

JORGE DO CARMO RODRIGUES

Síntese de aluminas macro-mesoporosas pelo método sol-gel acompanhado de separação de fases

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus Araraquara, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Araraquara – 2015

JORGE DO CARMO RODRIGUES

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

Araraquara, 16 de outubro de 2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Dr. EDUARDO JOSÉ NASSAR
Universidade de Franca / UNIFRAN / Franca - SP

AGRADECIMENTOS

Agradecer em primeiro lugar a Deus por me ensinar os caminhos e me dar forças por mais uma etapa importante em minha vida, a minha família por caminhar junto e nunca deixar de acreditar nos meus objetivos, em especial minha avó Itargina Rodrigues.

Ao meu orientador Prof. Dr. Celso Valentim Santilli pela confiança, paciência, amizade e por todo conhecimento adquirido durante a realização desta dissertação de mestrado.

Ao professor Dr. Leandro Martins, e todos do grupo de pesquisa em catálise pelas longas conversas e todo conhecimento adquirido.

A todos os funcionários, professores da instituição UNESP/Araraquara e aos meus amigos e colegas de trabalho do grupo Físico-Química de materiais que contribuíram direto e indiretamente para enriquecer este trabalho, bem como meu crescimento pessoal e profissional.

A FAPESP pelo apoio financeiro oferecido (processo 2013/25575-6), permitindo minha permanência em Araraquara trabalhando em prol desta dissertação, e pelos custeios dos trabalhos de campo e participação em evento.

AGRADEÇO

LISTA DE FIGURAS

		Páginas
Figura 1-	Hierarquia estrutural em diferentes escalas tamanho presente no sistema ósseo humano, organizado em diversos níveis.	11
Figura 2-	Diferentes rotas de produção de monólitos cerâmicos com porosidade hierárquica.	12
Figura 3-	a) Gotas de óleo e micelas como direcionadores de poros. b) Porosidade hierárquica criada pela remoção das gotas de óleo e das micelas. c) Efeito da concentração de PEO na estrutura de poros.	13
Figura 4-	Esquema do arranjo tridimensional de formação de aluminas.	15
Figura 5-	Processo de crescimento e nucleação de germes na região metaestável; b) decomposição espinodal e formação de estruturas com hierarquia de poros na região instável.	18
Figura 6-	Diferentes formas de cristalização do polímero após a secagem, em forma de esferulitas a) e lamelas b).	20
Figura 7-	Ilustração do processo de formação de óxidos de alumina, com a hierarquia de poros pela presença de PEO.	21
Figura 8-	Relação entre as variadas fases de aluminas e os tratamentos térmicos.	23
Figura 9-	Reação de abertura de epóxido durante a transição sol-gel elevando o pH do meio reacional.	27
Figura 10-	Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as soluções com diferentes quantidades de PEO.	34
Figura 11-	Proporção molar de PEO em função da viscosidade das soluções reacionais e ajustadas à equação de Einstein's.	35
Figura 12-	Curvas de saxs para as amostras a) PEO 0,08 e b) PEO 0,09; c) parâmetros calculados a partir da lei de Guinier; relação do I_0 em função do $R_g(t)$ para a amostra peo 0,09.	37
Figura 13-	Evolução da turbidez para diferentes amostras durante a transição sol-gel a temperatura de 40°C.	39
Figura 14-	Transição sol-gel com distribuição homogênea (a) e de forma descontínua junto com separação de fases (b)	40
Figura 15-	Difratogramas de raios X do xerogel das amostras PEO 0,0 e PEO 0,07.	41
Figura 16-	Micrografias ópticas de estruturas de PEO formadas após a secagem: a) predominância das lamelas na amostra PEO 0,01, e esferulitas na amostra PEO 0,07 b).	42
Figura 17-	Curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas para os xerogéis preparados com diferentes quantidades	44-45

