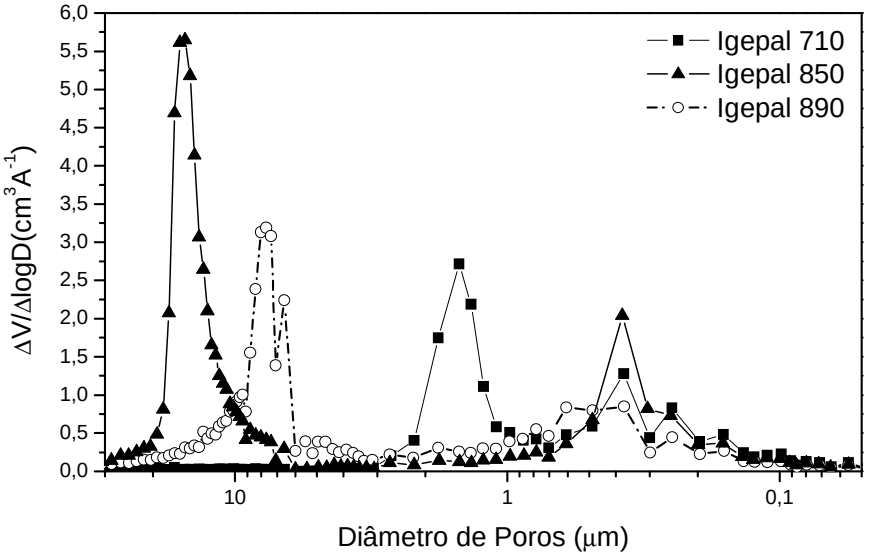


Figura 19. Distribuição diferencial de tamanho de poros das espumas preparadas com diferentes tensoativos, usando o óleo DHN (O/A = 1:1) e método de emulsificação por fricção.

Tabela 3. Valores da densidade aparente e da porosidade das espumas preparadas com tensoativos de tamanhos diferentes de cadeia polar.

Tensoativo	Densidade Aparente (gcm^{-3})	Porosidade (%)
IGEPAL 710	0,708	86,3
IGEPAL 850	0,535	87,2
IGEPAL 890	0,738	83,9

A figura 20 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das espumas preparadas com diferentes tensoativos. Nota-se um aspecto folheado das paredes dos poros (fig. 20. d a f), resultando em células interconectadas. Não há uma forma bem definida para os poros, exceto em algumas estruturas esferoidais observadas nas amostras preparadas com o tensoativo IGEPAL890 (fig. 20, c e f). O aspecto folheado das espumas pode ser em parte responsável pela boa resistência mecânica do material, que pode ser manuseado sem rupturas aparentes do corpo cerâmico. Como mostra a figura 21, os corpos monolíticos de elevada porosidade obtidos por esta rota não apresentam trincas.

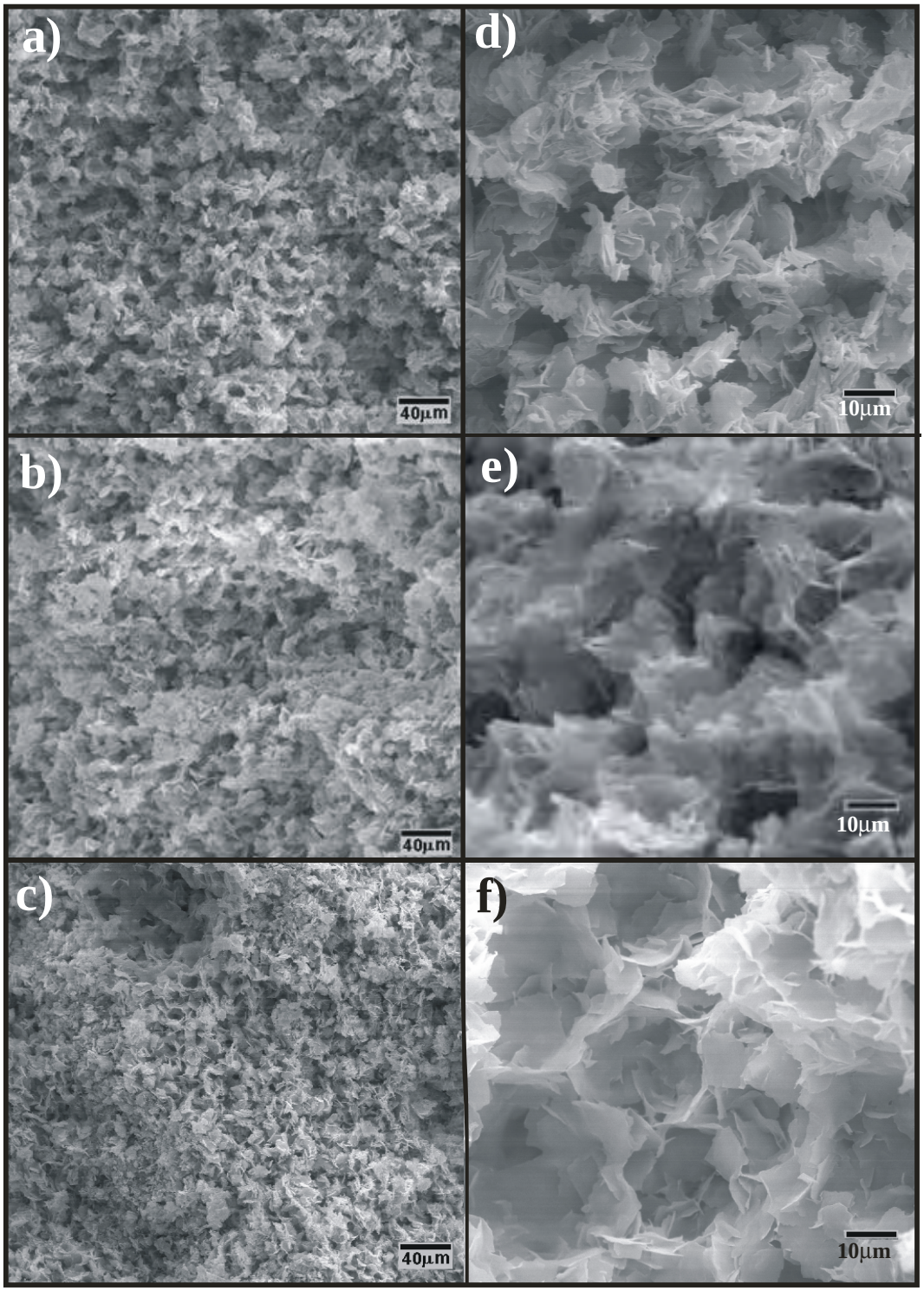


Figura 20. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras com diferentes tensoativos: a) e d) IGEPAL710; b) e e) IGEPAL850; c) e f) IGEPAL890, usando o óleo DHN (O/A = 1:1) e método de emulsificação por fricção.

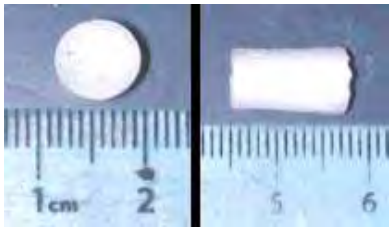


Figura 21. Amostras de espumas cerâmicas preparadas com 1mL de óleo DHN, emulsificação por fricão e tensoativo IGEPAL850.

3.2.4 – Determinação das condições de tratamento térmico.

A programação de tratamento térmico das espumas secas pode ser definida com auxílio das curvas de análise termogravimétrica e termodiferencial das espumas secas. A figura 22 mostra as análises termogravimétrica e termodiferencial de uma amostra de espuma cerâmica produzida com auxílio do óleo DHN e o tensoativo IGEPAL850. As duas regiões de perdas de massa observadas abaixo de 125ºC são devidas à eliminação de água. A perda de massa em torno de 200ºC é característica do óleo DHN, que possui ponto de ebulição de 190ºC. Como esperado para os processos de evaporação esses três fenômenos absorvem calor e resultam nos picos endotérmicos verificados na curva termodiferencial.

As análises térmicas do tensoativo IGEPAL850, apresentadas na figura 23, mostram que o processo exotérmico de combustão ocorre de maneira pronunciada entre 250 e 320ºC. Dessa maneira, a pequena perda de massa e o evento exotérmico verificado no mesmo intervalo de temperatura na figura 22 são atribuídos a combustão do tensoativo presente nas espumas cerâmicas. As duas regiões de perdas de massa verificadas entre 520 e 600ºC e 800 e 860ºC são típicas da eliminação dos íons Cl^- e SO_4^{2-} presentes nos sóis precursores [71].

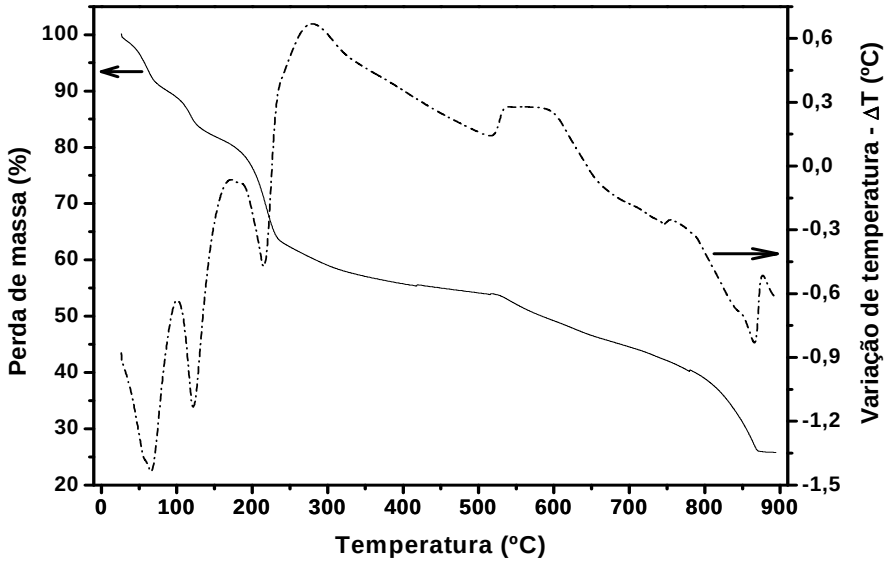


Figura 22. Curva termogravimétrica e termodiferencial de uma amostra de espuma cerâmica.

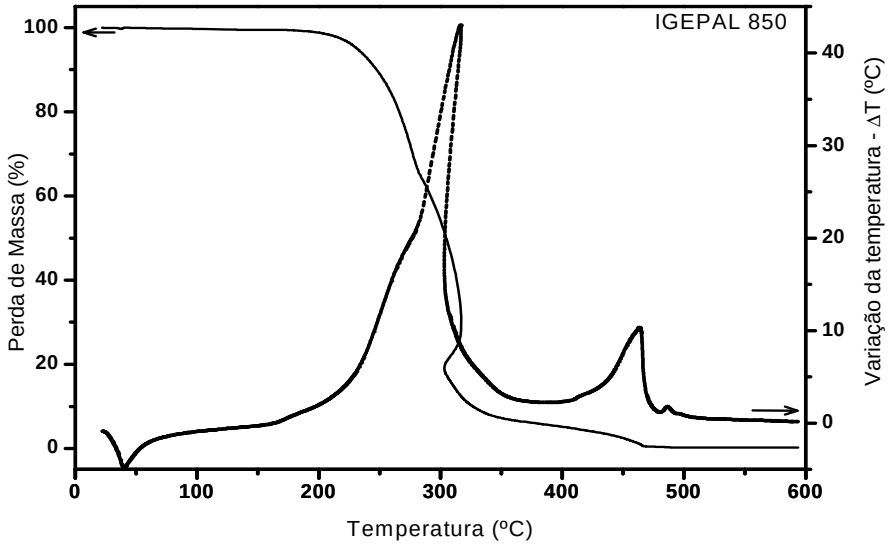


Figura 23. Curva termogravimétrica e termodiferencial do tensoativo IGEPAL850.

A evolução da cristalinidade das espumas cerâmicas com as condições de tratamento térmico pode ser avaliada pelos difratogramas de raios X apresentados na figura 24. O difratograma da amostra tratada a 200ºC não apresenta picos de difração, caracterizando a natureza amorfa da espuma seca. Por outro lado, os picos de difração característicos da fase monoclínica do ZrO_2

(ficha ASTM nº 37-1484) são observados após tratamento térmico a 900ºC. Este comportamento é concordante com o relatado por Chiavacci (71), que evidenciou a cristalização da zircônia somente após a eliminação dos íons Cl^- pelo tratamento térmico acima de 500ºC.

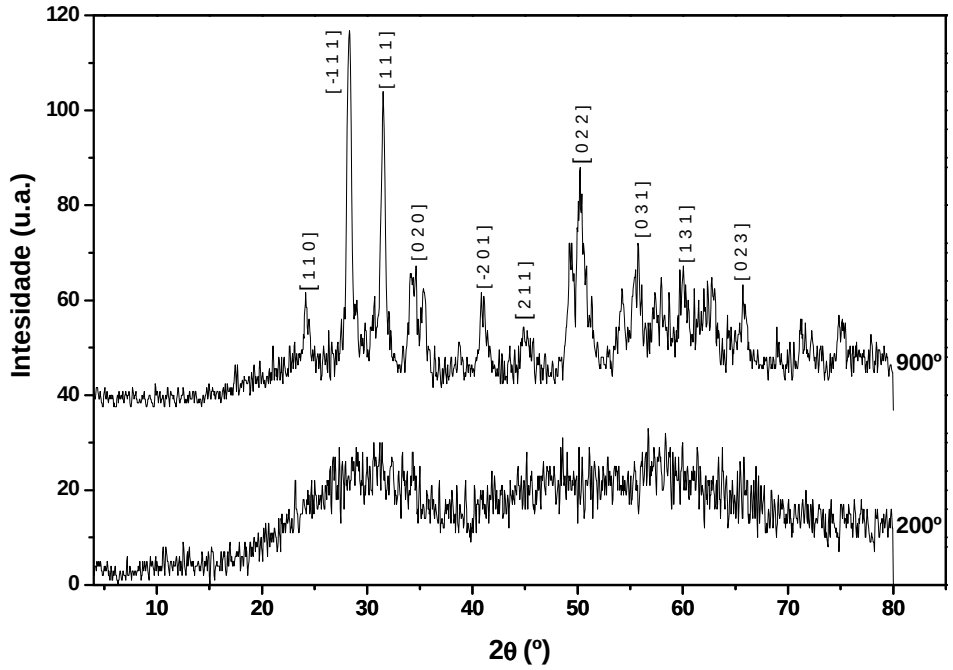


Figura 24. Difratogramas de raios X das espumas tratadas a 200º C e a 900ºC.

Com base nestes resultados de análise térmica, foi definido o programa de tratamento térmico das espumas, mostrado na tabela 4.

Tabela 4. Programa de tratamento térmico usado para eliminação parcial dos voláteis presentes nas espumas.

Temperatura (ºC)	Razão de aquecimento (ºC/min)	Tempo (min)
110	5	120
150	5	120
200	5	120
300	1	120
500	1	120

3.3 – Síntese dos resultados

Os resultados exploratórios relatados neste capítulo permitiram definir os parâmetros de preparação das emulsões e das espumas cerâmicas que serão considerados nos estudos sistemáticos apresentados nos capítulos seguintes. Assim sendo, na seqüência dos trabalhos as espumas serão preparadas empregando os seguintes parâmetros:

i) fase apolar - o DHN será empregado como óleo por favorecer a consolidação do esqueleto cerâmico durante a evaporação da água, o que minimiza o colapso da estrutura porosa durante a eliminação da fase apolar;

ii) Método de emulsificação – a agitação por fricção foi escolhida por minimizar a formação de espumas líquidas (bolhas de gás), o que permite controlar de maneira mais previsível a porosidade das espumas cerâmicas a partir da relação óleo/sol empregada na etapa de emulsificação;

iii) Tensoativo – foi selecionado o IGEPAL850 por favorecer a formação de espumas com maior volume de poros e com distribuição bimodal de tamanho de poros estreitas e bem definidas;

iv) Tratamento térmico – serão fixadas duas temperaturas de tratamento. Algumas amostras serão tratadas a 200ºC, o que permite eliminar tanto o óleo como a água. Outro conjunto de amostras será tratado a 500ºC o que permite eliminar o tensoativo e preservar o caráter amorfo das espumas.

CAPÍTULO 4

ESTUDO DAS EMULSÕES E CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO

4.1 – Introdução

As propriedades estruturais das espumas cerâmicas estão diretamente relacionadas às características das emulsões (sua estrutura, estabilidade e propriedades reológicas). Essas características são determinadas pela proporção entre os componentes empregados na formulação da emulsão. Dessa maneira qualquer estudo sistemático nessa área passa pelo conhecimento do diagrama de fases do sistema. Como o diagrama de fases dos componentes sol aquoso-decahidronaftaleno-IGEPAL850 não é conhecido, foi necessário construí-lo. Neste capítulo foi considerada apenas a região de interesse para a preparação de espumas cerâmicas, ou seja, com teor de tensoativo inferior a 10%. Para conhecer o comportamento do sistema foram consideradas as composições pontuadas no diagrama pseudoternário apresentado na figura 25. De posse dos dados relativos à estabilidade e comportamentos reológicos das emulsões será possível entender o comportamento de algumas propriedades apresentadas pelas espumas em função de sua composição.

As emulsões foram preparadas seguindo os parâmetros determinados no capítulo 2. O método de emulsificação por fricção, o tensoativo IGEPAL850 e o óleo decahidronaftaleno foram utilizados nas preparações.

A preparação das emulsões foi conduzida a partir de soluções iniciais contendo quantidades fixas de sol, tensoativo e cotensoativo. A essas soluções foram adicionadas quantidades crescentes de óleo, o que resultam nas formulações situadas sobre as linhas mostradas no diagrama da figura 25. Assim sendo, cada linha apresenta composições relativas à solução inicial contendo as seguintes porcentagens de tensoativo: 1,3, 1,8, 3,4 e 5,6% em massa e razão cotensoativo/tensoativo de 4,5. As composições consideradas nesse estudo são

apresentadas nas tabelas 5-9, incluindo as amostras com 6,8% de tensoativo que apresenta proporção cotensoativo/tensoativo de 1,2. Os sóis com razão Zr^{4+}/SO_4^{2-} de 6,2:1 não foram gelatinizados pela adição de ácido sulfúrico, o que permitiu avaliar a estabilidade das emulsões frente a separação de fases.

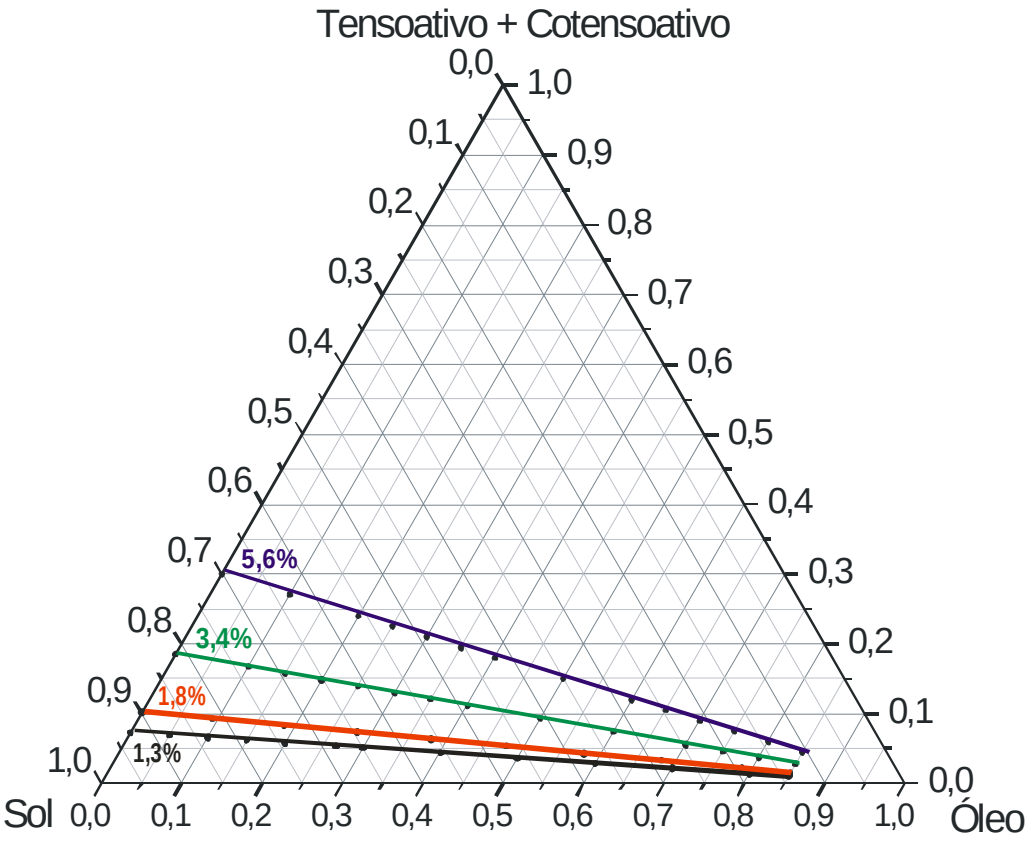


Figura 25. Diagrama de composição das emulsões; visualização da faixa de composição analisada.

Nesse estudo o cotensoativo usado foi o 1-pentanol (72). A quantidade de cotensoativo foi escolhida com base na “titulação” da emulsão com 70% de óleo e quantidade inicial de tensoativo de 1,8% em massa. A titulação foi conduzida adicionando-se quantidades crescentes do cotensoativo a esta emulsão, até a obtenção de uma mistura transparente, ou seja, o ponto de viragem foi definido pela mudança do caráter turvo para transparente. A razão em massa cotensoativo/tensoativo (C/T) encontrada foi de 4,5, e mantida fixa nas demais

proporções de tensoativo estudas. A influência da quantidade de cotensoativo foi testada nas amostras com quantidade inicial de 6,8% de tensoativo, na qual foi empregada uma razão C/T de 1,2.

As propriedades estruturais das emulsões foram analisadas a partir de medidas de condutância, espalhamento de luz e de ensaios reológicos.

Tabela 5. Porcentagem em massa dos componentes das emulsões preparadas com a solução inicial de tensoativo de 1,3% em massa.

Amostra	Sol	Tensoativo	Óleo	Cotensoativo
1	92,72	1,31	0	5,96
2	88,09	1,25	5,00	5,66
3	83,45	1,18	10,00	5,37
4	78,81	1,12	15,00	5,07
5	74,18	1,05	20,00	4,77
6	68,12	0,97	26,54	4,38
7	64,90	0,92	30,00	4,17
8	55,64	0,79	40,00	3,58
9	46,36	0,66	50,00	2,98
10	37,09	0,53	60,00	2,38
11	27,82	0,39	70,00	1,79
12	18,54	0,26	80,00	1,19
13	13,91	0,20	85,00	0,89

Tabela 6. Porcentagem em massa dos componentes das emulsões preparadas com solução inicial de tensoativo de 1,8% em massa.

Amostra	Sol	Tensoativo	Óleo	Cotensoativo
1	89,80	1,84	0	8,36
2	81,50	1,67	9,24	7,59
3	73,06	1,49	18,64	6,80
4	64,48	1,32	28,20	6,00
5	55,74	1,14	37,93	5,19
6	46,86	0,96	47,82	4,36
7	37,82	0,77	57,89	3,52
8	28,61	0,58	68,14	2,66
9	19,24	0,39	78,57	1,79
10	13,47	0,28	85,00	1,25

Tabela 7. Porcentagem em massa dos componentes das emulsões preparadas com solução inicial de tensoativo de 3,4% em massa.

Amostra	Sol	Tensoativo	Óleo	Cotensoativo
1	81,44	3,39	0	15,17
2	73,30	3,05	10,00	13,65
3	69,23	2,88	15,00	12,89
4	65,16	2,71	20,00	12,14
5	61,08	2,54	25,00	11,38
6	57,01	2,37	30,00	10,62
7	52,94	2,20	35,00	9,86
8	48,87	2,03	40,00	9,10
9	40,72	1,69	50,00	7,58
10	32,58	1,36	60,00	6,07
11	24,43	1,02	70,00	4,55
12	20,36	0,85	75,00	3,79
13	16,29	0,68	80,00	3,03
14	12,22	0,51	85,00	2,28

Tabela 8. Porcentagem em massa dos componentes das emulsões preparadas com solução inicial de tensoativo de 5,6% em massa.