	de PEO.	
Figura 18-	Perda de massa experimental de PEO pela quantidade nominal empregada na síntese.	45
Figura 19-	Análises térmicas: a) termogravimetria comparando as amostras iniciais (PEO 0,0-0,03) em relação às finais (PEO 0,09-0,1); b) análise térmica diferencial (DTA) da amostra mais concentrada (PEO 0,1).	46
Figura 20-	Espectros XPS das amostras: PEO 0,0, PEO 0,07, PEO 0,08 e PEO 0,1.	48
Figura 21-	Difratograma de raios X das amostras de alumina calcinadas.	50
Figura 22-	Potencial zeta para alumina PEO 0,07 em suspensão coloidal.	51
Figura 23-	Efeito da quantidade de PEO na a) distribuição volumétrica cumulativa e b) diferencial de diâmetro de poros determinadas por intrusão de mercúrio	52
Figura 24-	A dependência do volume médio de poros em: a) e b). e do diâmetro médio de poros em: c) e d) pelo volume de PEO adicionado.	54
Figura 25-	Efeito da quantidade de PEO na a), b), e c) isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ e na d) primeira derivada da distribuição de mesoporos nas amostras.	55
Figura 26-	Micrografias das aluminas: a) microporos da alumina PEO 0,0 b) macro e mesoporos da alumina PEO 0,05 e c) microporos da alumina PEO 0,08.	56
Figura 27-	Distribuição diferencial de mesoporos.	58

LISTA DE TABELAS

		Páginas
Tabela 1-	O pH de ponto isoelétrico (IEP) de algumas fases da alumina.	24
Tabela 2-	Proporção molar dos reagentes empregados na síntese.	28
Tabela 3-	Relação percentual da composição e das contribuições das ligações químicas no átomo de oxigênio nas amostras a) PEO 0,0, PEO 0,07, PEO 0,08 e b) PEO 0,1.	49
Tabela 4-	Resumo das características texturais obtidas por: a = Porosimetria de mercúrio, b=adsorção-dessorção de N ₂ .	59

RESUMO

A produção de aluminas com distribuição de tamanho e volume de poros controlados pela separação de fases líquido-sólido é um assunto emergente na área de cerâmicas porosas. As aluminas foram produzidas pelo processo sol-gel acompanhado de separação de fases, usando o óxido de polietileno (PEO) como agente indutor na separação de fases e o óxido de propileno para a gelatinização, para isso foram estabelecidas condições de controle cinético e termodinâmico desses eventos, através do controle do tempo de agitação e temperatura no meio reacional. Foram otimizadas rotas de síntese através do ajuste dos parâmetros de preparação variando a concentração do agente direcionador de poros PEO durante a transição sol-gel. Esta transformação foi acompanhada *in-situ* por SAXS revelando que o crescimento de objetos fractais com dimensionalidade de 1,7, que é característico do mecanismo e agregação controlado pela difusão. A calcinação em 700°C possibilitou a produção de aluminas da fase gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) com textura porosa formada por macro e mesoporos. O uso do agente direcionador de poros PEO em proporção molar entre 0,01-0,07 mostrou-se eficiente no ajuste da macro-mesoporosidade. Entretanto quando se emprega proporções molares de PEO acima de 0,07 obtém-se apenas famílias de mesoporos com um decaimento do volume específico de poros quando a proporção molar aumenta de 0,08 para 0,1. Estas aluminas mesoporosas apresentaram maior área superficial específica (Área_{BET} máximo de $\approx 305 \text{ m}^2/\text{g}$) e uma melhor relação OH/-O-Al em comparação com as macro-mesoporosas.

Palavras chaves: Transição Sol-Gel, Morfologia, Aluminas, Porosidade Hierárquica.

ABSTRACT

The production of alumina with volume and size distribution of pores controlled by phase separation induced by the addition of the polymer polyethylene oxide (PEO) during synthesis is an emerging issue in the area of functional ceramics. The aluminas were produced by the sol-gel process followed by phase separation, and the PEO as inducing agent phase separation and propylene oxide to gelation. Conditions for kinetic and thermodynamic control over these events were kept by controlling the stirring time and temperature in the reaction medium. Synthesis routes have been optimized by adjusting the preparation parameters varying the concentration of pores directing agent (PEO) during sol-gel process. This transformation was accompanied by in-situ SAXS and the results reveal the growth typical of fractal objects starting from a diluted solution, whose dimensionality in the Porod region was 1,7, characteristic of aggregation controlled by diffusion and the distances between the growing particles is around 2,95 nm. Gamma alumina (γ -Al₂O₃) with diversified porous texture and macro-mesopores was obtained with thermal treatment up to 700 ° C, being supported by several techniques. The macro-mesoporosity can be adjusted by PEO driver pores agent in a molar ratio from 0,01 to 0,07. Molar ratios of PEO above 0,07 produces only mesopores, decreasing the cumulative volume of this pores when the molar ratio increases from 0,08 to 0,1. These mesoporous aluminas had higher specific surface area (BET Area \approx 305 m² / g) and better ratio OH/O-Al compared to the macro-mesoporous.