Amostra	Sol	Tensoativo	Óleo	Cotensoativo
1	70,00	5,56	0	24,44
2	63,00	5,00	10,00	22,00
3	56,00	4,45	20,00	19,56
4	52,50	4,17	25,00	18,33
5	49,00	3,89	30,00	17,11
6	45,50	3,61	35,00	15,89
7	42,00	3,33	40,00	14,67
8	35,00	2,78	50,00	12,22
9	28,00	2,22	60,00	9,78
10	24,50	1,94	65,00	8,55
11	21,00	1,67	70,00	7,33
12	17,50	1,39	75,00	6,11
13	14,00	1,11	80,00	4,89
14	10,50	0,83	85,00	3,67

Tabela 9. Quantidades em porcentagem em massa dos componentes das emulsões preparadas com quantidade inicial de tensoativo de 6,8% em massa.

Amostra	Sol	Tensoativo	Óleo	Cotensoativo
1	85,29	6,77	0	7,94
2	76,76	6,09	10,00	7,15
3	68,23	5,42	20,00	6,35
4	59,70	4,74	30,00	5,56
5	51,17	4,06	40,00	4,77
6	42,64	3,39	50,00	3,97
7	34,12	2,71	60,00	3,18
8	25,59	2,03	70,00	2,38
9	17,06	1,35	80,00	1,59

4.2 Resultados e discussão

4.2.1 – Efeito da quantidade de óleo e tensoativo na condutividade das emulsões.

A dependência dos valores de condutividade normalizados pela fração em massa de líquido polar com a porcentagem em massa de óleo é apresentada na figura 26. A condutividade diminui progressivamente com o aumento da quantidade de fase oleosa nas emulsões contendo 1,3, 1,8 e 6,8% de tensoativo. Por outro lado, as emulsões com quantidade intermediária de tensoativo (3,4 e 5,6%) apresentam uma forte descontinuidade na região entre 10 e 40% em massa de óleo, originando um pronunciado mínimo nos valores de condutividade. O aparecimento dessa descontinuidade (fig. 26, curvas azul e verde) coincidiu com a observação visual da separação de fases nas amostras preparadas com 3,4 e 5,6% de tensoativo e quantidade de óleo inferior a 40%.

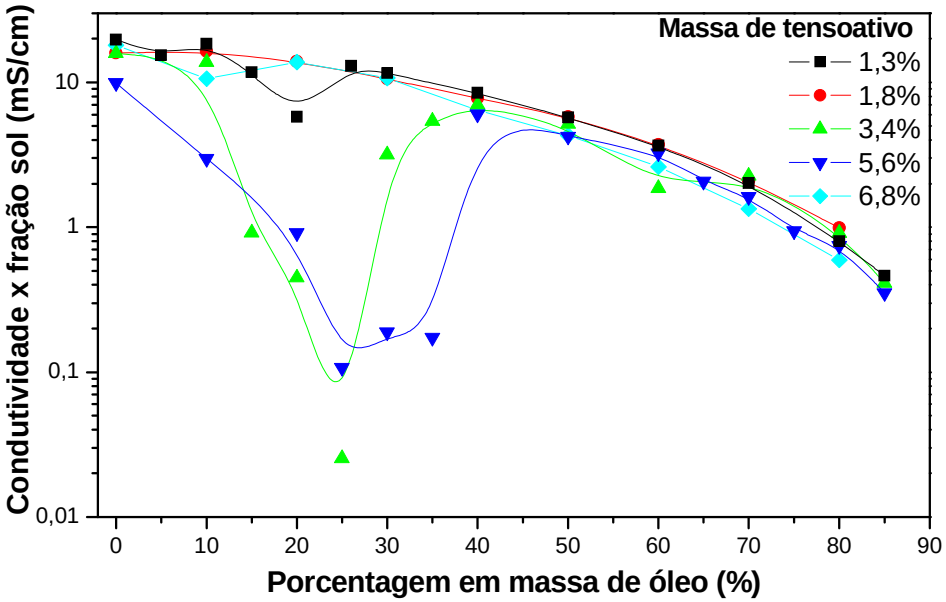


Figura 26. Condutividade das emulsões contendo diferentes quantidades de tensoativo em função da porcentagem em massa de óleo.

A variação catastrófica da condutividade do sistema com o aumento da quantidade de óleo, normalmente observada na região de inversão de fases O/A para A/O (47, 60), não é evidenciada pelos resultados experimentais apresentados na figura 26. Este comportamento indica que a fase polar está presente de forma contínua até a quantidade máxima de óleo considerada nesses estudos, ou seja, de 85%. Fatores como a existência de uma barreira de cargas na interface entre as fases (que pode surgir da adsorção de íons da fase aquosa ou do contato friccional entre as gotas na fase aquosa) ou o aumento da viscosidade, podem impedir a ruptura do filme interfacial e evitar a inversão de fase (17). Além disso, a inversão de fase pode ser evitada pela adição de um componente que diminua acentuadamente a tensão interfacial, como é o caso de determinados cosurfactantes. Nesse caso pode haver a formação de uma rede tridimensional contínua das fases oleosa e polar (47,73).

4.2.2 – Efeito da quantidade de óleo e tensoativo no tamanho das gotas

A análise do tamanho das gotas das emulsões com concentração inicial de tensoativo de 3,4 e 5,6% em massa ficou prejudicada pela extensa faixa de composição onde ocorre a separação de fases, o que foi bem evidenciado pelos dados de condutividade (fig. 26). Da mesma forma as análises por espalhamento de luz foram realizadas somente para as emulsões preparadas com 1,3, 1,8 e 6,8% de tensoativo.

As curvas lognormal de distribuição do tamanho das gotas das emulsões são apresentadas nas figuras 27,28 e 29. A distribuição é monomodal para a maioria das emulsões estudadas. A evolução da distribuição do tamanho das gotas em função da quantidade de óleo das amostras com 1,3% de tensoativo é mostrada na figura 27. A curva da amostra sem adição de óleo caracteriza a distribuição estreita de tamanho das micelas com diâmetro modal de 0,65μm. Com a adição de óleo até 40% o tamanho das partículas cresce continuamente sem causar aumento importante na largura da curva de distribuição. Esse comportamento indica que o crescimento no tamanho das partículas deve estar associado ao preenchimento das micelas com óleo. Em 50% de óleo há o alargamento da distribuição, englobando os diâmetros apresentados nas emulsões preparadas com quantidades menores e maiores de óleo. Nesta composição parece haver uma transição entre o preenchimento das micelas iniciais com óleo e a formação de gotas maiores. Acima de 50% ocorre um aumento acentuado do tamanho das partículas com a quantidade de óleo.

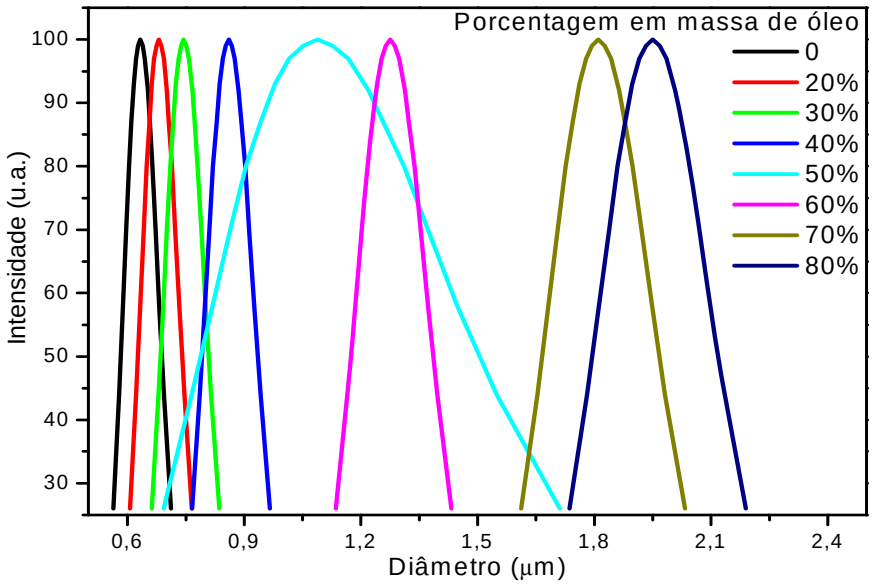


Figura 27. Distribuição do tamanho das gotas das amostras com concentração inicial de tensoativo de 1,3% em função da quantidade de óleo (% em massa).

Nas curvas de distribuição apresentadas na figura 28 também é observada a tendência de aumento no tamanho das gotas com a quantidade de óleo adicionada à solução com 1,8% de tensoativo. Contudo, nessas emulsões as distribuições mais largas são observadas nas amostras com pouca quantidade de óleo (18 e 28%).

As curvas de distribuição de tamanho apresentadas na figura 29 mostram que as emulsões preparadas com 6,8% de tensoativo apresentam uma evolução com a quantidade de óleo diferente das relatadas anteriormente. Nota-se um crescimento do diâmetro das gotas até 50% de óleo. É importante lembrar que esta formulação foi preparada com razão cotensoativo/tensoativo quase quatro vezes menor que a empregada nos outros conjuntos de amostras. A mudança deste parâmetro pode ser responsável pelas diferenças de comportamento deste sistema. Note, por exemplo, que o tamanho modal das partículas da amostra sem adição de óleo é de apenas 0,28µm, ou seja, próximo à metade do valor

encontrado nas soluções com 1,3 e 1,8% de tensoativo. Isso mostra que o cotensoativo atua como fase apolar ocupando o interior das micelas. Com a adição de pequenas quantidades de óleo, pode ocorrer apenas um crescimento das gotas já existentes.

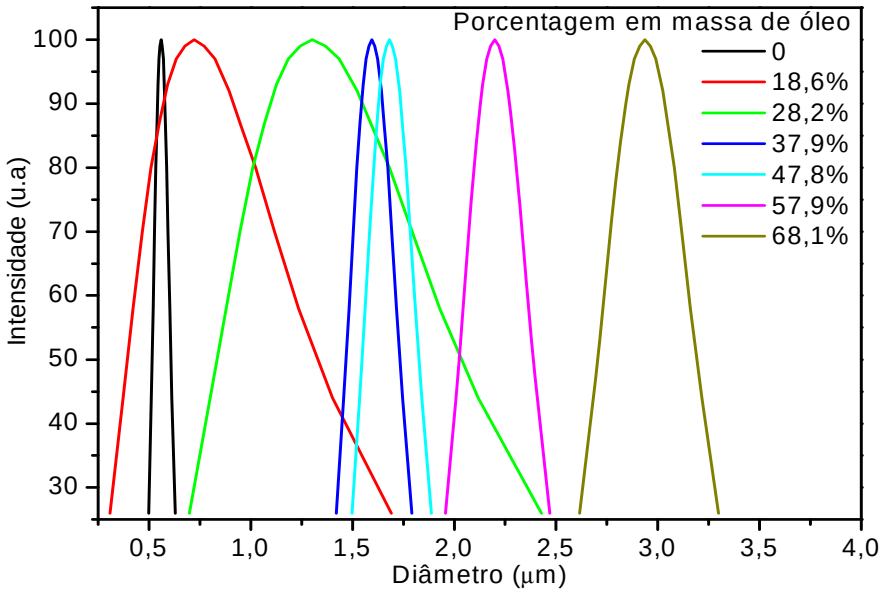


Figura 28. Distribuição do tamanho das gotas das amostras com concentração inicial de tensoativo de 1,8% em função da quantidade de óleo (% em massa).

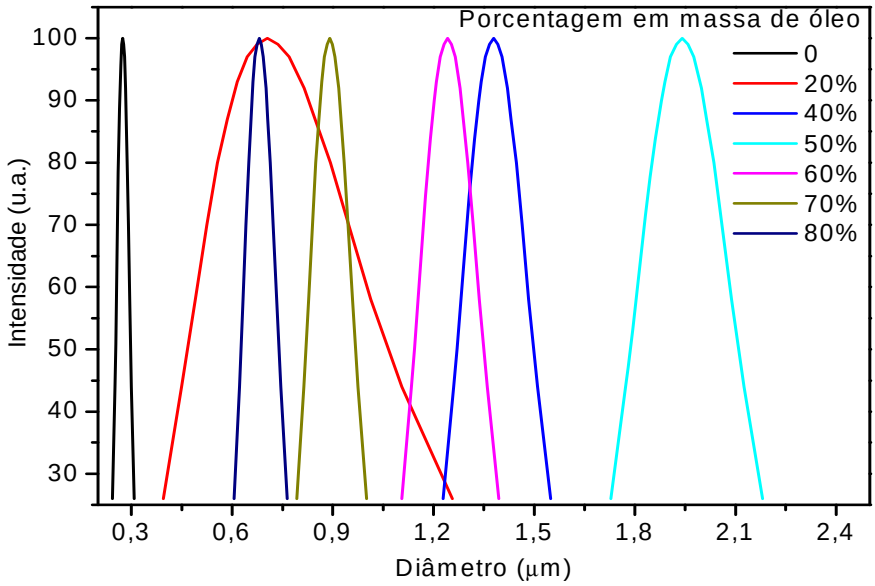


Figura 29. Distribuição do tamanho das gotas das amostras com concentração inicial de tensoativo de 6,8% em função da quantidade de óleo (% em massa).

A dependência do diâmetro hidrodinâmico efetivo das partículas com a quantidade de óleo para as amostras com 1,3, 1,8 e 6,8% de tensoativo é comparada na figura 30 conforme mencionado anteriormente. O tamanho das gotas aumenta com o aumento da quantidade de óleo nas amostras com menor quantidade de tensoativo. Na amostra com 6,8% de tensoativo este aumento chega a um máximo em 50% de óleo, decrescendo em quantidades maiores de óleo. O aumento do tamanho das partículas pode estar relacionado a diferentes fenômenos como o simples preenchimento das micelas por óleo ou ao amadurecimento de Ostwald e à coalescência das gotas. Contudo a diminuição do tamanho com o teor de óleo observado nas amostras com 6,8% tensoativo não pode ser explicada facilmente. Todavia, é importante destacar que os tamanhos de partículas das emulsões e a transparência das amostras são característicos da formação de microemulsões.

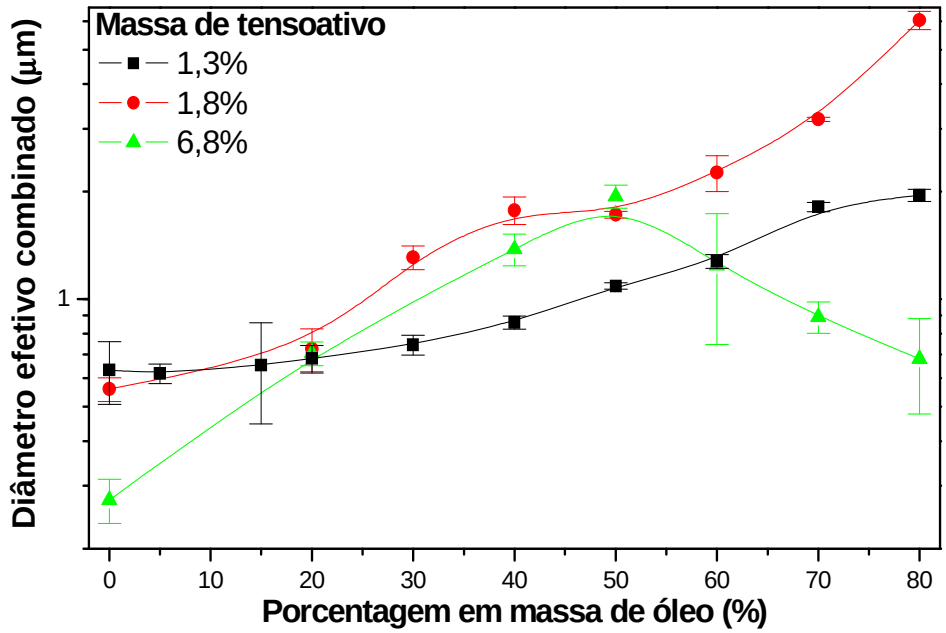


Figura 30. Evolução do diâmetro hidrodinâmico efetivo das gotas para diferentes concentrações iniciais de tensoativo em função da quantidade de óleo (% em massa).

4.2.3 – Influência da quantidade de tensoativo e óleo no comportamento reológico das emulsões.

Na figura 31 são apresentados os gráficos dos comportamentos reológicos de todas as emulsões preparadas com uma proporção fixa de tensoativo e com diferentes quantidades de óleo. As curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento crescente são representadas por símbolos preenchidos. Os símbolos vazios correspondem às curvas medidas com taxas de cisalhamento decrescentes. O laço de histerese entre estas curvas torna-se mais pronunciado à medida que a quantidade de óleo e ou de tensoativo aumenta. Esse fenômeno é indicativo do comportamento tixotrópico das amostras, indicando que o tempo de aplicação do cisalhamento influencia no modo com que a emulsão restabelece sua estrutura inicial (fig. 31). Além disso, a amplitude do arco do laço de histerese é indicativa do grau de estruturação do sistema. Nos casos onde a aplicação do cisalhamento causa a diminuição das interações entre as partículas (gotículas de óleo ou micelas) ocorre uma diminuição da viscosidade à medida que a taxa de cisalhamento aumenta e o sistema apresenta um comportamento pseudoplástico. Reduzindo a taxa de cisalhamento a zero, as interações entre as partículas são recuperadas apenas em parte dentro do tempo de monitoração do experimento (47). Para os casos onde a aplicação de taxas crescentes de cisalhamento causa o aumento da viscosidade (fluidos dilatantes), o fenômeno inverso pode ocorrer. A emulsão com baixo nível de organização estrutural, passa a estruturar-se sob o efeito do cisalhamento, aumentando a viscosidade do sistema.

Diminuições abruptas da tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento são observadas para as emulsões mais viscosas preparadas com maiores quantidades de óleo (fig. 31, a.2 a e.2). Este comportamento indica

uma destruição catastrófica da estrutura da emulsão (47) sob efeito do cisalhamento. Os sistemas de emulsões altamente concentradas são compostos de uma rede de filmes finos, e sua estabilidade sobre cisalhamento é determinada inteiramente pela estabilidade mecânica da intersecção destes filmes nas bordas de Plateau (75).

Os diferentes comportamentos reológicos observados para emulsões em função da formulação (fig. 31) podem ser descritos pela equação de Herschel-Buckley:

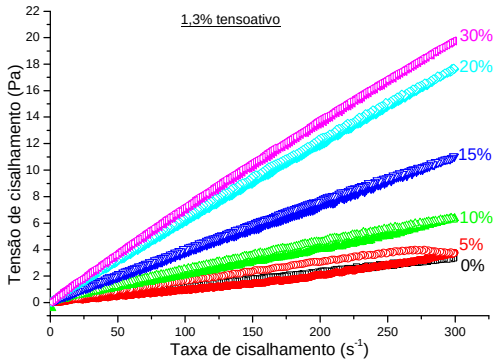
$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \qquad [18]$$

Sendo τ a tensão de escoamento, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento, n o índice de fluxo, K o índice de consistência e τ_0 o ponto de escoamento. Essa equação permite descrever o comportamento de fluidos Newtonianos ($\tau_0 = 0$ e $n = 1$), plásticos ($\tau_0 > 0$ e $n = 1$), pseudoplásticos ($\tau_0 \geq 0$ e $0 < n < 1$) e dilatantes ($\tau_0 \geq 0$ e $n > 1$). Com o auxílio do método de mínimos quadrados foi possível ajustar os valores desse parâmetro para descrever as curvas experimentais com esta relação [18].

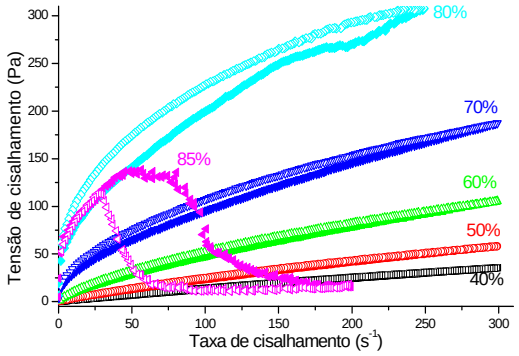
A evolução do índice de fluxo, n, com a porcentagem mássica de óleo das emulsões é apresentada na figura 32. As curvas correspondentes às emulsões com diferentes quantidades de tensoativos revelam comportamentos dilatantes, plásticos, ou mesmo quase newtonianos. É interessante notar que nas amostras preparadas sem adição de óleo o índice de fluxo apresenta valores crescentes (0,93; 1,04; 1,15 e 1,38) com o aumento da quantidade de tensoativo (1,3, 1,8, 3,4 e 5,6%). Assim, com o aumento do teor de tensoativo ocorre a passagem de um comportamento praticamente Newtoniano, indicativo da ausência de efeitos de correlação entre os movimentos das micelas vizinhas, para um comportamento

dilatante onde a interação entre as partículas aumenta com a taxa de cisalhamento.

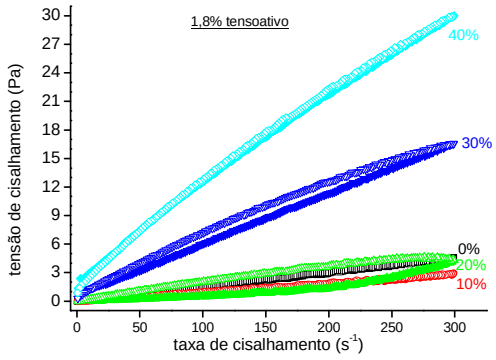
a.1)



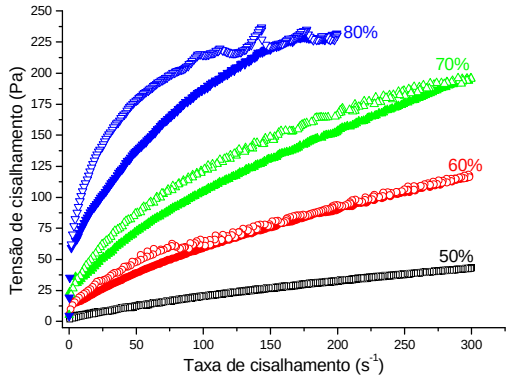
a.2)



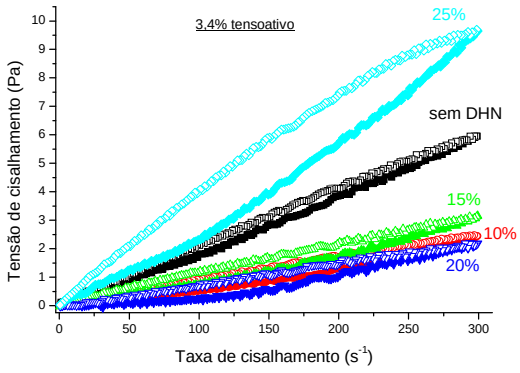
b.1)



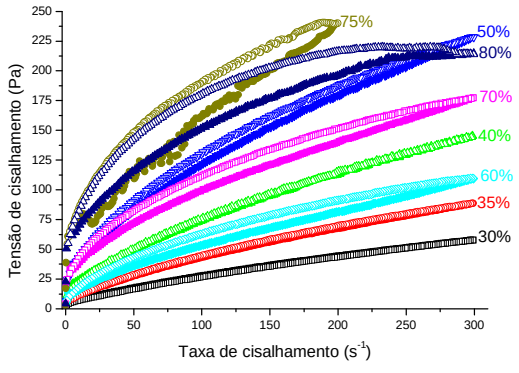
b.2)



c.1)



c.2)



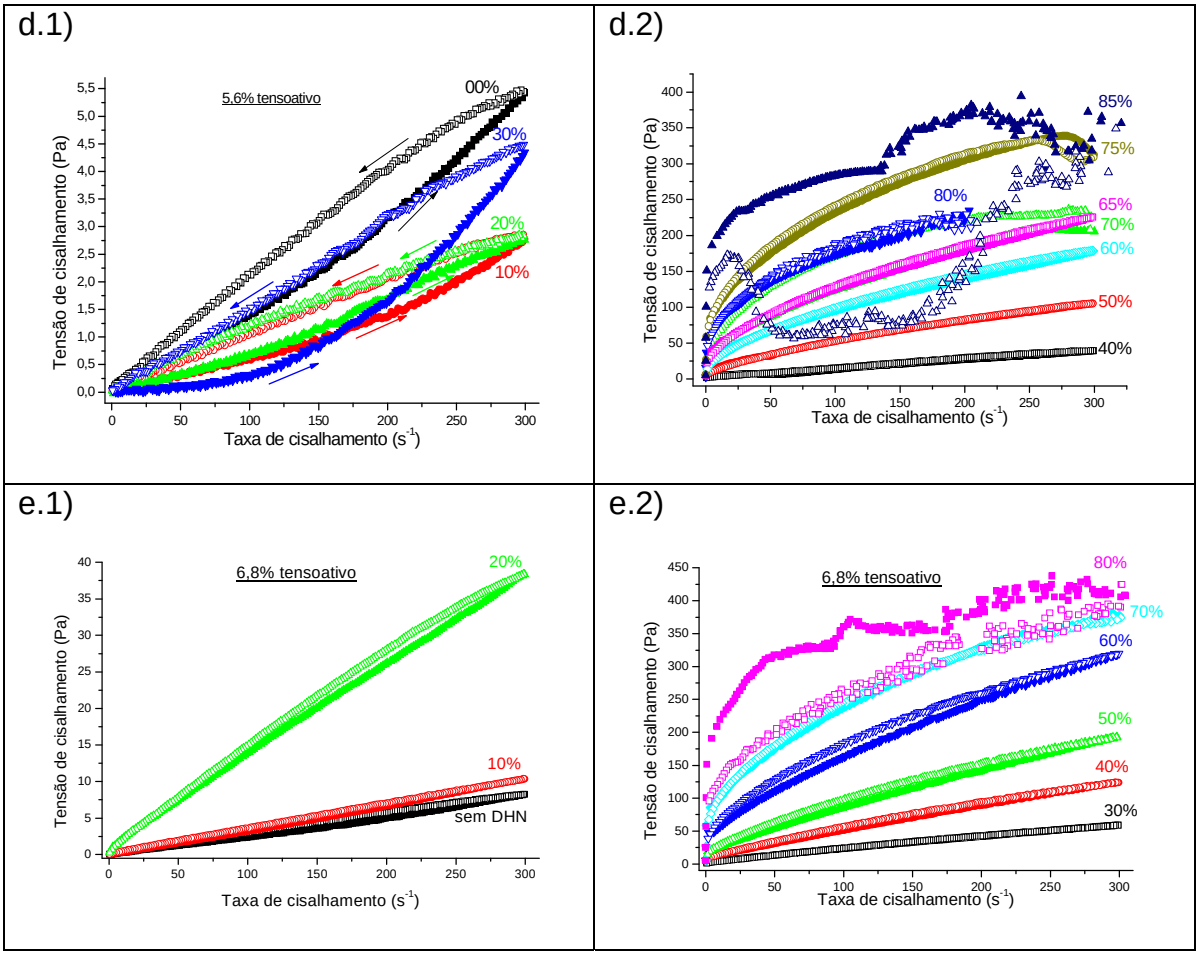


Figura 31. Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento das emulsões com diferentes quantidades óleo e porcentagem de tensoativo fixa em: a. 1,3%; b) 1,8%; c) 3,4%; d) 5,6% e e) 6,8%.

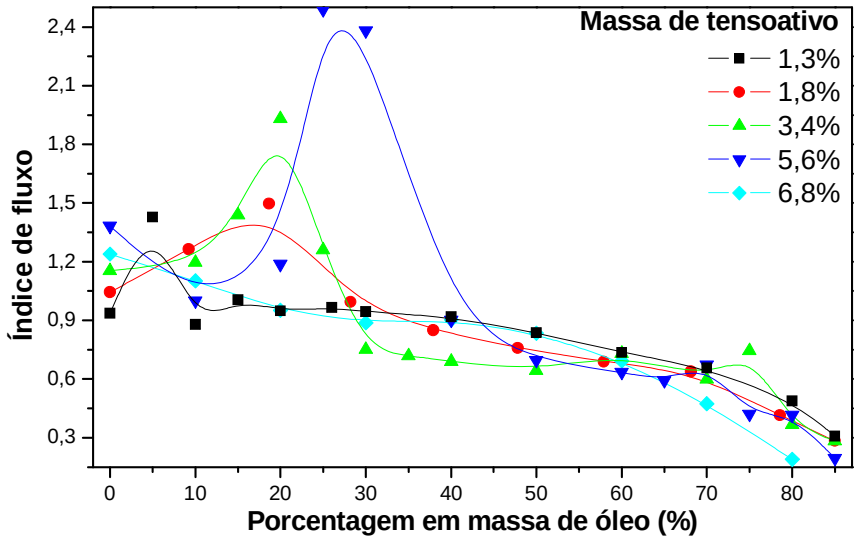


Figura 32. Variação do índice de fluxo de amostras com diferentes quantidades de tensoativo em função da porcentagem em massa de óleo nas emulsões.

Com a adição de óleo, a dilatância das amostras aumenta, atingindo valores máximos de n. Para as emulsões com concentrações iniciais de tensoativo de 1,8, 3,4 e 5,6% a amplitude e a posição deste pico de dilatância aumenta com a quantidade de tensoativo e cotensoativo. Por outro lado, a amostra com 6,8% em massa de tensoativo não apresentou este pico de dilatância. Como esta amostra possui a menor quantidade de cotensoativo, podemos associar a ocorrência do pico de dilatância a efeitos associados à presença de cotensoativo nos sistemas que favorece a separação de fases.

A evolução do índice de consistência, K, com a quantidade de óleo adicionado nas amostras com diferentes teores de tensoativo é apresentada na figura 33. Nota-se um excelente acordo entre a forma das curvas com a evolução do índice de fluxo. Os máximos de dilatância são observados para as mesmas regiões de composição onde os valores de K passam por um mínimo.

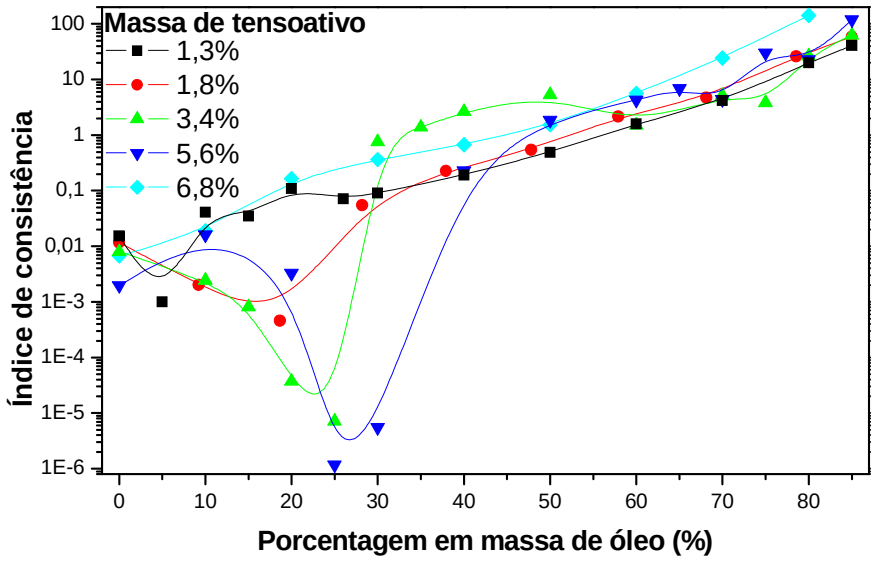


Figura 33. Variação do índice de consistência de amostras com diferentes quantidades de tensoativo em função da porcentagem em massa de óleo nas emulsões.

Na região de composição compreendida entre o pico de dilatância e ≈ 70% de óleo os valores de n são inferiores a 1 e praticamente independentes da razão O/A. Os valores de n<1, corresponde ao comportamento pseudoplástico dos fluidos contendo partículas em interação. Quanto menor o valor de n, maior é o grau de perturbação das interações entre as gotas provocado pelo movimento de cisalhamento. As interações entre as gotas refletem o nível de emulsificação do sistema. Um maior grau de emulsificação geralmente significa maior estabilidade da emulsão (74). A diminuição acentuada de n observada com a adição de óleo acima de 70% pode estar relacionada ao início do processo de inversão de fase de O/A para A/O.

O efeito da quantidade de óleo na tensão de escoamento das emulsões é apresentado na figura 34. A tensão de escoamento é essencialmente igual a zero para adições de óleo inferiores a 30% em todas as concentrações de tensoativo superiores a 1,8%. Esse comportamento estende-se até 50 e 60% nas amostras com 1,3 e 1,8% de tensoativo, respectivamente. Além desta região, ocorre um aumento no ponto de escoamento até atingir um valor máximo. A posição do pico de máximo desloca-se para região de maior quantidade de óleo à medida que o conteúdo de tensoativo diminui. A região de diminuição do ponto de escoamento (acima de 65%) coincide com a diminuição do índice de fluxo das emulsões, confirmando a diminuição da intensidade das interações entre as regiões ricas em óleo. Esse comportamento é outro indicativo de tendências da mudança de fase do tipo O/A para A/O. Na realidade a coalescência e o amadurecimento de Ostwald (47), também podem causar a diminuição do ponto de escoamento em sistemas com grande quantidade de óleo. Estes fenômenos podem estar relacionados ao início do processo de inversão de fases do sistema, porém

nenhuma das técnicas empregadas neste estudo evidenciou de maneira inquestionável a transição O/A para A/O.

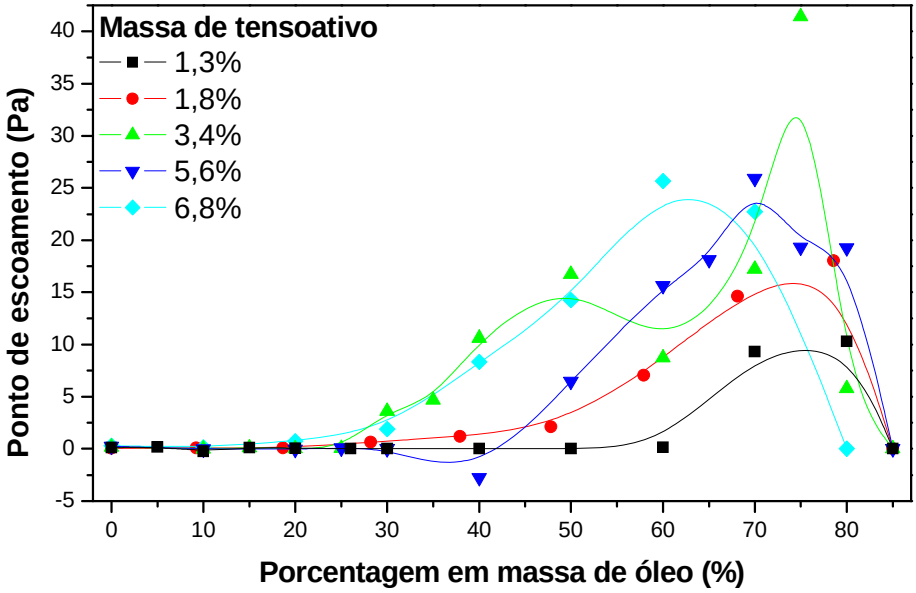


Figura 34. Variação do ponto de escoamento de amostras com diferentes quantidades de tensoativo em função da porcentagem em massa de óleo.

4.2.4 – Construção do diagrama pseudoternário de composição das emulsões

O diagrama pseudoternário de composição das emulsões foi construído colocando-se nos vértices do triângulo as composições de óleo, tensoativo+cotensoativo e sol. Cada região do diagrama representa composições com comportamentos semelhantes, que foram definidos em função das análises das emulsões por espalhamento quase elástico de luz, condutividade e reologia. As figuras 35 e 36 apresentam os diagramas divididos em função dos comportamentos reológicos e a figura 37 em função dos dados de espalhamento de luz, condutividade e reologia juntos.

O diagrama da figura 35 apresenta 3 regiões distintas referentes ao comportamento reológico das emulsões. A *região I* corresponde às amostras com

índice de fluxo maior que 1,1, referente ao comportamento dilatante. Nesta região foi observada visualmente a separação de fases. A *região II* é relativa a valores de *n* entre 0,9 e 1,1, e são os sistemas que se comportam quase como fluidos Newtonianos. Na região III encontram-se as emulsões com $n<0,9$, representando os fluidos pseudoplásticos. Dentro desta região pode ser definido um campo onde o índice de fluxo diminui acentuadamente com a adição de óleo (região III'). O aumento da viscosidade do sistema acompanha o aumento da quantidade de óleo das emulsões com comportamento pseudoplástico. Sendo assim, a *região III* é a que define os fluidos com maior caráter elástico que aumenta quando se eleva a quantidade de óleo.

O diagrama apresentado na figura 36 foi construído utilizando-se os valores ponto de escoamento. A **região I** do diagrama engloba as *regiões I e II* do diagrama da figura 35, caracterizado pelo escoamento Newtoniano e dilatante, respectivamente e, portanto, com um ponto de escoamento próximo de zero. O processo que pode estar relacionado a esta região classificada de dilatante é a separação de fases, relatada anteriormente. O crescente aumento do ponto de escoamento com a quantidade de óleo é a característica da **região III**, que é acompanhado do aumento da viscosidade da emulsão (47). Assim, nesta região situam-se as emulsões com maior componente elástico e, portanto devem ser as mais apropriadas para a preparação das espumas cerâmicas. Uma diminuição do nível de estruturação da emulsão ocorre na **região III'** (fig. 36), caracterizado pela diminuição do ponto de escoamento com a quantidade de óleo.

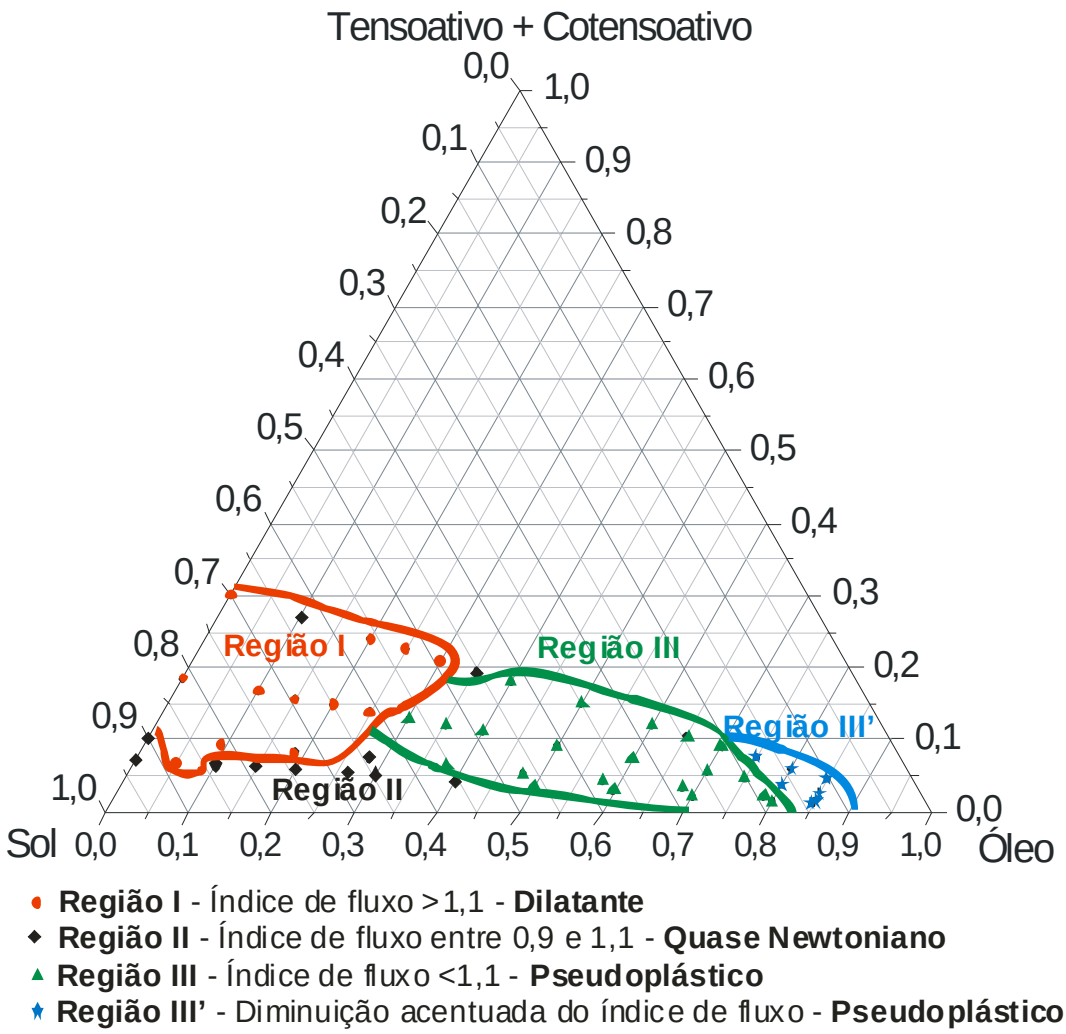


Figura 35. Diagrama pseudoternário de composição das emulsões, regiões definidas pelo índice de fluxo, *n*.

A junção dos dois diagramas construídos com os dados de reologia das emulsões e as observações relativas às medidas de espalhamento de luz e condutividade permitiu a construção do diagrama da figura 37. Este diagrama dá uma visão do comportamento de fases das emulsões analisadas. A **região I** representa a região de separação rápida de fases, que é acentuada nas amostras que contém maiores quantidades de cotensoativo (3,4 e 5,6% em tensoativo). Uma extensa região do diagrama corresponde à presença de emulsões estáveis (triângulos verdes). Esta é a **região III** e sua estabilidade é confirmada pelos

dados de reologia e condutividade. A **região III'**, definida apenas por reologia, representa o início da desestabilização das emulsões O/A devido a alta quantidade de óleo no sistema. Essa região é caracterizada pela diminuição no ponto de escoamento com o aumento do teor de óleo, o que pode estar relacionado aos processos de coalescência das gotas, ou mesmo ao início do processo de inversão de fases.

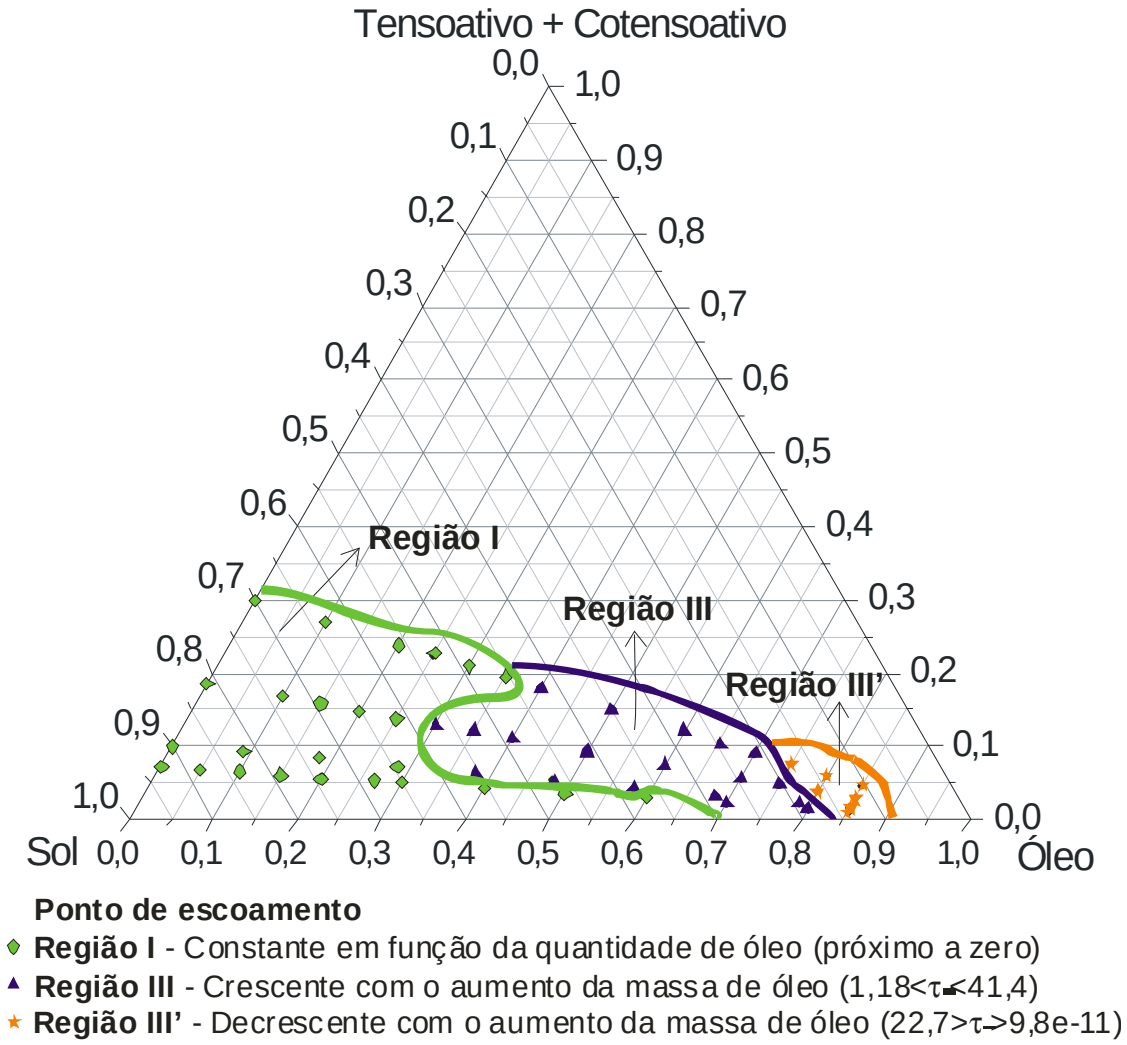


Figura 36. Diagrama pseudoternário de composição das emulsões dividido em regiões referentes ao ponto de escoamento.

Correlacionando as regiões do diagrama aos equilíbrios de fases propostos por Winsor (62), podemos dizer que a região I corresponde ao equilíbrio do tipo I,

que contém uma fase oleosa em equilíbrio com uma fase emulsionada contendo óleo, água e a maior parte da mistura de tensoativo. As amostras sem óleo também se encontram nesta região, mas separam fase devido à presença do cotensoativo, que pode atuar como fase apolar no sistema, por ser um álcool de cadeia média (pentanol). A região III corresponde ao equilíbrio do tipo IV, que é uma região monofásica, representada por uma emulsão homogênea. O tipo IV também pode ser aplicável à região III', pois apesar de representar o início de desestabilização do sistema ainda apresenta-se como uma emulsão homogênea.