Key words: Sol-Gel Transition, Morphology, Alumina, Hierarchical porosity.

SUMÁRIO

1 MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS.....	8
CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA.....	10
1 REVISÃO DA LITERATURA.....	11
1.1 Hierarquia de poros em materiais.....	11
1.2 Síntese de materiais cerâmicos via sol-gel.....	14
1.3 Integração do processo sol-gel com a separação de fases.....	15
1.3.1 Agentes indutores da decomposição espinodal.....	19
1.4 Envelhecimento secagem e calcinação.....	22
1.5 Aluminas.....	23
CAPÍTULO 2:.....	25
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
2.1 Materiais e Métodos.....	26
2.1.1 Cloreto de Alumínio e Demais Reagentes.....	26
2.1.2 Agente Indutor de Separação de Fases – PEO.....	26
2.1.3 Agente Indutor da Gelatinização – PO.....	26
2.1.4 Preparação dos Géis de Alumina.....	27
2.1.5 Xerogéis e Cerâmicas.....	28
2.2 Caracterização.....	29
CAPÍTULO 3:.....	32
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
3.1 Introdução.....	33
3.2 Da solução ao gel.....	33
3.2.1 Efeito da quantidade de PEO nas propriedades reológicas da solução.....	33
3.2.2 A transformação sol-gel.....	35

3.3 Os xerogéis	40
3.4 As espumas cerâmicas de alumina	47
3.4.1 Textura porosa das cerâmicas	51
3.4.3 Conclusões parciais da textura	59
CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES.....	61
4. CONCLUSÕES.....	62
Referências.....	64

1 MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS

A utilização de cerâmicas com porosidade controlada está ganhando mais espaço a cada dia com o desenvolvimento de novas rotas de síntese, Neste contexto se destacam as espumas cerâmicas e materiais com estrutura hierárquica de poros. Materiais com porosidade hierárquica possuem poros menores compreendidos nas paredes dos maiores de forma organizada e interconectada que possuem propriedades de transporte e de superfície interessantes para inúmeras aplicações¹⁻⁵.

Óxidos de alumínio podem ser produzidos na forma de pós ou monólitos, e para este trabalho de mestrado foi produzido em forma de espumas monolíticas. Esses óxidos são bastante empregados na catálise heterogênea, devido às características ácidas¹. As aluminas podem ser empregadas em processos catalíticos tanto como suportes para determinado metal de interesse, ou como fonte de sítios ácidos na catálise heterogênea¹. Em adsorção as aluminas podem ser empregadas na remoção de corantes com grupamentos aniônicos ou catiônicos em efluentes através das possíveis ligações dos grupos cromóforos com as hidroxilas de superfície do material⁴. Já na cromatografia líquida de alta performance (HPLC) podem ser empregadas como recheios em colunas de separação².

O grande desafio na síntese das aluminas é produzir sólidos com porosidade, área superficial e textura controlada, sem perder as características desejáveis dos sítios catalíticos⁶. A síntese dessas aluminas com estrutura hierárquica de poros vem sendo efetuada por diversos métodos de preparação, que variam de acordo com as aplicações⁷.

A fabricação de espumas cerâmicas baseado em moldes pré-formados é a rota mais tradicional de produção que envolve várias etapas, tornando-se bastante

dispendioso que tende a ser substituídos por outros métodos mais simples. Os métodos baseados no processo sol-gel estão ganhando bastante ênfase na produção de cerâmicas porosas devido à facilidade em obter em apenas um passo, matérias com características texturais controladas como: distribuição de volume, área superficial específica e diâmetro de poros⁸.

Este trabalho tem como objetivo a produção de aluminas pelo método sol-gel conjugado com a separação de fases do tipo decomposição espinodal^{9; 10}. Foi empregado um polímero (óxido de polietileno (PEO)) indutor da separação de fases, agindo como um direcionador de macro e mesoporos, à medida que ocorre a agregação das espécies metálicas através das reações de hidrólise e policondensação induzidas pela variação do pH. Neste processo estruturas tridimensionais de óxido de alumínio que aprisionaram a fase líquida vão se formando produzindo canais preenchidos pelo polímero (PEO) que dão origem aos poros do material após a calcinação. Isso possibilita a obtenção de aluminas com estrutura hierárquica de poros. O estudo deve estabelecer as condições de síntese para obtenção das aluminas com porosidade hierárquica e correlacionar as quantidades do polímero (PEO) indutor da separação de fases com as características texturais das amostras calcinadas.

O objetivo geral deste trabalho foi preparar aluminas com porosidade hierárquica pelo método sol-gel acompanhado de separação de fases. Foi avaliada a viabilidade do empregando do PEO como agente direcionador da separação de fases e controle da porosidade e ao mesmo tempo promover a transformação sol-gel pelo aumento do pH causado pelo sequestro de H^+ pelo óxido de Propileno (PO).

CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA

1 REVISÃO DA LITERATURA

Foi elaborada uma revisão de literatura que embasaram a realização do trabalho.

1.1 Hierarquia de poros em materiais

Os diversos materiais e organismos naturais se organizam em diferentes níveis estruturais hierárquicos^{11; 12}. Os exemplos vão desde sistemas biológicos como o tecido ósseo humano, esquematizado na Figura 1, até materiais naturais ou sintéticos como óxidos metálicos que apresentam formas estratificadas de cristalização e mineralização¹³. A organização hierárquica em diferentes escala de tamanho pode atingir diversos níveis como demonstrado na Figura 1, com estruturação que vai desde o osteon até o colágeno. Roderic Lakes¹¹ demonstrou que o aumento dos níveis hierárquicos presente, no sistema ósseo humano está diretamente relacionado com a absorção da tensão exposta.