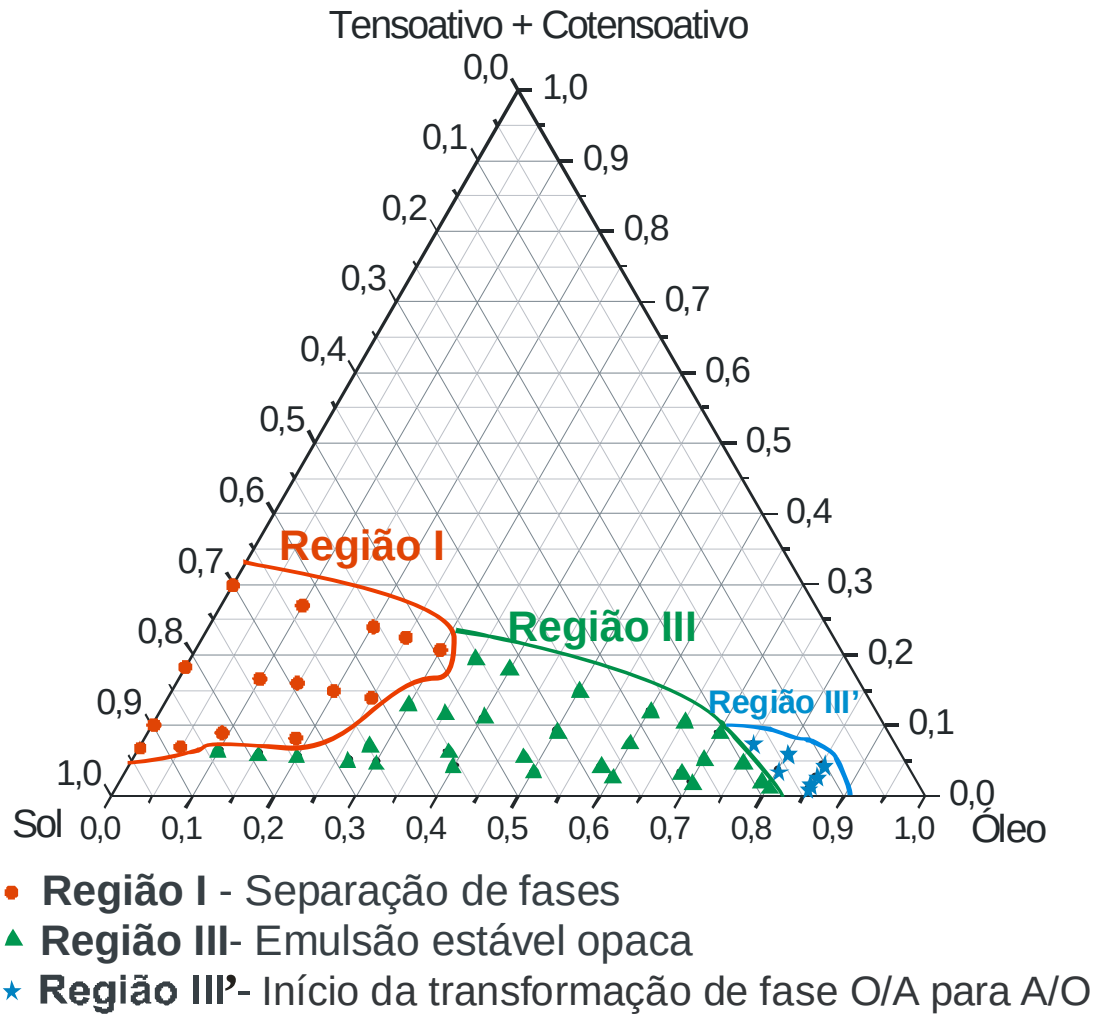


Figura 37. Diagrama pseudoternário de composição das emulsões dividido em função dos dados de espalhamento de luz, condutividade e reologia.

4.3 – Síntese dos Resultados

As características das emulsões analisadas foram resumidas nos diagramas pseudoternários sol-cotensoativo/tensoativo–óleo. Basicamente são três as regiões de composição identificadas nos diagramas. Os dados de espalhamento de luz, condutividade e reologia delimitaram as regiões de composição que apresentaram separação de fases, regiões estáveis e região de início da transição da emulsão O/A para A/O. Na região de separação de fases há a rápida flotação do sistema seguido da coalescência das gotas. As regiões estáveis estão diretamente ligadas ao aumento da viscosidade e do ponto de escoamento do sistema, que contribuem para a maior estabilidade da emulsão. Grandes quantidades de óleo promovem a diminuição da estabilidade reológica do sistema, causando a diminuição do ponto de escoamento, devido à tendência do processo de inversão de fases.

De posse desses diagramas, relativos à estabilidade e comportamentos reológicos das emulsões, serão analisadas no próximo capítulo as propriedades microestruturais das espumas cerâmicas preparadas com emulsões localizadas em diferentes regiões do diagrama pseudoternário.

CAPÍTULO 5

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DAS ESPUMAS CERÂMICAS EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS EMULSÕES

5.1 – Introdução

As informações sobre o preparo, composição e propriedades das emulsões obtidas nos capítulos 3 e 4 são a base para o estudo das espumas apresentado neste capítulo. Nesse contexto a quantidade de cada componente da emulsão foi variada de maneira sistemática visando estabelecer os parâmetros de controle das propriedades das espumas cerâmicas, como volume de poros, tamanho e distribuição do tamanho de poros e densidade aparente. Especificamente foi avaliada a influência da quantidade de fase oleosa, de tensoativo, e da presença do cotensoativo nas características estruturais das espumas. A dependência entre a estrutura das espumas finais e as características das emulsões é correlacionada com auxílio dos diagramas pseudoternários apresentados no capítulo anterior. As composições das espumas estudadas e suas localizações no diagrama são relatadas brevemente a seguir. Os diagramas de composição e variáveis das emulsões empregadas na preparação das espumas cerâmicas são apresentados na figura 38.

O primeiro parâmetro avaliado foi o efeito da variação da proporção de óleo/sol na microestrutura das espumas. Esta variação foi feita mantendo fixa a proporção dos demais componentes, sendo considerado três diferentes casos: emulsões preparadas sem (fig. 38.i) linha (a)) e com (fig. 38.ii) linha (a)) cotensoativo com porcentagem inicial de tensoativo próxima a 1,3% em massa e razão tensoativo/sol constante; e emulsões com quantidade inicial de tensoativo de 6,8% em massa, com a presença do cotensoativo (fig. 38.ii) linha (b)). A presença das composições com 6,8% de tensoativo neste diagrama da figura 38.ii) é apenas ilustrativa, pois estas amostras apresentam uma razão cotensoativo/tensoativo diferente da razão das emulsões analisadas e da amostra

com 1,3% de tensoativo. As tabelas 10 a 12 apresentam as composições destas emulsões em função das porcentagens em massa de cada componente.

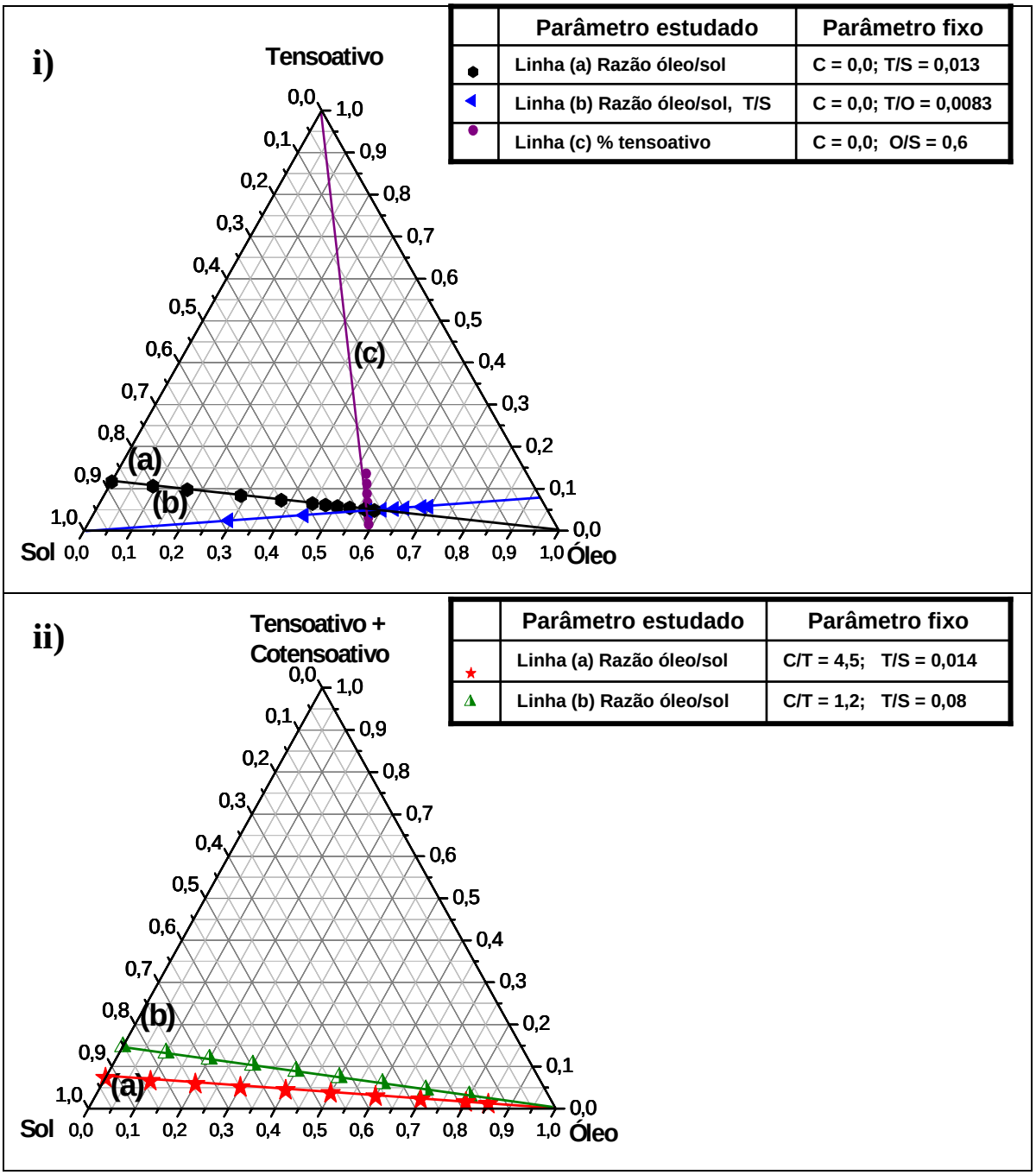


Figura 38. Diagramas com a localização dos pontos relativos às emulsões sem cotensoativo (i) e com cotensoativo (ii) usadas na preparação das espumas cerâmicas estudadas neste capítulo. Legenda: C = cotensoativo; T = tensoativo; O = óleo; S = sol.

Tabela 10. Quantidades dos componentes das emulsões usadas na preparação das espumas sem adição de cotensoativo e razão tensoativo/sol de 0,013, indicado pela linha (a) na figura 38.i).

Amostra	Sol (%)	Óleo (%)	Tensoativo (%)
1	98,69	0	1,31
2	88,64	10,19	1,17
3	80,44	18,50	1,07
4	67,88	31,22	0,90
5	58,72	40,51	0,78
6	51,73	47,58	0,69
7	48,83	50,53	0,65
8	46,23	53,15	0,61
9	43,46	55,96	0,58
10	40,24	59,22	0,53
11	38,13	61,37	0,50

Tabela 11. Quantidades dos componentes das emulsões usadas na preparação das espumas empregando quantidade inicial de tensoativo de 1,3% em massa; razão tensoativo/sol de 0,014 e cotensoativo/tensoativo de 4,5. Indicado pela linha (a) na figura 38.ii).

Amostra	Sol	Tensoativo	Óleo	Cotensoativo
1	92,72	1,31	0	5,96
2	83,45	1,18	10,00	5,37
3	74,18	1,05	20,00	4,77
4	64,90	0,92	30,00	4,17
5	55,64	0,79	40,00	3,58
6	46,36	0,66	50,00	2,98
7	37,09	0,53	60,00	2,38
8	27,82	0,39	70,00	1,79
9	18,54	0,26	80,00	1,19
10	13,91	0,20	85,00	0,89

Tabela 12. Quantidades dos componentes das emulsões usadas na preparação das espumas empregando quantidade inicial de tensoativo de 6,8% em massa; razão tensoativo/sol de 0,08 e cotensoativo/tensoativo de 1,2. Indicado pela linha (b) na figura 38.ii) de maneira ilustrativa.

Amostra	Sol	Tensoativo	Óleo	Cotensoativo
1	85,29	6,77	0	7,94
2	76,76	6,09	10,00	7,15
3	68,23	5,42	20,00	6,35
4	59,70	4,74	30,00	5,56
5	51,17	4,06	40,00	4,77
6	42,64	3,39	50,00	3,97
7	34,12	2,71	60,00	3,18
8	25,59	2,03	70,00	2,38
9	17,06	1,35	80,00	1,59

A influência da quantidade de tensoativo nas emulsões com razão óleo/sol de 0,6 na estrutura das espumas foi analisada empregando as formulações indicadas pela linha (c) da figura 38.i). A composição das emulsões é apresentada na tabela 13.

Tabela 13. Quantidades dos componentes das emulsões usadas na preparação das espumas empregando diferentes quantidades de tensoativo; razão óleo/sol de 1,5. Indicado pela linha (c) na figura 38.i).

Amostra	Porcentagem em massa da solução de tensoativo (%)	% tensoativo na emulsão final	% sol	% óleo
1	5,00	0,15	39,88	59,97
2	10,00	0,32	39,71	59,97
3	15,00	0,49	39,53	59,97
4	20,00	0,72	39,31	59,97
5	25,00	0,96	39,07	59,97
6	30,00	1,23	38,80	59,97
7	35,00	1,54	38,48	59,97

Procurando controlar o tamanho dos poros, a quantidade em massa de óleo foi aumentada juntamente com a quantidade de tensoativo, mantendo a razão tensoativo/óleo constante. A proporção em massa de tensoativo/óleo utilizada foi de 0,0083 e a razão óleo/sol foi variada segundo a linha (b) da figura 38.i), correspondendo às proporções apresentadas na tabela 14.

Tabela 14. Quantidades dos componentes das emulsões usadas na preparação das espumas empregando diferentes proporções óleo/sol, mantendo a razão tensoativo/óleo em 0,83%. Indicado pela linha (b) na figura 38.i).

Amostra	Razão óleo/sol (v/v)	% óleo	%sol	% tensoativo
1	1,0	29,89	69,86	0,25
2	2,0	46,03	53,59	0,38
3	3,5	59,88	39,63	0,49
4	4,0	63,04	36,44	0,52
5	5,0	65,74	33,72	0,54
6	6,0	68,07	31,37	0,56
7	6,5	71,90	27,51	0,59

Nos estudos efetuados para verificação da influência da quantidade de tensoativo e do aumento da quantidade de óleo e tensoativo concomitante não foi utilizado cotensoativo na preparação das emulsões.

5.2 – Resultados e Discussões

5.2.1 – Efeito da proporção de óleo nas espumas preparadas com e sem cotensoativo.

As espumas preparadas a partir das emulsões sem e com cotensoativo com 1,3% de tensoativo e as variações na proporção óleo/sol são analisadas de maneira comparativa. Estas amostras foram tratadas a 200ºC, permitindo a comparação entre os resultados. Para avaliar o efeito do tratamento térmico na estrutura porosa das espumas nas amostras preparadas com cotensoativo foram calcinadas a 500ºC.

As curvas de distribuição de tamanho de poros das espumas preparadas com e sem cotensoativo são apresentadas na figura 39. A amostra obtida sem adição de óleo e de cotensoativo não apresenta poros (fig. 39.a). A adição de 10,2% de óleo causa o aparecimento de uma família de poros centrada em ≈ 0,2μm. O volume total de poros aumenta progressivamente com o aumento da proporção de óleo, sendo notório o caráter bimodal acentuado das espumas preparadas com as emulsões com proporção de óleo entre 18 e 40,5%. Essas pequenas quantidades de óleo podem favorecer a coalescência das gotículas de óleo, podendo ser a causa principal da presença de duas famílias de poros observadas nas amostras em questão.

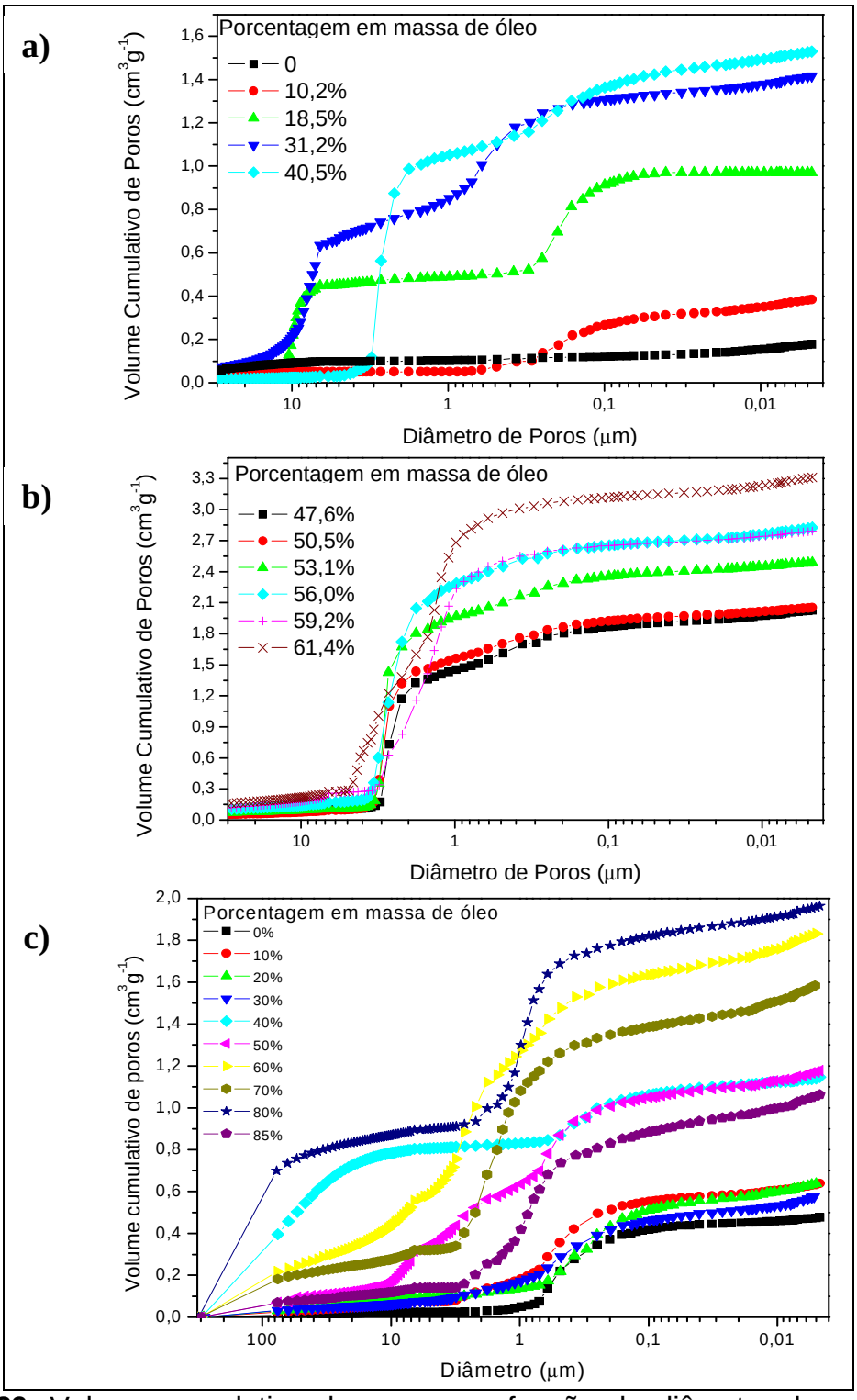


Figura 39. Volume cumulativo de poros em função do diâmetro de poros das espumas preparadas a partir das emulsões com diferentes quantidades de óleo – a) e b) sem adição de cotensoativo, e c) com cotensoativo.

As espumas com quantidade inicial de 1,3% de tensoativo e com cotensoativo apresentam alguns comportamentos diferenciados. De acordo com os dados de porosimetria (fig. 39.c) a amostra preparada sem óleo apresenta um considerável volume de poros em relação ao observado para as espumas sem adição de cotensoativo (fig. 39.a). Esse comportamento indica que o pentanol atua como fase oleosa expandindo o volume das micelas. Com o aumento da quantidade de óleo até 30% não há variações significativas no volume e no tamanho de poros. A partir desta quantidade de óleo o volume de poros aumenta atingindo um máximo em 80% de óleo. Na realidade, entre 40 e 80% de óleo as espumas apresentam uma distribuição bimodal de tamanho de poros. A família de poros de maior dimensão assume tamanhos superiores a 100μm (macro poros) nas espumas preparadas com 40 e 80%. É interessante notar que essas composições situam-se nos limites da região III dos diagramas pseudoternários construídos a partir dos valores do índice de fluxo (fig. 35) e do ponto de escoamento (fig. 36). Isto sugere que a família de macro poros tem sua origem na menor estabilidade das emulsões frente a coalescência das gotas de óleo. Esse comportamento indica também que a plasticidade da emulsão controla a intensidade da coalescência das gotas e a estabilidade da emulsão.

As amostras com cotensoativo também sofreram tratamento térmico à 500ºC. A evolução do volume de poros das espumas preparadas sem e com cotensoativo tratadas em diferentes temperaturas (200 e 500ºC) é mostrada na figura 40. Nas espumas preparadas sem cotensoativo há um aumento praticamente linear do volume de poros com o aumento da quantidade de óleo. Por outro lado, o aumento do volume de poros é menos pronunciado nas espumas preparadas com cotensoativo, ocorrem apenas para porcentagens de

óleo superior a 40%. Esse comportamento revela que a adição do pentanol como cotensoativo diminui a estabilidade da emulsão. Por outro lado não há variações significativas no volume de poros com o aumento da temperatura de tratamento de 200ºC para 500ºC. Assim sendo, a combustão do tensoativo, que é o único evento observado nesse intervalo de temperatura (fig. 22), não afeta de maneira significativa a porosidade das espumas.

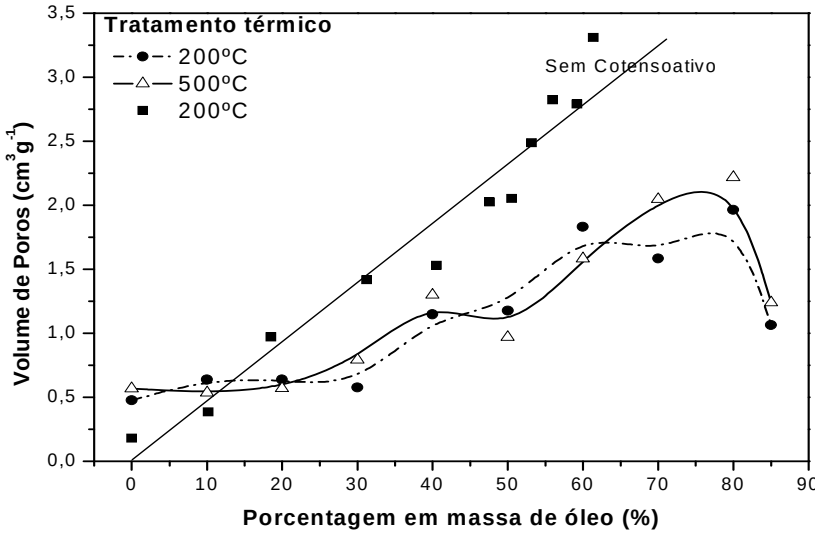


Figura 40. Evolução do volume de poros nas espumas em função da quantidade de óleo em emulsões preparadas sem e com cotensoativo, e tratadas em diferentes temperaturas.

A variação da densidade aparente das espumas com o teor de óleo nas emulsões sem e com cotensoativo pode ser observada na figura 41. Esses dados obtidos por picnometria evidenciam uma diminuição assintótica da densidade aparente das espumas com o aumento da proporção de óleo nas emulsões sem cotensoativo, atingindo o valor mínimo de 0,36g.cm^{-3}. Esses valores são consideravelmente menores que os resultados obtidos por Santos et. al. (14,15) para as espumas de zicônia, onde a menor densidade aparente foi de 0,8gcm^{-3}. Para as espumas preparadas a partir de emulsões com cotensoativo também há

a diminuição da densidade com a quantidade de óleo, porém menos acentuada em relação ao observado nas amostras sem cotensoativo.

Informações complementares sobre a estrutura porosa das espumas podem ser obtidas a partir das curvas de distribuição diferencial de tamanho de poros mostradas na figura 42. As espumas sem adição de cotensoativo apresentam uma distribuição bimodal de tamanho de poros (fig. 42.a e b). Essas distribuições são mais estreitas do que as relatadas na literatura para espumas cerâmicas preparadas por emulsificação ou por injeção de gás (42,76-77). Por outro lado, amostras preparadas com adição de cotensoativo na emulsão apresentaram distribuição de tamanho de poros mais larga (fig. 42.c).

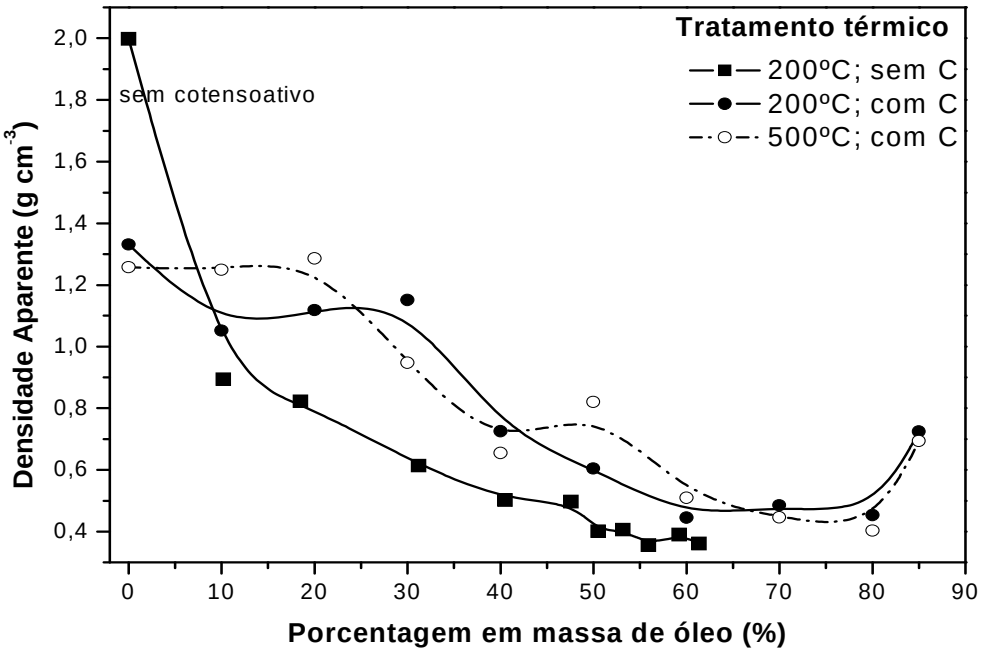


Figura 41. Evolução da densidade aparente em função da quantidade de óleo em espumas preparadas a partir de emulsões sem e com cotensoativo (C) e submetidas à diferentes temperaturas de tratamento térmico.

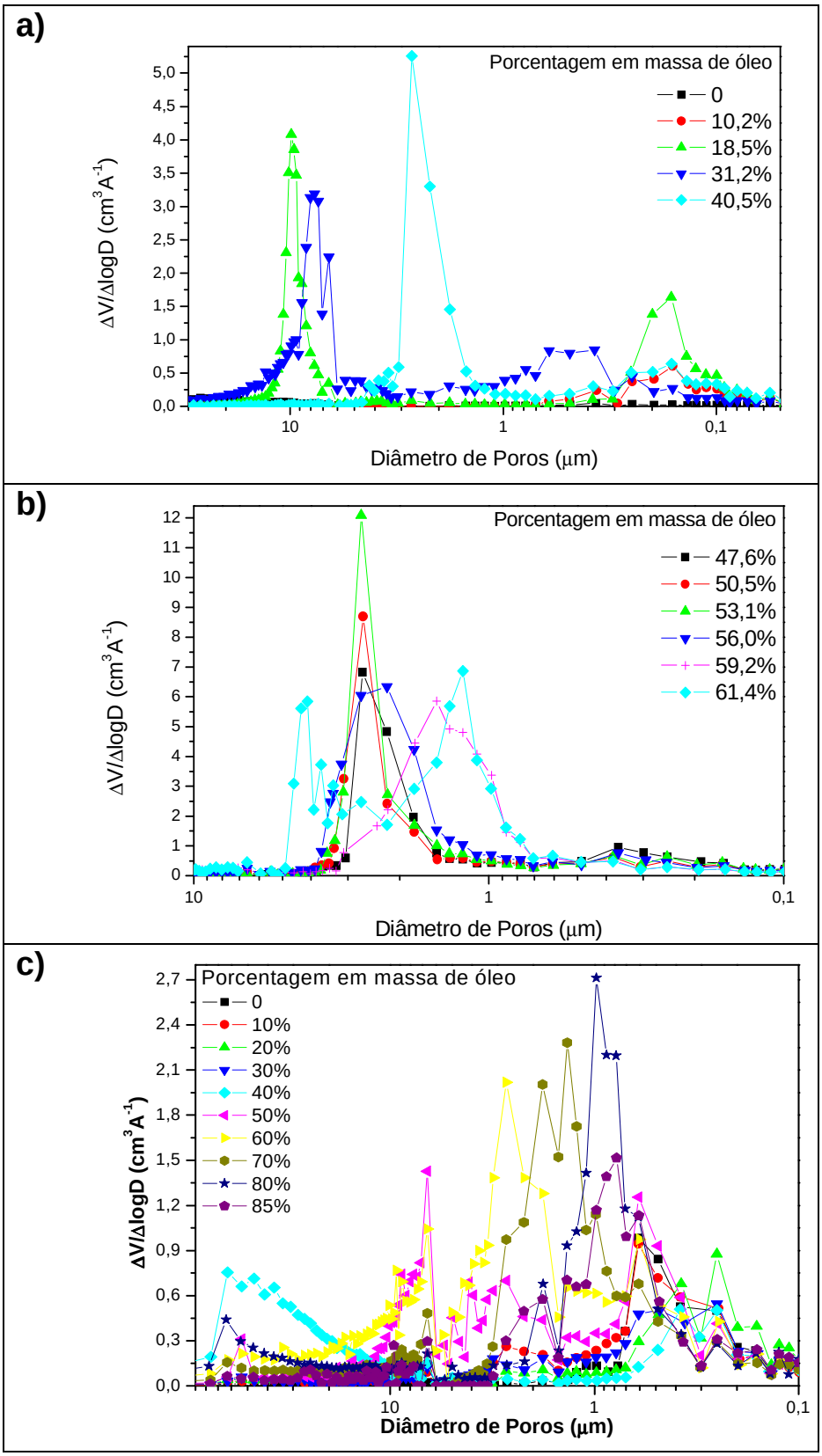


Figura 42. Distribuição diferencial de tamanho de poros das espumas preparadas a partir de emulsões com diferentes quantidades de óleo: – a) e b) sem adição e cotensoativo, c) com adição de cotensoativo.

Com auxílio das distribuições diferenciais de tamanho (fig. 42) foram determinados os valores de tamanho médio dos poros, dispersão em relação à média e do volume de cada família de poros das espumas obtidas sem adição de cotensoativo. Esses valores são apresentados na tabela 15. Além dos poros com diâmetros de ≈ 0,160μm, presentes de maneira majoritária nas espumas obtidas com pequena quantidade de óleo (10,2%) surge uma segunda família de poros maiores, cujo diâmetro médio diminui e o volume cresce com o aumento da quantidade de óleo, de 9,8μm (18,5%) a 1,5μm (59,2%). Ao contrário, a família de poros submicrométricos apresenta um crescimento do diâmetro com o aumento do teor de óleo, enquanto o volume de poros é praticamente invariável. Assim sendo, o aumento da porosidade com a quantidade de óleo deve-se ao aumento do volume ocupado pelos poros maiores (1,5 – 9,8μm). E também, o aumento do teor de óleo favorece o crescimento do número de poros. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da viscosidade da emulsão que limita a mobilidade das gotículas de óleo e dessa maneira diminui a tendência de crescimento por coalescência.

Todas as amostras preparadas com a adição de cotensoativo apresentaram uma família de poros micrométricos com diâmetro modal variando de 0,25 a 1,4μm (fig. 42). A evolução do diâmetro e do volume de poros desta família com a quantidade de óleo das amostras tratadas a 200ºC é apresentada na figura 43. A família de poros submicrométricos é a principal na maioria das amostras, ou seja preparadas com 0 – 30, 50, 70 e 85% de óleo. As amostras preparadas com emulsão sem óleo possuem uma única família de poros com 0,609μm de diâmetro, que é também observada nas amostras obtidas com 10, 30, 50 e 60% de óleo. Assim, podemos relacionar esta família à presença do

cotensoativo, e sua incorporação nas micelas (78). Com o aumento da quantidade de óleo (acima de 60%) observa-se o aumento simultâneo do tamanho e do volume de poros, indicando a incorporação de óleo DHN dentro dessas micelas contendo cotensoativo. É a partir desta composição que há o aumento do ponto de escoamento das emulsões, região III do diagrama da figura 36. Esse aumento da plasticidade do sistema deve ser o fator dominante na estabilidade das emulsões e do conseqüente aumento da porosidade das espumas cerâmicas.

Tabela 15. Informações estruturais obtidas a partir das curvas de distribuição do tamanho de poros das espumas produzidas com emulsões sem cotensoativo e diferentes proporções de óleo: a) Família de poros submicrométricos (0,16 a 0,379μm); b) Família de poros micrométricos (1,22 a 9,85μm).

a)

Proporção de óleo	Volume (cm^3)	$\overline{D}$ (μm)	$\frac{\Delta \text{Log D}}{\text{Log } \overline{D}}$
10,2	0,382	0,160	1,10
18,5	0,487	0,162	0,38
31,2	0,635	0,373	1,55
40,5	0,659	0,162	1,10
47,6	0,574	0,364	0,81
50,5	0,492	0,379	0,80
53,2	0,501	0,377	1,24
56,0	0,537	0,363	0,79

b)

Proporção de óleo	Volume (cm^3)	$\overline{D}$ (μm)	$\frac{\Delta \text{Log D}}{\text{Log } \overline{D}}$
18,5	0,484	9,855	0,13
31,2	0,782	7,678	0,31
40,5	0,758	2,684	0,49
47,6	1,452	2,677	0,47
50,5	1,561	2,664	0,33
53,2	1,987	2,702	0,33
56,0	2,287	2,212	0,75
59,2	2,792	1,501	0,61
61,4	1,380	1,222	0,42
61,4	1,932	4,119	0,16

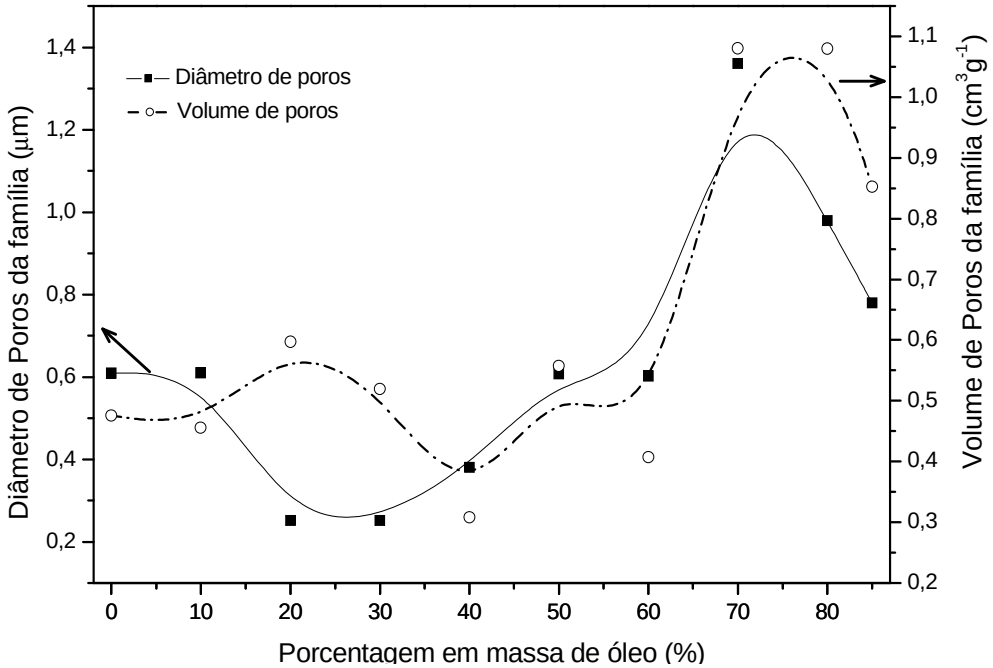


Figura 43. Evolução do diâmetro e volume de poros da família de poros submicrométricos presentes nas espumas cerâmicas preparadas a partir de emulsões com cotensoativo e diferentes quantidades de óleo.

As micrografias apresentadas na figura 44 revelam o aspecto folheado das paredes dos poros das espumas preparadas com diferentes quantidades de óleo. A estrutura da espuma é de folhas muito finas encaixadas entre si, formando alguns poros esferoidais (fig 44. c), e em sua maior parte encontram-se estruturas do tipo “castelo de cartas”. Microestruturas semelhantes foram observadas nas espumas preparadas com emulsões contendo cotensoativo.

No geral, as espumas preparadas com a adição do cotensoativo apresentaram algumas semelhanças com as características observadas das espumas preparadas sem este componente. O aumento no volume de poros e a diminuição da densidade aparente com a quantidade de óleo, por exemplo. Porém uma propriedade que ficou comprometida com a adição do cotensoativo foi a distribuição do tamanho de poros, que de acordo com a figura 42.(a) e (b)

mostrou-se bem mais larga que o observado na figura 42.(c). Menores densidades aparentes também foram obtidas nas amostras sem cotensoativo. Desta forma, como os comportamentos são semelhantes, e são obtidos resultados mais próximos ao desejado nas espumas sem a adição de cotensoativo, procuramos avaliar a seguir a possibilidade de otimização da estrutura porosa pela diminuição da proporção cotensoativo/tensoativo.

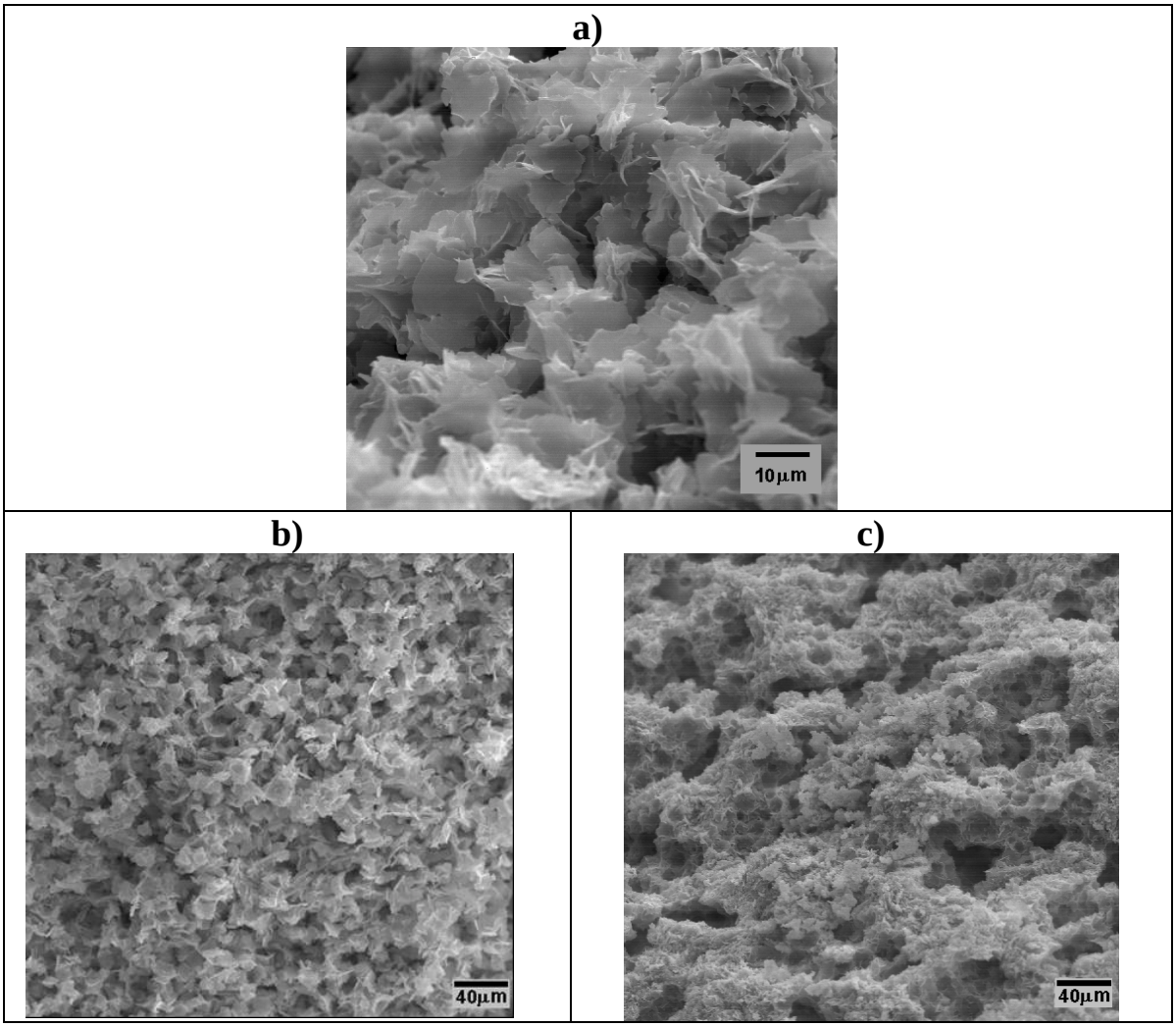


Figura 44. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de espumas preparadas com quantidades de óleo de a) 47,6%; b) 56% e c) 18,5%. Amostras sem adição de cotensoativo.

5.2.2 – Efeito da proporção de óleo nas espumas preparadas com maior proporção de tensoativo.

Os efeitos de aumentar a proporção de tensoativo para 6,8% e diminuir a proporção de cotensoativo/tensoativo para 1,2 na dependência da porosidade da espumas cerâmica com a quantidade de óleo na emulsão são analisados a seguir.

Os dados de porosimetria mostrados na figura 45 evidenciam um aumento crescente do volume de poros das espumas com a quantidade de óleo até esta alcançar 60% em massa. O volume de poros alcança um valor máximo de 1,9cm^3g^{-1} para a espuma preparada com 60% de óleo. Esse valor é semelhante ao observado nas espumas preparadas com 1,3% de tensoativo e quantidade de óleo entre 70 e 80% (fig. 40). Estes dados confirmam o papel deletério da adição de pentanol como cotensoativo, que provoca a desestabilização da emulsão devido a ocorrência de floculação e coalescência das gotículas de óleo. Uma vez mais é notória a boa correlação entre a evolução do ponto de escoamento da emulsão (fig. 34) e dependência do volume de poros com a quantidade de óleo. O volume de poros aumenta em função do aumento ponto de escoamento (fig. 34). A diminuição do ponto de escoamento coincide com a diminuição do volume de poros das espumas nas amostras com 70 e 80% de óleo (fig. 34).

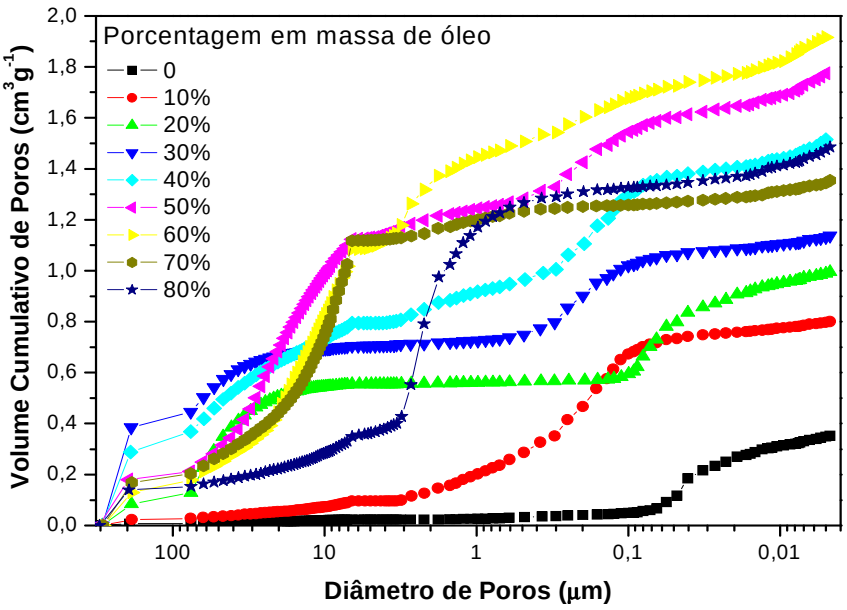


Figura 45. Volume cumulativo de poros em função do diâmetro de espumas preparadas com concentração inicial de tensoativo de 6,8% e tratamento térmico até 500ºC.

As amostras preparadas sem a adição de óleo também apresentaram um significante volume de poros, porém com menor volume que o observado com as espumas analisadas no item anterior. Isto confirma que o cotensoativo presente na emulsão determina o volume de poros da espuma cerâmica final. Comparando as amostras sem óleo, temos um volume de poros de 0,18, 0,48 e 0,35 cm^3g^{-1}, das espumas preparadas sem cotensoativo, com razões cotensoativo/tensoativo (C/T) 4,5 e 1,2 (%m/m), respectivamente. A formação de gotículas de pentanol também é confirmada pelo aumento no tamanho dos poros, de 0,0405 para 0,609μm com o aumento da razão C/T de 1,2 (6,8% tensoativo) para 4,5 (1,3% tensoativo).

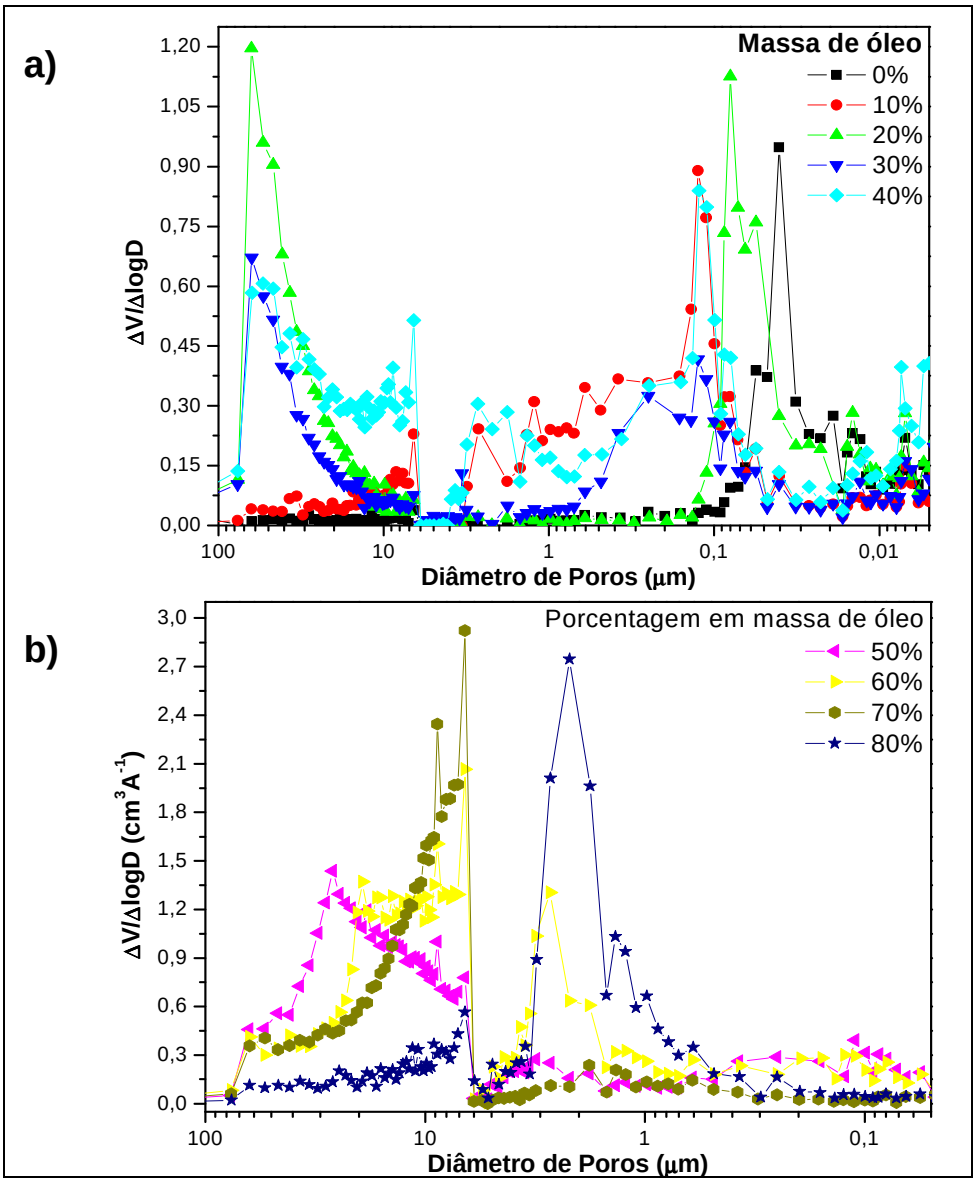


Figura 46. Distribuição do diâmetro de poros de espumas preparadas com concentração inicial de tensoativo de 6,8% com diferentes quantidades de fase oleosa; (a) de 0 a 40% e (b) de 50 a 80%. Com adição de cotensoativo.