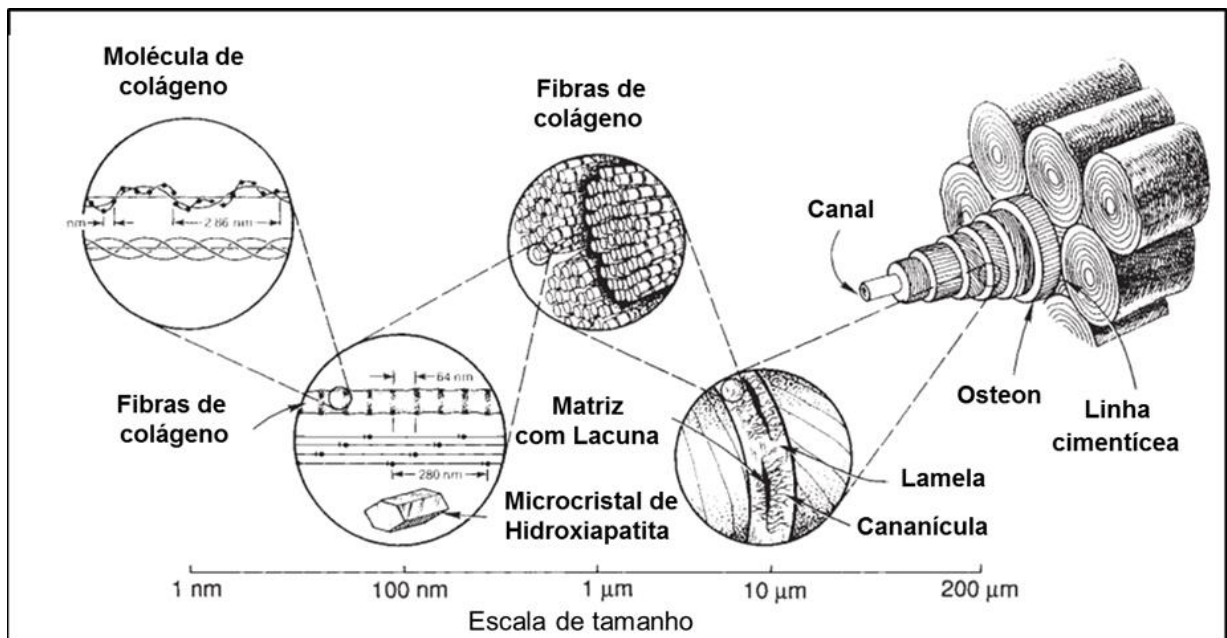


Figura 1- Hierarquia estrutural em diferentes escalas de tamanho presente no sistema ósseo humano, organizado em diversos níveis (modificado)¹¹.

Guardadas as devidas proporções de tamanho e funções específicas, estruturas hierárquicas ocorrem em diversos materiais sintéticos como em cerâmicas

porosas, apresentando formas peculiares de mineralização e uma gama de rotas de preparação pode ser empregadas na síntese destes materiais. Exemplos de rotas de produção de monólitos com hierarquia porosa controlada são apresentados na Figura 2.

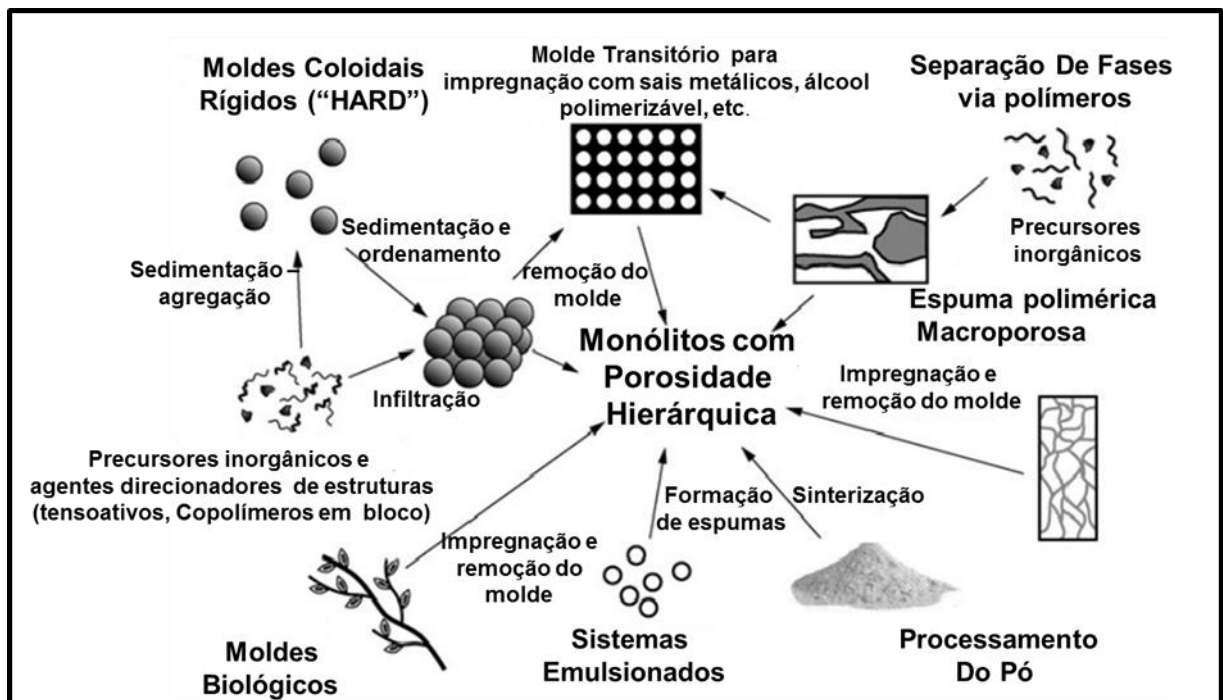


Figura 2- Diferentes rotas de produção de monólitos cerâmicos com porosidade hierárquica(modificado).¹⁴

Os materiais porosos são classificados pela IUPAC¹⁵ de acordo com a faixa de tamanho em macroporosos ($d > 50$ nm), mesoporosos ($2 < d < 50$ nm) e microporosos (< 2 nm). Todas essas famílias de poros podem compor níveis estruturais diferentes de um único material, resultando em uma organização hierárquica. Óxidos metálicos podem ser produzidos por diversas técnicas, mostradas na Figura 2, e as interconexões entre os poros de diferentes famílias define uma hierarquia estrutural, que pode ser interessante para diversas aplicações^{1; 2; 4}.

Passos e colaboradores⁶ utilizaram a transição sol-gel associada com agentes porogênicos constituídos por emulsões (gotas do óleo decahidronaftaleno (DNH)) e micelas para a produção de materiais hierarquicamente estruturados como mostra a ilustração da Figura 3 (a) e (b). Nakanishi e colaboradores¹⁰ utilizaram polímeros anfífilicos como o óxido de polietileno (PEO) e solução aquosa de água e etanol como indutores de poros. Eles mostraram que a variação da concentração do agente porogênico PEO possibilita o controle da estrutura porosa pelo engrossamento dos canais da fase rica em PEO¹⁶, conforme ilustra o esquema da Figura 3 (c).

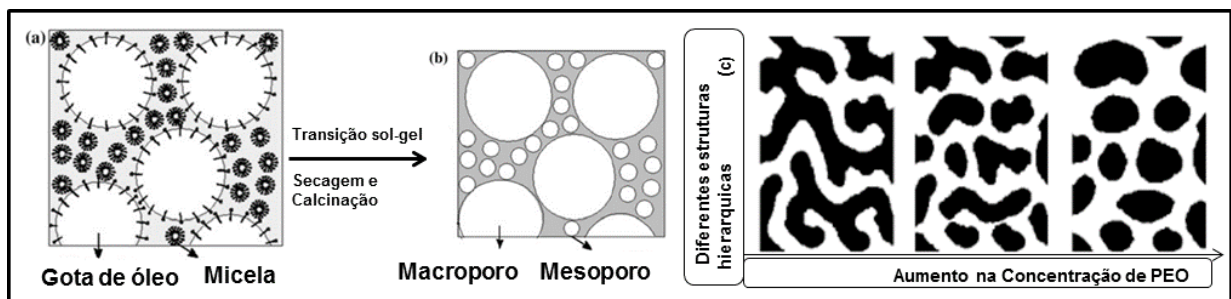


Figura 3- a) Gotas de óleo e micelas como direcionadores de poros; b) Porosidade hierárquica criada pela remoção das gotas de óleo e das micelas;⁹ c) Efeito da concentração de PEO na estrutura de poros.¹⁶

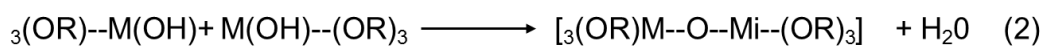
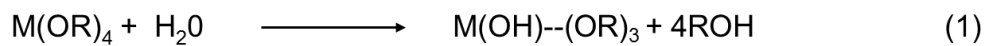
As técnicas de produção de materiais cerâmicos porosos com distribuição hierárquica diversificaram-se muito nos últimos anos visando aumentar a capacidade de modificar as propriedades funcionais como resistência mecânica e térmica, densidade e etc, associada aos diferentes níveis hierárquicos¹⁷. Por exemplo, a macroporosidade pode assegurar o transporte facilitado de substâncias líquidas, enquanto a mesoporosidade pode permitir um ganho em área superficial específica, conferindo reatividade química específica para determinadas aplicações^{1; 17}.

A porosidade hierárquica dos materiais cerâmicos produzidos nesta dissertação foi criada a partir da separação de fases induzida por polímeros que

devem funcionar como agentes direcionadores de poros após a transição sol-gel do sistema bifásico líquido-líquido em decomposição espinodal. Aspectos relacionados à transição sol-gel e a separação de fase espinodal são tratados a seguir.