A distribuição diferencial do tamanho de poros das espumas preparadas com quantidade inicial de tensoativo de 6,8% em diferentes proporções de óleo é apresentada na figura 46. Apesar do caráter bimodal a distribuição correspondente a cada família de poros é mais estreita em relação à observada para as amostras com 1,3% de tensoativo (fig. 42.c).

Em algumas formulações a família principal é formada pelos poros submicrométricos, enquanto em outras proporções de óleo os poros micrométricos estão em maior quantidade. Esse comportamento é ilustrado na figura 47, que mostra a dependência do diâmetro modal e do volume ocupado pela família principal de poros com a porcentagem de óleo na emulsão. Esses dados podem ser comparados com a evolução do tamanho e do volume da família de submicroporos apresentada na figura 48. A família dos submicroporos é dominante nas amostras preparadas com quantidades extremas de óleo (0, 10 e 80%). Ao contrário, para porcentagens intermediárias de óleo, as famílias de poros de dimensão micrométrica são majoritárias. Nesta região o diâmetro modal diminui enquanto o volume ocupado pela família micrométrica aumenta com a porcentagem de óleo. Essa tendência é semelhante à observada para as espumas preparadas sem cotensoativo (tabela 15). Isto ilustra uma vez mais que o aumento da plasticidade do sistema (fig. 34) dificulta o crescimento das gotas, estabilizando a emulsão e favorecendo a preparação de espumas com maior porosidade.

No caso da família de poros submicrométricos (fig. 48), pode ser constatado que com a adição de até 60% em massa de óleo o volume de poros permanece praticamente constante enquanto o tamanho modal cresce continuamente. Esse comportamento é típico do caso dos poros pequenos terem sofrido o processo de amadurecimento de Ostwald e coalescerem (48).

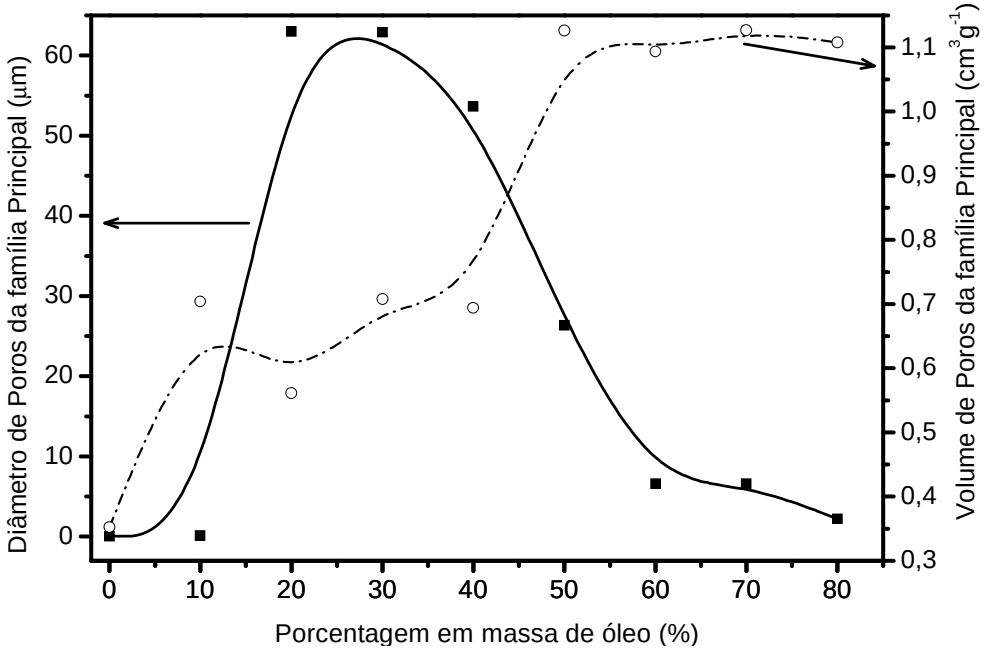


Figura 47. Evolução do diâmetro e volume de poros da família principal das amostras com 6,8% de tensoativo em função da quantidade de óleo.

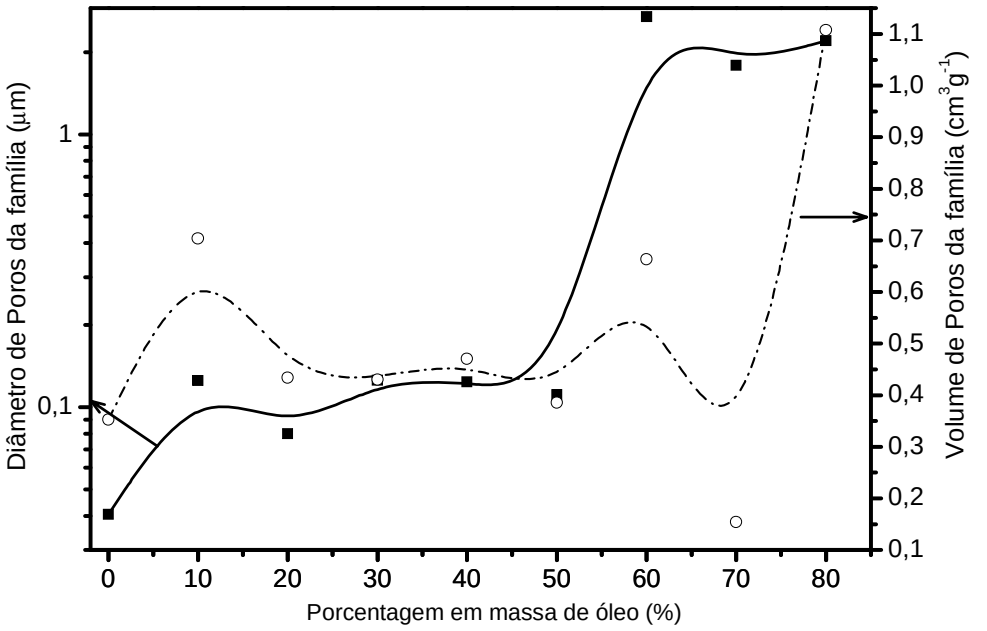


Figura 48. Evolução do diâmetro e volume de poros da família de poros submicrométricos das amostras com 6,8% de tensoativo em função da quantidade de óleo.

A evolução da densidade aparente e do volume total de poros das espumas preparadas com 6,8% de tensoativo e diferentes porcentagens de óleo são apresentadas na figura 49. Há o aumento crescente do volume de poros e a diminuição da densidade aparente até composições próximas de 60%. Este volume de poros corresponde a uma porosidade em torno de 92%, que é bem superior ao relatado para muitos processos de obtenção de espumas cerâmicas (79-81). Esta porosidade é bem próxima das porosidades obtidas nas espumas sem cotensoativo e com tratamento térmico até 200ºC, e desta forma a eliminação do tensoativo e de cloreto não causa variações significativas na porosidade do material.

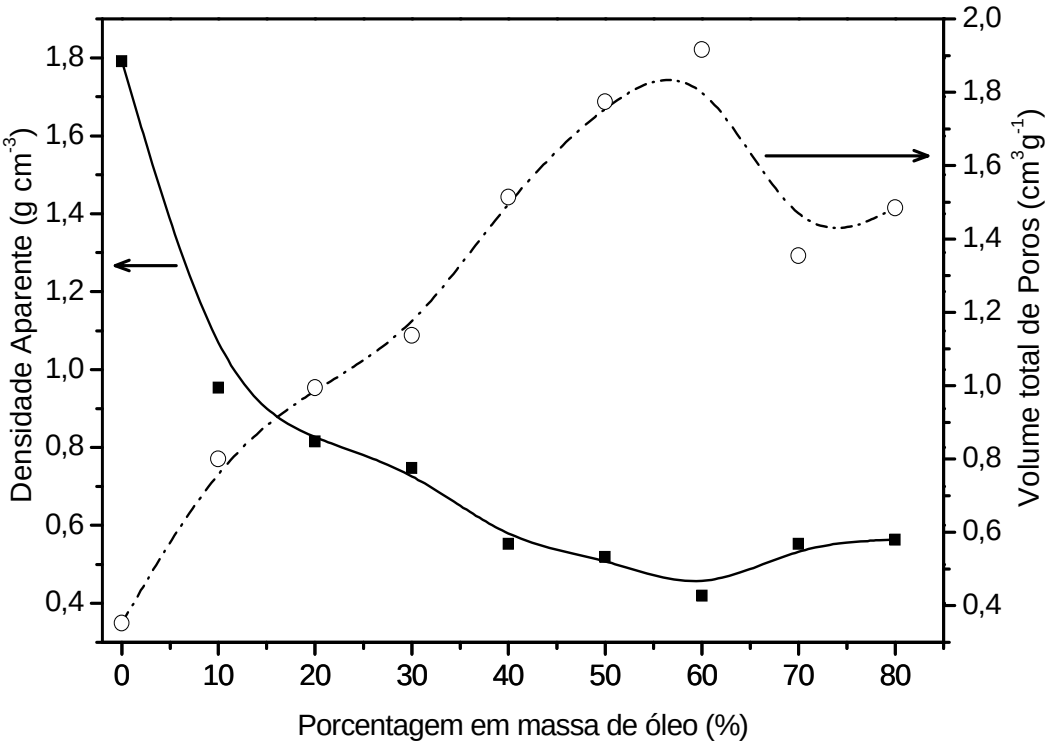


Figura 49. Densidade aparente e volume de poros de espumas preparadas com quantidade inicial de tensoativo de 6,8% e diferentes porcentagens de óleo.

5.2.3 – Influência da concentração de tensoativo na estrutura da espuma cerâmica

A quantidade de tensoativo pode influenciar na estabilidade da emulsão e na estrutura da espuma cerâmica resultante. Para analisar os efeitos da quantidade de tensoativo foi usada uma quantidade de óleo de 61,4% em massa, que segundo resultados apresentados na figura 40 permite obter espumas com o maior volume de poros ($3{,}31 cm^3 g^{-1}$). Nessas emulsões não foi adicionado cotensoativo. A localização das composições estudadas no diagrama em função do aumento da quantidade de tensoativo é mostrada pela linha c na figura 38.i).

Os resultados de porosimetria de mercúrio apresentados nas figuras 50 e 51 indicam que o volume de poros das espumas não sofre variações significativas com a concentração do tensoativo. Porém, é importante observar a presença de apenas uma família de poros nas amostras preparadas com 5, 20 e 25% de tensoativo, com diâmetro médio de poros em torno de 3μm (fig. 51.a). A distribuição do tamanho de poros também é bastante estreita para as amostras preparadas com estas concentrações de tensoativo (fig. 51.a). Uma segunda família de poros, com diâmetro superior a 5μm, é observada para outras amostras (fig 51.b). Esse comportamento errático sugere que a família de poros grandes resulta de fatores não controlados no processo de emulsificação. Como observado no estudo das emulsões (Capítulo 4), pode ocorrer a formação de bolhas de ar, que são aprisionadas pela gelatinização do sistema. Outro fato que pode ter causado esse comportamento é a presença de trincas no corpo cerâmico dessas espumas, já que a estabilidade mecânica foi muito prejudicada nas amostras com maiores quantidades de tensoativo.

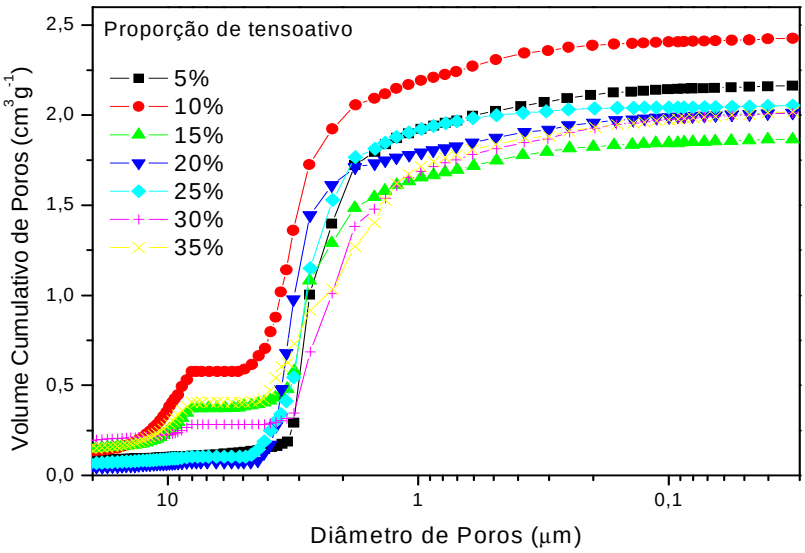


Figura 50. Volume cumulativo em função do diâmetro de poros das espumas preparadas a partir de emulsões contendo 61,4% de óleo e com diferentes proporções de tensoativo.

Observa-se na figura 52 que a densidade aparente e a porosidade das amostras são pouco afetadas pela variação da quantidade de tensoativo adicionado a emulsão. Em função da quantidade de tensoativo os valores da densidade aparente variaram de 0,45 a 0,32 $g.cm^{-3}$ e a porosidade aumenta de 88 a 92,2%. Esses resultados mostram que a eventual formação de micelas contendo somente agregados de moléculas de tensoativo não contribui de maneira significativa na porosidade e não permite modificar de maneira sistemática o diâmetro médio de poros das espumas

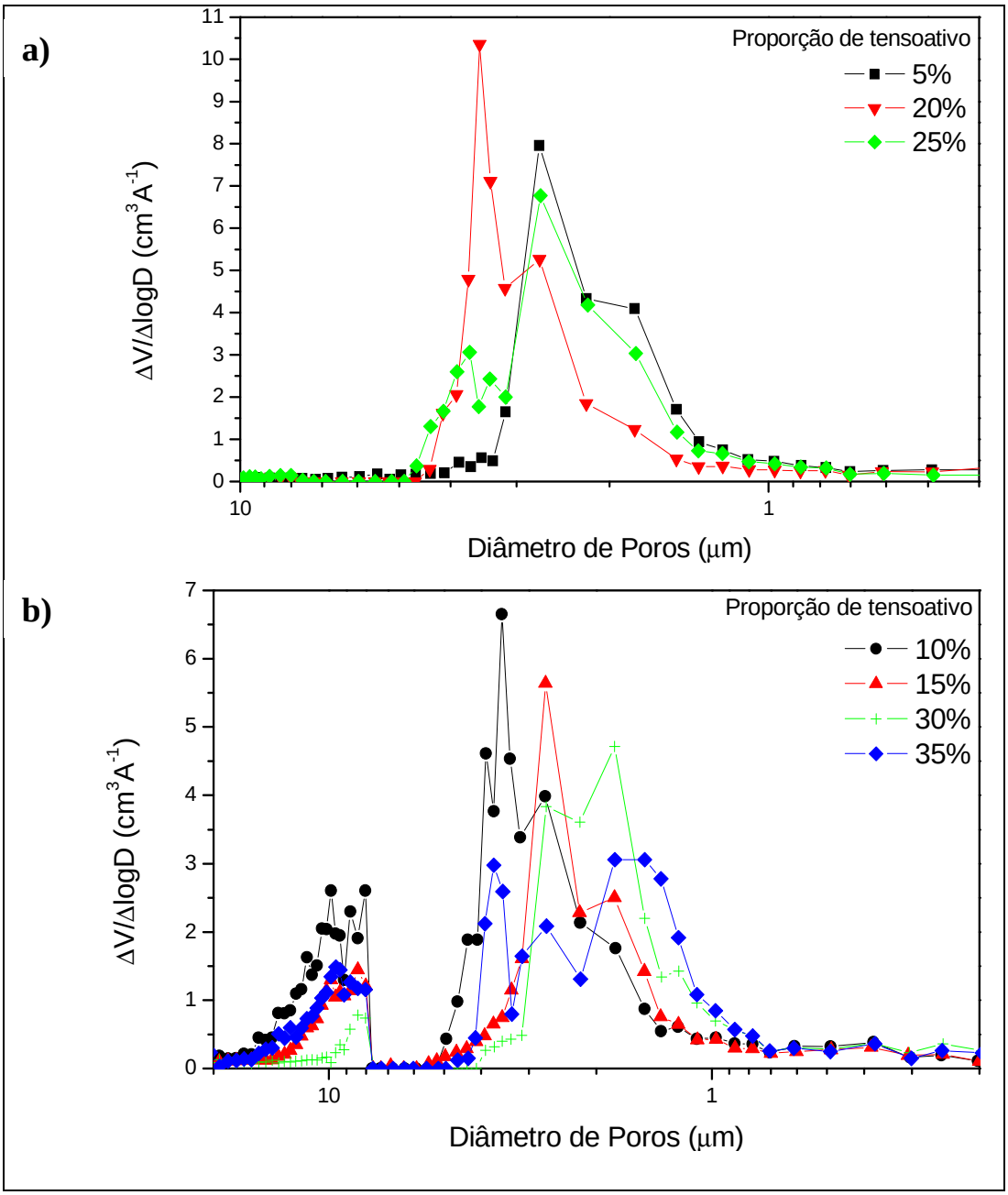


Figura 51. Distribuição diferencial do tamanho de poros das espumas obtidas a partir de emulsões com 61,4% de óleo e com diferentes proporções de tensoativo: a) 5, 20 e 25% (m/m); b) 10, 15, 30 e 35% (m/m).

.

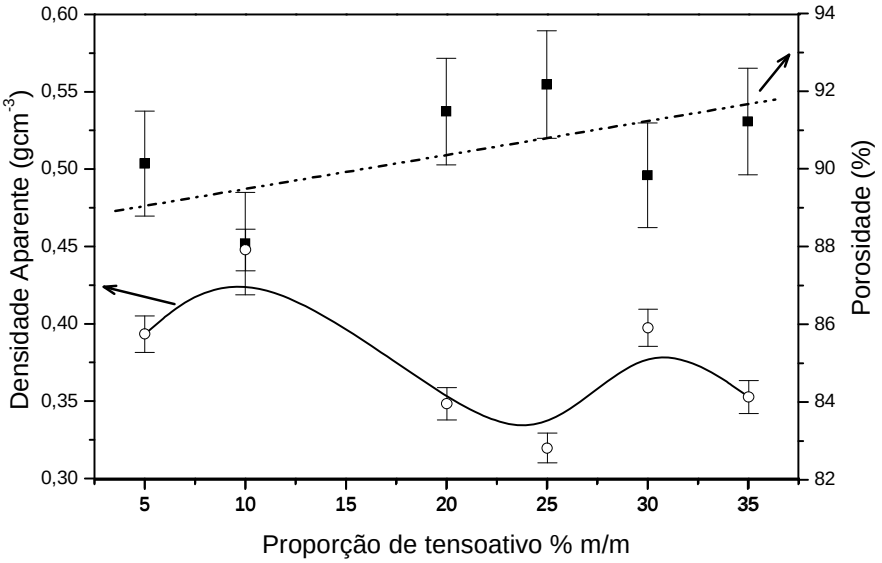


Figura 52. Variação da densidade aparente e da porosidade das espumas em função da proporção de tensoativo.

5.2.4 – Efeito do aumento concomitante da fase oleosa e do tensoativo

O efeito do aumento concomitante da quantidade de tensoativo e de óleo nas emulsões foi analisado considerando a formulação que resultam das espumas com o maior volume de poros, ou seja, proporção tensoativo/óleo de 0,0083 e quantidade de óleo de 61,4% em massa. Dessa forma, a razão tensoativo/óleo foi fixada em 0,0083, seguindo a linha (b) do diagrama apresentado na figura 38.i).

As curvas de distribuição de tamanho de poros mostrados nas figuras 53 e 54 evidenciam que espumas obtidas com razão óleo/sol acima de 2:1 v/v (acima de 46% em massa de óleo) apresentaram duas famílias distintas de poros, enquanto naquelas preparadas com razões 1:1 e 2:1 (30 e 46% de óleo respectivamente) uma terceira família com poros menores é observada (0,78µm em ambas as amostras). O tamanho médio de poros da família principal varia entre 1,5 e 3,5µm, e na família secundária o valor médio varia entre 6,6 e 8µm.

Observa-se na figura 55 uma diminuição do tamanho de poros da família principal até razão óleo/sol de 4:1, ou seja, 63% em massa de óleo, voltando a aumentar em quantidades maiores de óleo. Esses resultados apontam a possibilidade de controlar o tamanho de poros pela variação da quantidade de óleo e tensoativo.

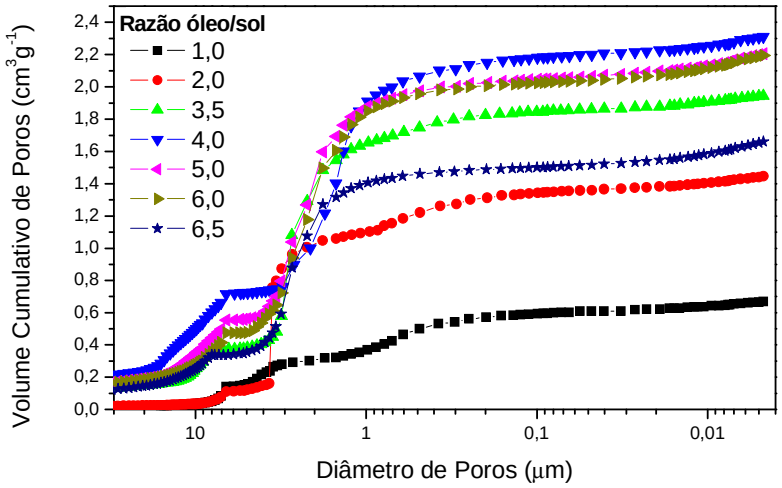


Figura 53. Distribuição cumulativa do tamanho de poros das espumas preparadas a partir de emulsões com diferentes razões óleo/sol e proporção tensoativo/óleo constante.

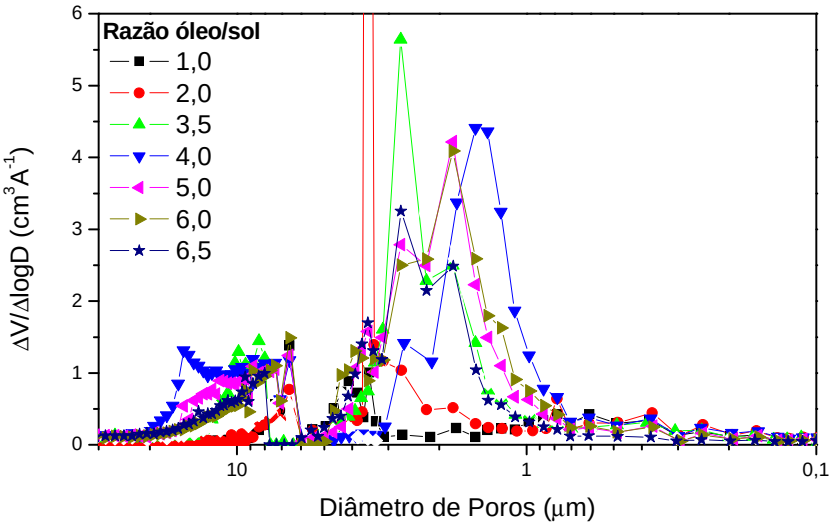


Figura 54. Distribuição diferencial do tamanho de poros das espumas preparadas a partir de emulsões com diferentes quantidades de óleo e proporção tensoativo/óleo constante.

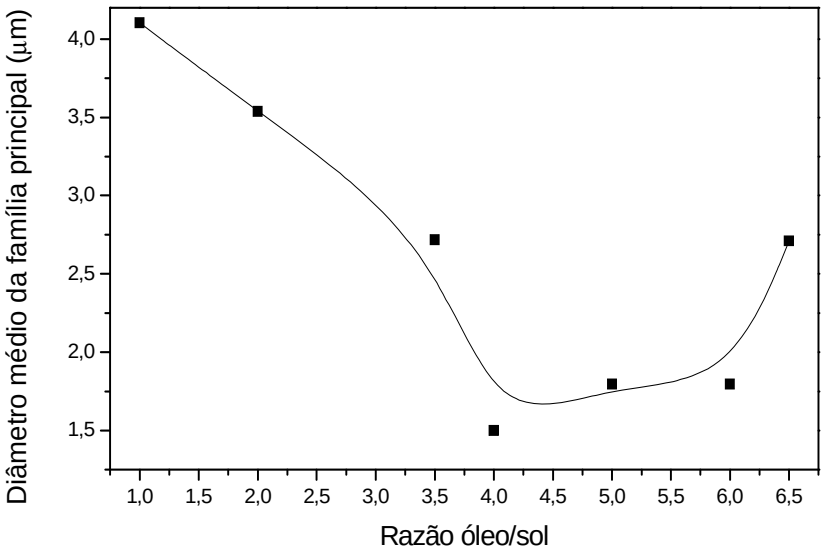


Figura 55. Diâmetro médio de poros da família principal em função da razão óleo/sol nas emulsões preparadas com proporção tensoativo/óleo constante.

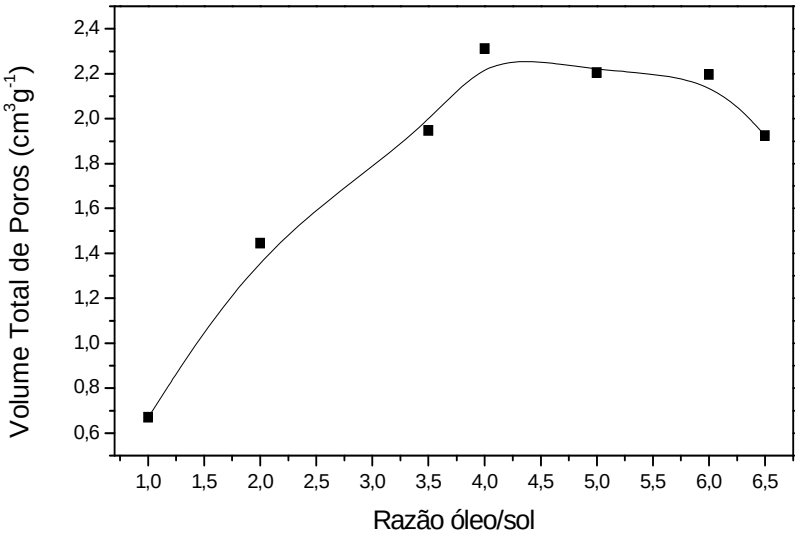


Figura 56. Volume total de poros das espumas em função da razão óleo/sol.

A figura 56 evidencia que o volume de poros das espumas aumenta com a adição de óleo até a razão óleo/sol de 4,0:1 v/v (63% de óleo) na emulsão. Esse efeito é acompanhado da diminuição do tamanho médio de poros indicando um aumento do número gotículas de óleo na emulsão. Em razões superiores (acima 65% de óleo), deve ocorrer a floculação e a coalescência das gotículas causando

o aumento no tamanho dos poros. Estas emulsões encontram-se em uma região do diagrama da figura 38 bem próxima da região onde tem início o processo de inversão de fases no estudo das emulsões devido à grande quantidade de óleo no sistema.

5.3 – Síntese dos resultados

A incorporação de cotensoativo permite obter emulsões com maior conteúdo de óleo, porém aumenta a instabilidade das composições ricas em água, favorecendo a separação de fases sol-emulsão. Esse comportamento causa o alargamento da distribuição de tamanho de poros, favorece a formação de uma segunda família de poros que pode assumir dimensões superiores a 100μm e limita a porosidade das espumas cerâmicas finais.

Variando-se a composição das emulsões é possível controlar o tamanho e o volume de poros das espumas cerâmicas. O volume de poros é controlado pela variação na quantidade de óleo na emulsão, que aumenta com quantidades crescentes de óleo até atingir um máximo. O mesmo ocorre com o tamanho médio de poros da família principal em distribuições bimodais de tamanho de poros. Distribuição monomodal de poros pode ser obtida ajustando-se a quantidade de tensoativo no sistema. Grandes quantidades tanto de tensoativo como de óleo (> 75%) diminuem a estabilidade da emulsão, comprometendo o controle da estrutura porosa das espumas.

A correlação entre o comportamento das emulsões e das características estruturais das espumas evidencia o papel fundamental da reologia do sistema água-óleo na determinação da textura porosa da espuma cerâmica final.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6 – CONCLUSÕES

O processo sol-emulsão-gel mostrou-se bastante promissor na preparação de espumas cerâmicas a base de zircônia com elevada porosidade, pequena densidade aparente e com distribuição do tamanho de poros relativamente estreita. O estudo realizado permitiu as seguintes conclusões:

- A natureza da fase oleosa na preparação da emulsão influencia de maneira significativa as propriedades do material final. Por possuir menor pressão de vapor e ponto de ebulição superior ao da água (190ºC), o óleo decahidronaftaleno mantém a estrutura de micelas preenchidas com óleo durante a evaporação da água, o que favorece a consolidação do esqueleto cerâmico e a produção de espumas com maior porosidade e menor densidade aparente em relação às preparadas com 2,2,4-trimetilpentano.

- A microestrutura das espumas produzidas pela emulsificação através do método da fricção foi mais homogênea e com menor quantidade de macroporos resultantes da formação de bolhas de ar.

- O tensoativo IGEPAL850, que possui um HLB intermediário entre os tensoativos testados, estabilizou melhor a emulsão, permitindo obter cerâmicas com estruturas porosas adequadas.

- A partir da dependência da condutividade e do comportamento reológico das emulsões com a porcentagem de óleo foi possível estabelecer parte do diagrama pseudoternário formado pelos componentes sol+cotensoativo/óleo/tensoativo. Uma região de separação de fase água-emulsão nos sistemas ricos em água pode ser identificada pela diminuição anômala da condutividade e da viscosidade

e aumento do comportamento dilatante do fluido. A extensão dessa região de separação de fase aumenta com a quantidade cotensoativo/tensoativo, podendo se estender entre 0 e 30% de óleo nos sistemas com ≈ 6% de tensoativo. Uma ampla região com a presença somente da fase emulsão foi identificada a partir de 10-30% até 70-80% em óleo. Nesta região, o aumento da proporção de óleo proporciona o aumento contínuo da viscosidade e do ponto de escoamento do fluido pseudoplástico, conferindo um aumento gradual da estabilidade do sistema frente a coagulação das gotículas de óleo. A diminuição do comportamento plástico do sistema verificado acima de 70-80% em óleo permitiu identificar um terceiro campo de composição atribuído a uma região de transição da emulsão O/A para A/O.

- O aumento da quantidade da fase oleosa (entre 0 e 63%) nas emulsões sem cotensoativo possibilita aumentar de modo aproximadamente linear na faixa estudada o volume de poros entre 0 e 3,3$cm^3\,g^{-1}$. Além disso o tamanho médio de poros pode ser variado de maneira controlada entre 10 e 1μm variando-se somente a quantidade de óleo ou em conjunto com a concentração de tensoativo em uma proporção constante.

- As espumas preparadas com emulsões contendo cotensoativo apresentaram uma família de poros submicrométricos resultante da incorporação do pentanol no interior das micelas, que é observado principalmente nas amostras sem óleo ou com pequena quantidade de óleo. Este comportamento torna-se mais pronunciado à medida que a razão cotensoativo/tensoativo aumenta (1,3% tensoativo, C/T - 4,5 m/m).

- Variando a quantidade do tensoativo IGEPAL850 foi possível determinar a formulação adequada da emulsão para produção de espumas com distribuição monomodal do tamanho de poros centrada em ≈ 3μm e baixa densidade aparente (≈ 0,35g cm^{-3}), elevada porosidade (≈ 93%) e boa estabilidade mecânica.

- A porosidade para as espuma obtidas apresentaram um valor máximo (94%) próximo de aerogéis (> 95%), produzido em condições supercríticas de secagem. Este processo utiliza uma rota relativamente fácil e estável, com produtos químicos triviais, temperaturas e pressões próximas à ambiente, permitindo obter espumas com porosidades altíssimas e densidades muito baixas. Essas condições e características demonstram a eficiência e a viabilidade do processo sol-emulsão-gel na produção de espumas cerâmicas.

REFERÊNCIAS

1 GUZMAN, I. Y. Certain principles of formation of porous ceramic structures. Properties and applications: a review. **Glass and Ceramics**, v. 60, n. 9-10, p. 280-283, 2003.

2 VAN DER WATER, L. G. A.; MASCHMEYER, T. Mesoporous membranes – a brief overview of recent developments. **Topics in Catalysis**, v. 29, n. 1-2, p. 67-77, 2004.

3 UEMURA, T.; DONG, J.; WANG, Y.; KOJIMA, H.; SAITO, T.; IEJIMA, D.; KIKUCHI, M.; TANAKA, J.; TATEISHI, T. Transplantation of cultured bone cells using combinations of scaffolds and culture techniques. **Biomaterials**, v. 24, p. 2277-2286, 2003.

4 PETERSON, A.; LOPEZ, T.; ISLAS, D. O.; GONZALEZ, R. D. Pore structures in an implantable sol-gel titania ceramic device used in controlled drug release applications: a modeling study. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5767-5771, 2007.

5 WANG, J.; MOU, C. Alumina-promoted mesoporous sulfated zirconia: a catalyst for n-butane isomerization. **Applied Catalysis A**: General, v. 286, p. 128-136, Apr. 2005.

6 BAILAR, J. C.; EMELÉUS, H. J.; NYHOLM, R. TROTMAN-DICKENSON, A. F. **Comprehensive inorganic chemistry**. Oxford: Pergamon Press, 1975. v. 3, p. 425-427.

7 ORTIZ, A. L.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, J.; GONZÁLEZ-MÉNDEZ, L. M.; CUMBRERA, F. L. Determination of the thermal stability and isothermal bulk modulus of the ZrO2 polymorphs at room temperature by molecular dynamics with a semi-empirical quantum-chemical model. **Ceramics International**, v. 33, p. 705-709, 2007.

8 BRINKER, C. J.; SCHERRER, G. W. **Sol-gel science**: the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990.

9 SAKKA, S. Reology of sols in sol-gel processing. In: AEGERTER, M. A.; JAFELICCI JUNIOR, M.; SOUZA, D. F.; ZANOTTO, G. D. (Ed.) **Sol-gel science and technology.** Singapore: World Scientific, 1989. p. 76-102.

10 CHIAVACCI, L. A.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Thermostimulated sol-gel transition in suspensions of sulfate-zirconium oxychloride. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 750-754, 1997.

11 CHIAVACCI, L. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Structural and phenomenological characterization of the thermoreversible sol-gel transition of a zirconyl aqueous precursor modified by sulfuric acid. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 986-993, Feb. 1998.

12 CHIAVACCI, L. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; BOURGAUX, C.; BRIOIS, V. Role of the surface state and structural feature in the thermoreversible sol-gel transition of a zirconyl aqueous precursor modified by sulfuric acid. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 3995-4004, June 2004.

13 SANTOS, E. P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; PROUZET, E. Zirconia needles synthesized within hexagonal swollen liquid crystals (SLC). **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 4187-4192, 2004.

14 SANTOS, E. P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Formation of zirconia foams using the thermostimulated sol-gel transition. **Journal Non-Crystalline Solids**, v. 304, p. 143-150, 2002.

15 SANTOS, E. P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Effect of aging on the stability of ceramic foams prepared by thermostimulated sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 165-169, 2003.

16 SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. cap. 4.

17 ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1989. cap. 1, 7-8.

18 WEAIRE, D.; STEFAN, H. **The physics of foams**. New York: Oxford University Press, 1999.

19 BANHART, J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 559-632, 2001.

20 BANHART, J.; BAUMEISTER, J. Deformation characteristics of metal foams. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 6, p. 1431-1440, mar. 1998.

21 McDONALD, S. A.; MUMMERY, P. M.; JOHNSON, G.; WITHERS, P. J. Characterization of the three-dimensional structure of a metallic foam during compressive deformation. Part 2. **Journal of Microscopy**, v. 223, p. 150–158, Aug. 2006.

22 PARK, S. H.; UM, Y. S.; KUM, C. H.; HUR, B. Y. Thermophysical properties of Al and Mg alloys for metal foam fabrication. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 263, p. 280-283, Apr. 2005.

23 BOOMSMA, K.; POULIKAKOS, D.; ZWICK, F. Metal foams as compact high performance heat exchangers. **Mechanics of Materials**, v. 35, p. 1161-1176, Jan. 2003.

24 LEE, J.; ZENG, C.; CAO, X.; HAN, X.; SHEN, J.; XU, G. Polymer nanocomposite foams. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 2344-2363, June 2005.

25 MOAWED, E. A.; EL-SHAHAT, M. F. Preparation, characterization and application of polyurethane foam functionalized with a-naphthol for preconcentration and determination of trace amounts of nickel and copper in cast iron and granite. **Reactive & Functional Polymers**, v. 66, p. 720-727, 2006.

26 COLOMBO, P. Ceramic foams: fabrication, properties and applications. **Key Engineering Materials**, v. 206-213, p. 1913-1918, 2002.

27 ORTEGA, F. S.; ROCHA, K. M.; ZAIAT, M.; PANDOLFELLI, V. C. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via *gelcasting* em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p.199-203. out./nov./dez. 2001.

28 RICHARDSON, J. T.; REMUE, D.; HUNG, J. K. Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer. **Applied Catalysis A**: General, v. 250, p. 319-329, Apr. 2003.

29 SARACCO, G.; RUSSO, N.; AMBROGIO, M.; BADINI, C.; SPECCHIA, V. Diesel particulate abatement via catalytic traps. **Catalysis Today**, v. 60, p. 33-41, 2000.

30 CARN, F.; STEUNOU, N.; LIVAGE, J.; COLIN, A.; BACKOV, R. Tailor-made macroporous vanadium oxide foams. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 644-649, Jan. 2005.

31 LIMA, E. C. D.; SARTORATTO, P. P. C.; AYRES, A. M.; OLIVEIRA, S. B. Aluminum/sodium pliveirahosphate-based closed cell ceramic foams. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 279, p. 60-71, 2001.

32 PAIVA, A. E. M.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Processing and thermomechanical evaluation of fibre-reinforced alumina filters. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 2641-2649, 1999.

33 SEPULVEDA, P. Gelcasting foams for porous ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 76, n. 10, p. 61-65, 1997**.**

34 JAYASINGHE, S. N.; EDIRISINGHE, M. J. A novel method of open cell ceramic foam. **Journal of Porous Materials**, v. 9, p. 265-273, Sept. 2002.

35 OLIVEIRA, F. A. C.; DIAS, S.; VAZ, M. F.; FERNANDES, J. C. Behaviour of open-cell cordierite foams under compression. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 179-186, 2006.

36 CARN, F.; COLIN, A.; ACHARD, M.; DELEUZE, H.; SAADI, Z.; BACKOV, R. Rational design of macrocellular silica scaffolds obtained by a tunable sol-gel foaming process. **Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p.140-144, Jan. 2004.

37 PENG, H. X.; FAN, Z.; EVANS, J. R. G.; BUSFIELD, J. J. C. Microstructure of ceramic foams. **Journal European Ceramic Society**, v. 20, p. 807-813, Aug. 2000.

38 COLOMBO, P.; GRIFFONI, M. Ceramic foams from a preceramic polymer and polyurethanes: preparation and morphological investigations. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 195-199, 1998.

39 COLOMBO, P.; HELLMANN, J. R. Ceramic foams from preceramic polymers. **Materials Reserch Innovations**, v. 6, p. 260-272, Nov. 2002.

40 ORTEGA, F. S.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Monomer systems for the gelcasting of foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1395-1401, Oct. 2002.

41 ORTEGA, F. S.; PAIVA, A. E. M.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via *gelcasting*. **Cerâmica**, v. 49, p.1-5, 2003.

42 CARN, F.; COLIN, A.; ACHARD, M.; DELEUZE, H.; SELLIER, E.; BIROT, M.; BACKOV, R. Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 1370-1376, Mar. 2004.

43 TOMITA, T.; KAWASAKI, S.; OKADA, K. A. Novel preparation method for foamed silica ceramics by sol-gel reaction and mechanical foaming. **Journal of Porous Materials**, v. 11, p. 107-115, Jan. 2004.

44 PORTER, M. R. **Handbook of Surfactants**. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, 1994. cap. 4, 7.

45 OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 131-138, 2004.

46 GANGULI, D.; GANGULI, M. **Inorganic particle synthesis via macro- and microemulsions**: a micrometer to nanometer landscape. New York: Kluwer Academic, 2003. p. 1-69.

47 TADROS, T. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 108-109, p. 227-258, 2004.

48 EGGER, H.; McGRATH, K. M. Aging of oil-in-water emulsions: the role of the oil. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 890-899, Mar. 2006.

49 RUIS, H. G. M.; VAN GRUIJTHUIJSEN, K.; VENEMA, P.; VAN DER LINDEN, E. Transitions in structure in oil-in-water emulsions as studied by diffusing wave spectroscopy. **Langmuir**, v. 23, p. 1007-1013, 2007.

50 SAJJADI, S. Nanoemulsion formation by phase inversion emulsification: on the nature of inversion. **Langmuir**, v. 22, p. 5597-5603, 2006.

51 MORALES, D.; GUTIÉRREZ, J. M.; GARCÍA-CELMA, M. J.; SOLANS, Y. C. A study of the relation between bicontinuous microemulsions and oi/water nano-emulsion formation. **Langmuir**, v.19, p. 7196-7200, May 2003.

52 GRIFFIN, W. C. Classification of surface active agents by HLB. **Journal of the Society of Cosmetic Chemistry**, v. 1, p. 311–326, 1949.

53 BADWAN, A. A.; CHAM, T. M.; JAMES, K. C.; PUGH, W. J. A relationship between foaming and HLB value. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 2, p. 45-51, 1980.

54 SOMASUNDARAN, P.; MEHTA, S. C.; PUROHIT, P. Silicone emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128-130, p. 103-109, 2006.

55 SHINODA, K.; FRIBERG, S. **Emulsion and solubilization**. New York: John Wiley, 1986.

56 SALAGER, J. L.; FORGIARINI, A.; MÁRQUEZ, L.; PENA, A.; PIZZINO, A.; RODRIGUEZ, M. P.; RONDON-GONZALEZ, M. Using emulsion inversion in industrial processes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 108-109, p. 259-272, 2004.

57 OVERBEEK, J. T. G.; BRUYN, P. L.; VEHOECKX, F. Microemulsions. In: TADROS, T. F. **Surfactants**. London: Academic Press, 1984. p.111-131.

58 KEGEL, W. K.; OVERBEEK, J. T. G.; LEKKERKERKER, N. W. Thermodynamics of microemulsions I. In: KUMAR, P.; MITAL, K. L. **Handbook of microemulsion science and tecnology**. New York: Marcel Dekker, 1999.

59 CHEN, S. J.; FENNELL EVANS, D.; NINHAMT, B. W. Properties and structure of three-component ionic microemulsions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 1631-1634,1984.

60 MACIERZANKA, A.; SZELAÜG, H.; MOSCHAKIS, T.; MURRAY, B. S. Phase transitions and microstructure of emulsion systems prepared with acylglycerols/zinc stearate emulsifier. **Langmuir**, v. 22, p. 2487-2497, 2006.

61 FORSTER, T.; VON RYBINSKI, W.; WADLE, A. Influence of microemulsion phases on the preparation of fine-disperse emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 58, p. 119-149, 1995.

62 WINSOR, P. A. Hidrotropy, solubilisation and related emulsification prossesses. Part I. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, p. 376-389, 1948.

63 GELBART, W. M.; BEN-SHAUL, A. **Micelles, membranes, microemulsions, and monolayers**: partially ordered systems. New York: Springer-Verlag, 1994. p.359-360.

64 CHEN, S. J.; EVANS, D. F.; NINHAM, B. W.; MITCHELL, D. J.; BLUM, F. D.; PICKUP, S. Curvature as a determinant of microstructure and microemulsions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, p. 842-847, Aug. 1986.

65 INSTRUCTION manual for model BI-9000AT digital correlator. New York: Brookhaven Instruments Corporation, 1989. cap. IV, p. 1-8.

66 PECORA, R. (Ed.) **Dinamic light scattering**: applications of photon correlation spectroscopy. New York: Plenum Press, 1985. p. 11-85.

67 WEBB, P. A. Volume and density determinations for particle technologists. **Micromeritics Instrument Corporation**, 2001. p. 1-16. Disponível em: <www.particletesting.com/docs/density_determinations.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2008.

68 WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. **The Physical Review**, v. 17, n. 3, p. 273-283, Mar. 1921.

69 LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder surface area and porosity**. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1984. p. 205-224.

70 OPERATOR'S manual-AutoPore III. Norcross: Micromeritics, 1998. p. D1-D6.

71 CHIAVACCI, L. A. **Formação, estabilidade e estrutura de sóis, géis e pós obtidos pela acidificação de soluções aquosas de oxicloreto de zircônio**. 2001. 169 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

72 SANTOS, E. P. **Fibras e cerâmicas mesoporosas de zircônia preparadas em moldes de cristal líquido expandido**. 2005. 157 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

73 AKIYAMA, E.; KASHIMOTO, A.; HOTTA, H.; KITSUKI, T. Mechanism of oil-in-water emulsification using a water-soluble amphiphilic polymer and lipophilic surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 141-148, Apr. 2006.

74 NIRAULA, B.; KING, T. C.; CHUN, T. K.; MISRAN, M. Rheology properties of glucopyranoside stabilized oil–water emulsions: effect of alkyl chain length and bulk concentration of the surfactant. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 251, p. 117–132, 2004.

75 MASON, T. G.; BIBETTE, J.; WEITZ, D. A. Yielding and flow of monodisperse emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 179, p. 439-448, 1996.

76 ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, p. 213-219, 2006.

77 CARLOS, M. O.; GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Heterocoagulação como técnica para obtenção de cerâmicas porosas. **Cerâmica**, v. 52, p. 78-84, 2005.

78 TOMŠIC, M.; BEŠTER-ROGAC, M.; JAMNIK, A.; KUNZ, W.; TOURAUD, D.; BERGMANN, A.; GLATTER, O. Ternary systems of nonionic surfactant Brij 35, water and various simple alcohols: structural investigations by small-angle X-ray scattering and dynamic light scattering. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, p. 194-211, 2006.

79 ZHANG, Y. Microstructures and mechanical properties of silicon nitride bonded silicon carbide ceramic foams. **Materials Research Bulletin**, v. 39, p. 755–761, 2004.

80 HIGASHIWADA, T.; ASAOKA, H.; HAYASHI, H.; KISHIMOTO, A. Effect of additives on the pore evolution of zirconia based ceramic foams after sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 2217-2222, 2007.

81 PEROGLIO, M.; GREMILLARD, L.; CHEVALIER, J.; CHAZEAU, L.; GAUTHIER, C.; HAMAIDE, T. Toughening of bio-ceramics scaffolds by polymer coating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 2679-2685, 2007.

APÊNDICE

CONCEITOS BÁSICOS DE REOLOGIA

1 – CONCEITOS BÁSICOS DE REOLOGIA

A reologia descreve as propriedades mecânicas dos vários materiais sob várias condições de deformação, quando eles exibem a capacidade de escoar e/ou acumular deformações reversíveis (1). A partir da relação entre a tensão aplicada sobre um corpo e a resposta deste (deformação) a este esforço, os estudos reológicos devem desvendar a estrutura do material e projetar seu comportamento em situações diferentes, muitas vezes mais complexas do que as utilizadas durante o teste. A resposta de determinado material a um esforço externo pode classificá-lo como sendo fluidos viscosos, que se deforma irreversivelmente como resultado de escoamento, e sólidos elásticos, que possuem forma bem definida e se deformados pela ação de forças externas assumem outra forma de equilíbrio, e retornam a sua forma original após a remoção da força externa. Uma outra classe de material, que apresenta tanto características viscosas como elásticas, são os fluidos viscoelásticos (1).

Sistemas coloidais apresentam comportamentos reológicos complicados, geralmente não só relativos às características das partículas individuais, mas também das interações partícula-partícula e partícula-solvente. As moléculas ou partículas isoladas podem unir-se por ligações químicas, por forças de atração de van der Waals e associar-se simplesmente por emaranhamento mecânico (2).

Os fluidos podem ser classificados em Newtonianos ou não-Newtonianos, dependendo do tipo de escoamento e de deformação que o sistema apresenta. Para descrever a lei de Newton para o escoamento consideramos o bloco hipotético de líquido da figura 57. O bloco é constituído por camadas paralelas de moléculas onde o plano inferior é fixo e o superior move-se sob a ação de uma força (F) a uma velocidade constante (v). A diferença de velocidade (dv) entre os

dois planos de líquido, separados por uma distância dx, é o gradiente de velocidade de cisalhamento ou taxa de cisalhamento,

$$\dot{\gamma} = dv / dx\ \gamma \qquad [19]$$

A força por unidade de área requerida para o escoamento é chamada de tensão de cisalhamento, τ (2). A tensão de cisalhamento foi verificada por Newton ser proporcional ao gradiente de cisalhamento, como segue:

$$\tau = \eta\ \dot{\gamma} \qquad [20]$$

onde η é a viscosidade em (Pa.s).

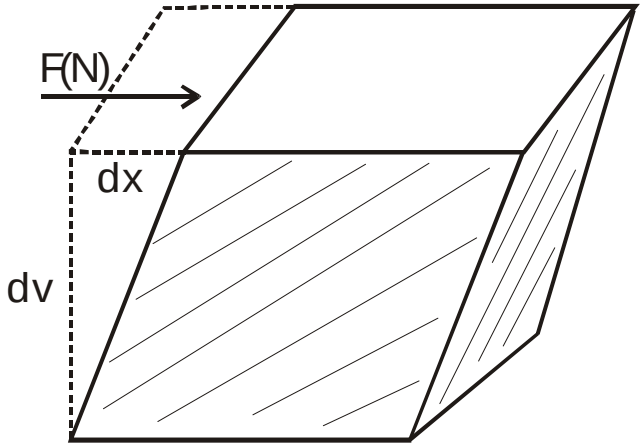


Figura 57. Representação esquemática da força de cisalhamento requerida para produzir uma velocidade de cisalhamento definida entre os planos paralelos de um bloco de material (3).

A equação 20 permite relacionar fisicamente a viscosidade como sendo a resistência ao escoamento de um sistema submetido a uma tensão mecânica. Assim, quanto maior a viscosidade de um líquido, maior a tensão de cisalhamento (τ) requerida para produzir certa taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

Para a maior parte dos líquidos puros, e para muitas soluções e dispersões, η é uma quantidade bem definida, a uma dada temperatura e

pressão. Para muitas outras soluções, dispersões líquidas ou sólidas, suspensões coloidais e emulsões, entre outros, especialmente se forem concentradas e/ou contiverem partículas assimétricas, observam-se desvios do fluxo Newtoniano. Isto ocorre principalmente devido a formação de uma estrutura através do sistema, e a orientação de partículas assimétricas provocada pelo gradiente de velocidade (2).

Os sistemas denominados **não-newtonianos** podem ser classificados como **plásticos, pseudoplásticos e dilatantes**, e não apresentam o comportamento linear previsto pela equação de Newton para o escoamento (fig. 58) (1,3-4). De acordo com o modelo de Newton a viscosidade é uma propriedade física que sofre alterações apenas mediante variação de temperatura e pressão. Porém, para a maioria dos fluidos reais a viscosidade pode depender ou do cisalhamento aplicado ou do tempo de sua aplicação. Nestes casos, a viscosidade deixa de ser um coeficiente, tornando-se uma propriedade que varia de acordo com as condições com as quais o fluido se depara, passando a ser denominada de **viscosidade aparente** (1).

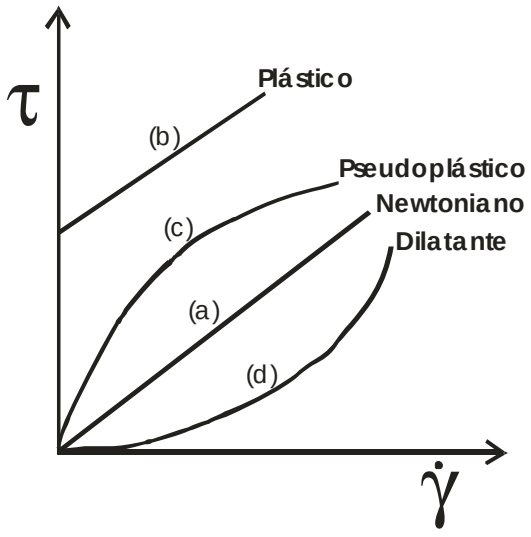


Figura 58. Representação dos reogramas típicos de fluidos Newtonianos (a), plásticos (b), pseudoplásticos (c) e dilatantes (d) (4).

Os comportamentos independentes do tempo podem ser incluídos em duas categorias: um onde o fluido é essencialmente viscoso, mas sua viscosidade aparente varia com a taxa de deformação, relacionados com a Lei da potência de Ostwald e denominado genericamente de **fenômenos da potência**, e outra em que o fluido é de alguma forma estruturado, tendo um comportamento plástico antes de escoar como um fluido viscoso, recebendo o nome de **viscoplasticidade** (1). A seguir esses sistemas serão abordados com maiores detalhes.

1.1 – Dependências na forma de leis de potência

Com base na Lei de Newton, Ostwald propôs o seguinte modelo:

$$\tau = K \dot{\gamma}^{n} \qquad [21]$$

onde n é o índice da potência e K o índice de consistência do fluido, o qual está relacionado com a viscosidade aparente (η_a) pela equação:

$$\eta_a = \tau / \dot{\gamma} \qquad [22]$$

então,

$$K = \eta_a \dot{\gamma}^{1-n} \qquad [23]$$

Desta maneira, a equação 17 reduz-se ao modelo de Newton quando n=1. Como o índice de consistência não varia nem com a tensão de cisalhamento, nem com a taxa de deformação, é o índice n que distinguirá entre os comportamentos newtoniano e da potência (1). Assim, observa-se que:

- se n<1, a relação $\eta_a = \tau / \dot{\gamma}$ será decrescente na medida em que $\dot{\gamma}$ for aumentada (curva (c) da fig. 58), caracterizando o fenômeno da pseudoplasticidade.
- Se n>1, ocorrerá o contrário (curva (d) da fig. 58), correspondente à dilatância, e desta forma, a viscosidade aparente aumenta com a taxa de deformação.

  Abordaremos estes dois comportamentos a seguir:

1.1.1 – Pseudoplasticidade

Nos fluidos que apresentam este comportamento, a viscosidade aparente cai de um valor máximo finito e constante, verificado em taxas de deformação próxima de zero, η_0, na medida em que a taxa de deformação é aumentada até estabilizar e assumir um valor novamente constante, η_∞, a partir de um valor crítico para a taxa de deformação, $\dot{\gamma}_\infty$ (1). Este comportamento pode ter diversas causas:

i) Em um sistema coloidal com agregação de partículas e em moléculas altamente solvatadas, um aumento da velocidade de cisalhamento tenderá a provocar um fracionamento dos agregados e a destruição da solvatação (1-2);

ii) Partículas assimétricas, no repouso, orientadas de forma aleatória, assumem uma orientação preferencial na direção do escoamento (1-2);

iii) Sistemas líquidos constituídos de moléculas grandes e flexíveis que passam de uma configuração aleatoriamente enrolada no repouso, para

uma orientada na direção do escoamento, assumindo uma forma quase linear (1).

A pseudoplasticidade ocorrerá com maior freqüência em suspensões, polímeros no estado fundido e em solução em faixas de cisalhamento de baixa à moderadamente alta (1).

1.1.2 – Dilatância

O termo dilatância denota o comportamento de certos sistemas que têm sua viscosidade aparente aumentada quando submetidas ao cisalhamento crescente, aumentando ou não de volume. Este comportamento é comum aos materiais com mais de uma fase, desde que uma delas seja constituída de partículas grandes e assimétricas, que dificultam o empacotamento mesmo sob elevadas taxas de deformação (1). Exemplos destes sistemas são as gomas, colas, e pastas de amido e argila.

A ocorrência deste comportamento dilatante deve-se por as partículas no repouso apresentarem um empacotamento compacto, com uma quantidade mínima de volume interpartículas, e, 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. Neste caso, o volume entre as partículas aumenta, e como a quantidade de solvente permanece constante, a resistência ao escoamento aumenta porque as partículas não estão suficientemente lubrificadas

(4). Este comportamento é o inverso do que ocorre nos sistemas pseudoplásticos, já que há um aumento na viscosidade aparente com o cisalhamento.

1.2 – Plasticidade

A plasticidade, apresentada por fluidos plásticos também conhecidos como fluidos de Bingham, é um fenômeno caracterizado pela existência de um valor residual para a tensão de cisalhamento, devido a um retículo estrutural contínuo que comunica uma certa rigidez à amostra, sendo que este valor deve ser excedido para que o material apresente um fluxo (1-2). Este comportamento é comum às composições altamente concentradas em que a interação partícula-partícula desempenha um papel importante.

Analisando alguns sistemas bifásicos com alto teor de sólidos, Bingham verificou que antes de escoar como um fluido newtoniano, estes sistemas comportavam-se como um sólido plástico (1). Propôs então um modelo matemático idealizado:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p . \dot{\gamma} \qquad [24]$$

para $\tau > \tau_0$, onde τ_0 é a tensão residual e η_p a viscosidade plástica.

O fluido de Bingham é considerado por alguns autores como plástico ideal, porém, este comportamento não é observado em sistemas poliméricos que exibem plasticidade (1). Para estes sistemas, geralmente compósitos particulados de alta concentração, o modelo mais adequado é o proposto por **Herschel e Bulkley** (1926) em que à tensão residual, τ_0, é somado o produto $\kappa(\dot{\gamma})^n$ da lei da potência em lugar de $\eta_p . \dot{\gamma}$ do modelo de Bingham, ou seja,

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \qquad [25]$$

Desta forma, como o fluido de Bingham é um fluido newtoniano com tensão residual, o de Herschel-Bulkley é um da potência que não escoa até que $\tau > \tau_0$. O comportamento binghamniano é o limite superior do comportamento pseudoplástico que se inicia após o newtoniano. Para alguns sistemas plásticos, estes dois modelos não são aplicáveis, como o caso de suspensões envolvendo óleo e pigmentos, além do sangue humano escoando sobre superfícies de vidro (1). Estes sistemas seguem o modelo de Casson (1959), de acordo com a equação [22]:

$$\tau = [\tau_0^{1/2} + (\eta_0 . \dot{\gamma})^{1/2}]^{1/2} \qquad [26]$$

Para todos os modelos apresentados, a tensão residual aumenta com o teor volumétrico de sólidos presentes no sistema. Acima de uma dada concentração o sistema não poderá mais ser considerado como um líquido e assumirá um comportamento característico dos sólidos plásticos (1).

1.3 – Tixotropia – sistemas não-newtonianos dependentes do tempo

Até agora se considerou sistemas nos quais o efeito da taxa de deformação era observado para modificações instantâneas. Abordaremos então o efeito do tempo nos sistemas, quando a estrutura aleatória dos sistemas líquidos muda de forma gradual frente a um campo de cisalhamento, apresentando algum tipo de heterogeneidade.

A heterogeneidade no escoamento é caracterizada pela presença de duas ou mais fases que interagem entre si e produzem perturbações locais nas linhas de fluxo. Dentre os fatores que causam a heterogeneidade podem ser citados: forças interfaciais, ligações de hidrogênio e outras interações moleculares. Além disto, existe a tendência de uma das partes da fase dispersa se cristalizar durante o escoamento, aumentando sua fração volumétrica à custa da fase contínua que lhe providencia volume livre e lubrificação. Com o aumento da concentração estas perturbações aumentam, podendo gerar aumento ou diminuição da viscosidade aparente do sistema, dependendo da forma como a “estrutura” interna do líquido será modificada – destruída ou ampliada. A destruição estrutural pela ação do tempo é o fenômeno conhecido por **tixotropia**, e os processos contrários recebem o nome de **não-tixotrópicos** (1).

A tixotropia é o fenômeno análogo ao da diminuição da viscosidade com o cisalhamento e à viscoplasticidade, mas agora dependente do tempo (2). Este fenômeno isotérmico e reversível é fruto de destruição gradual da “estrutura” construída pelas partículas da fase dispersa, cuja força de ligação não resiste à ação do cisalhamento imposto (1). Após a retirada do esforço externo, as ligações quebradas são reconstituídas, caracterizando o sistema como reversível. Sistemas fracamente gelificados, como sóis floculados de óxido de ferro (III), alumina e muitas argilas, que se “liquefazem” por agitação e se “solidificam” em repouso, são exemplos do comportamento tixotrópico (2).

A curva característica de sistemas tixotrópicos (fig. 59), quando se aplica e após remove-se uma velocidade de cisalhamento (valores crescentes e decrescentes de γ) possuem a forma de um laço de histerese, já que os valores de γ são deslocados quando o sistema readquire sua estrutura inicial. 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 (fig. 59). Este fenômeno é conhecido por **anti-tixotropia**, e tem como característica ser reversível com aumento na viscosidade aparente com o tempo sob taxa de deformação constante (1-2, 4).

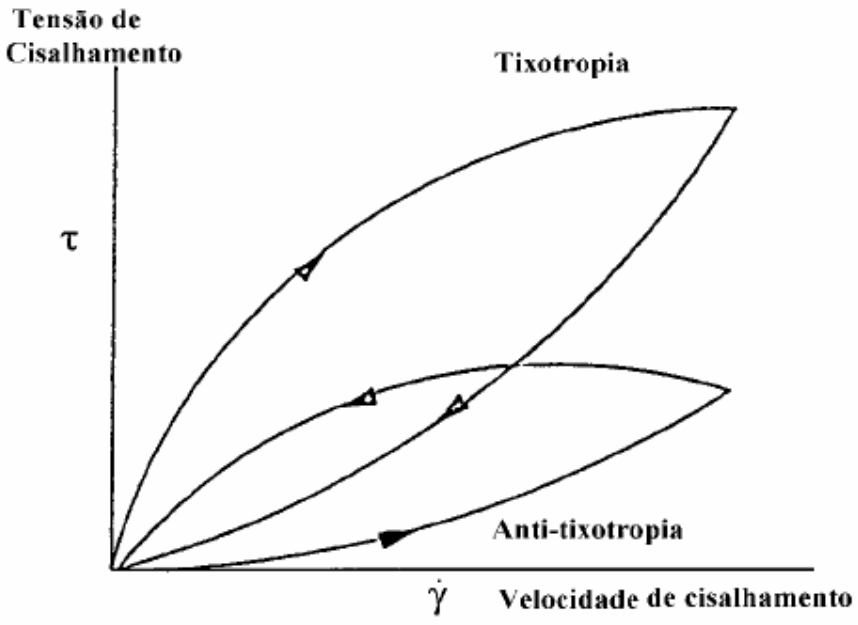


Figura 59. Reogramas típicos de materiais tixotrópicos e anti-tixotrópicos (3).

A anti-tixotropia pode ser explicada pelas teorias aplicadas à tixotropia, só que no sentido inverso. Todavia deve ser acrescentado que as partículas da fase dispersa devem possuir uma tendência à aglomeração, a qual é aumentada pela ação do cisalhamento imposto. Outro comportamento parecido com a anti-tixotropia é a **reopexia**, no qual o aumento da viscosidade com a redução da intensidade de cisalhamento ocorre em velocidades superiores às comumente esperadas para movimentos suaves, e é 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 (1-2,4).

1.4 – Determinação de propriedades reológicas

Para medir propriedades elásticas e viscosas características do material em questão e independentes da natureza do instrumento utilizado, tanto a tensão aplicada como a deformação produzida devem distribuir-se uniformemente através de toda a amostra. Os instrumentos usuais para este tipo de medida são os viscosímetros rotacionais, que envolvem métodos utilizando geometrias de cilindros concêntricos, de placa-placa e de cone-placa, onde a amostra é cisalhada entre as paredes interna e externa do porta amostras (2-3).

Em um viscosímetro rotacional de **cilindros concêntricos** (fig. 60.a) 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 (γ), empregando as relações (3):

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega \bar{R}}{(R_2 - R_1)} \qquad \tau \approx \frac{M}{2\pi \bar{R}^2} \qquad [27]$$

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

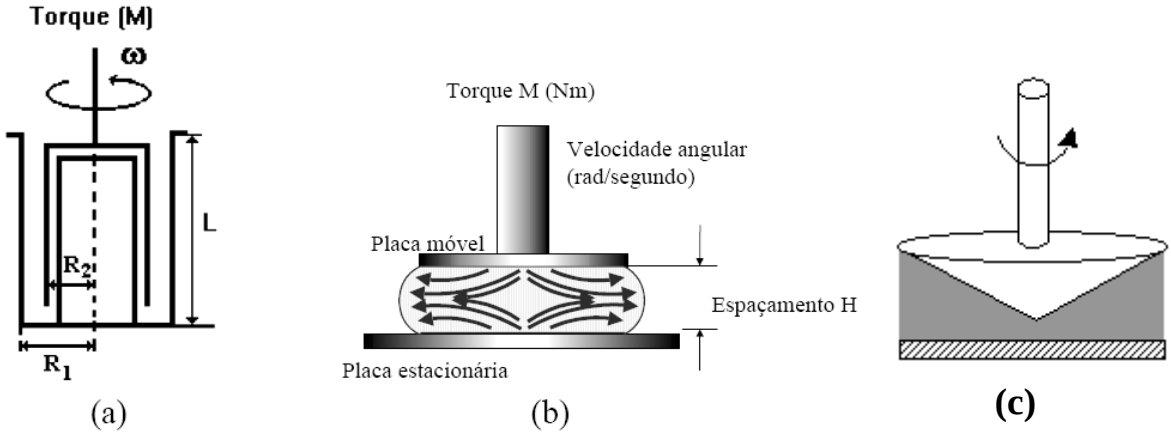


Figura 60. Representação esquemática de um viscosímetro de cilindros concêntricos (a), de placa-placa (b) e de cone-placa (4).

A geometria de cilindros concêntricos apresenta a desvantagem de 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. Esse tipo de problema é tanto maior quanto maior for a diferença entre R_1 e R_2.

A geometria de **placa-placa** é uma das mais simples, constituído de duas placas, sendo que uma gira a uma dada velocidade angular, e são intercaladas por um espaço diminuto onde o material em análise é depositado (fig. 60.b). Esta geometria foi desenvolvida especialmente para ensaios de materiais de alta viscosidade em baixas taxas de deformação (1). A vantagem desta geometria é que não ocorre grande variação na tensão de cisalhamento através da amostra devido à pequena distância entre as placas. Assim, a tensão de cisalhamento é praticamente uniforme por toda a amostra. Similar a esta geometria é a de **cone-placa** (fig. 60.c), que dá bons resultados para a maioria dos fluidos de viscosidade

média. A escolha do tamanho e do ângulo apropriado do cone otimiza os resultados, mas não é vital para o sucesso das medidas. Para amostras com baixa viscosidade, um cone com 4cm e 2º de ângulo é suficiente para fornecer dados adequados como uma primeira tentativa de obtenção de dados (4).

Referências

1 NAVARRO, R. F. **Fundamentos de reologia de polímeros**. Caxias do Sul: Ed. Universidade de Caxias do Sul, 1997. p. 9-73.

2 SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. cap. 9

3 OPERATIONS Manual for Carri-Med CSL Range of Rheometers Using Version 5.0 Software. Surrey: Carri-Med, 1993.

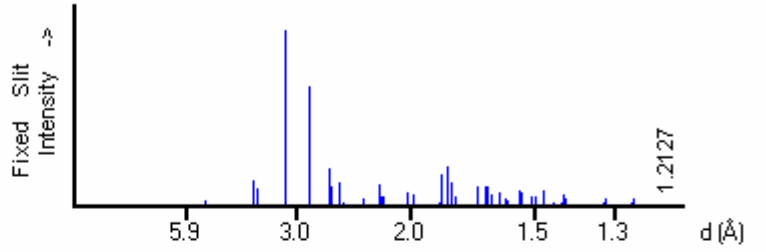
4 MARTIN, A. N.; SWARBRICK, J.; CAMARATA, A. **Physical pharmacy**. 2nd ed. Philadelphia: Lea and Feibiger, 1969.

ANEXO

Ficha ASTM-PDF nº 37-1484

37-1484 Quality: *
CAS Number: 1314-23-4
Molecular Weight: 123.22
Volume[CD]: 140.70
Dx: 5.817 Dm:
Sys: Monoclinic
Lattice: Primitive
S.G.: $P2_1/a$ (14)
Cell Parameters:
a 5.312 b 5.212 c 5.147
α β 99.218 γ
SS/FOM: F30=111(.0073, 37)
I/Icor: 2.6
Rad: CuKa1
Lambda: 1.5405981
Filter: Graph
d-sp: diffractometer
Mineral Name:
Baddeleyite, syn

Zr O2
Zirconium Oxide
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 275 (1986)



d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
5.0870	3	0	0	1	1.8187	22	0	2	2	1.4261	2	2	3	1
3.6976	14	1	1	0	1.8038	13	2	2	1	1.4200	6	0	2	3
3.6390	10	0	1	1	1.7829	5	1	2	2	1.4165	4	1	3	2
3.1647	100	1	1	1	1.6937	11	0	0	3	1.3615	1	2	3	1
2.8406	68	1	1	1	1.6772	<1	2	2	1	1.3493	<1	3	2	1
2.6226	21	2	0	0	1.6607	11	[1	2	2]	1.3398	<1	3	2	2
2.6061	11	0	2	0	1.6571	11	3	1	0	1.3253	2	2	2	3
2.5399	13	0	0	2	1.6524	9	3	1	1	1.3216	4	4	0	1
2.4994	2	2	0	1	1.6439	6	0	3	1	1.3113	1	4	0	0
2.3425	1	[2	1	0]	1.6100	7	1	1	3	1.3088	1	2	3	2
2.3340	4	1	2	0	1.5923	4	1	3	1	1.3034	<1	0	4	0
2.2845	<1	0	1	2	1.5822	3	2	2	2	1.3005	<1	3	1	2
2.2527	<1	2	1	1	1.5458	8	1	3	1	1.2862	<1	3	1	3
2.2137	12	1	1	2	1.5393	7	2	0	3	1.2699	2	0	0	4
2.1918	5	2	0	1	1.5095	5	3	1	1	1.2646	4	1	4	0
2.1805	5	1	2	1	1.4959	5	3	1	2	1.2454	1	1	1	4
2.0203	7	2	1	1	1.4776	8	1	1	3	1.2321	<1	3	3	0
1.9910	6	2	0	2	1.4520	1	3	2	0	1.2229	<1	4	0	1
1.8593	2	2	1	2	1.4485	2	2	3	0	1.2127	1	0	3	3
1.8481	18	2	2	0	1.4343	<1	0	3	2					