1.2 Síntese de materiais cerâmicos via sol-gel

Cerâmicas e vidros podem ser sintetizados a partir de diversos compostos metálicos pela metodologia sol-gel, sendo os alcóxidos metálicos os reagentes mais usados na preparação de espumas cerâmicas e corpos monolíticos^{10; 16; 18; 19}. Entretanto a maioria dos alcóxidos de metais de transição são muito sensíveis à umidade e reagem vigorosamente com a água¹⁰. As reações de hidrólise (Equação 1) são exotérmicas e ocorrem espontaneamente, dificultando o controle cinético da etapa de formação do óxido metálico que se inicia por reações de condensação (Equação 2)⁹.



Sais inorgânicos podem ser bons precursores para a síntese sol-gel em determinadas condições²⁰. O cloreto de alumínio é um sal promissor na síntese desses materiais⁹, pois sua hidrólise permite a obtenção do hidróxido de alumínio e com uma subsequente modificação do pH do meio pode-se promover a condensação das espécies hidrolisadas, dando origem ao oxi-hidroxi-alumínio. Com a agregação das espécies polinucleares de oxi-hidróxido pode ocorrer à transição sol-gel²¹ e a formação de óxidos de alumínio. Em algumas situações esta transição

pode ser integrada com agentes de controle estrutural como é o caso dos direcionadores de poros baseados em processos de separação de fases.

O processo sol-gel envolve o crescimento de cadeias poliméricas inorgânicas a partir de reações de hidrólise e policondensação que pode resultar em uma rede formada por ligações $M-O-M^{22}$, como ilustra a Figura 4 para o caso da alumina.

O sol é definido como a dispersão de partículas com dimensões nanométricas a micrométricas em solução²³ e a agregação dessas partículas pode levar a formação de redes tridimensionais contínuas aumentando a viscosidade do sistema que evolui até formar um gel. No caso específico da síntese da alumina, o sol que se forma em primeira instância é composto por hidróxido de alumínio e transforma-se em gel com o decorrer das reações de hidrólise e condensação devido ao surgimento das espécies oxi-hidroxi-alumínio. A agregação e interconexão⁸ das cadeias dará origem à estruturas tridimensionais cada vez mais complexas de acordo com a Figura 4.

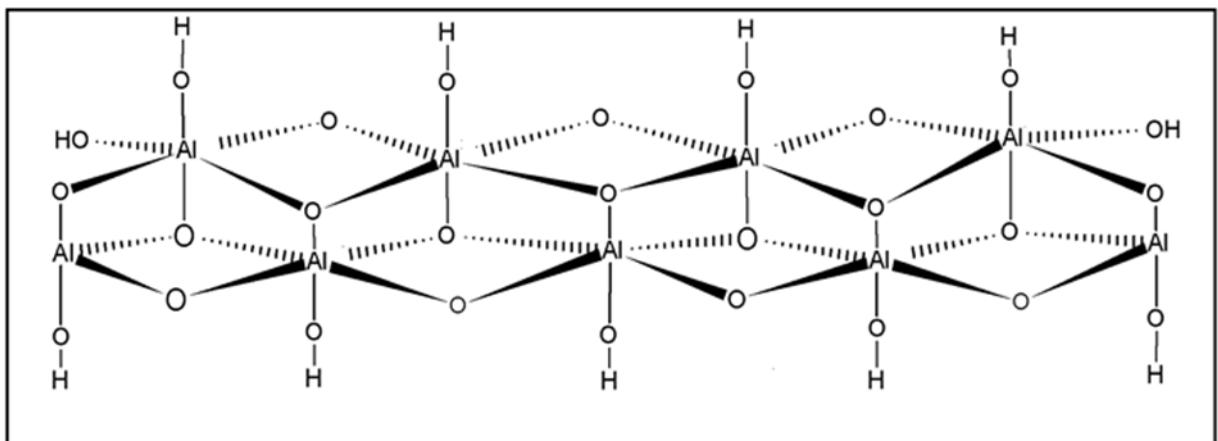


Figura 4– Esquema do arranjo tridimensional de formação de aluminas

1.3 Integração do processo sol-gel com a separação de fases

Diferentes agentes direcionadores da estrutura porosa podem ser utilizados para obtenção de materiais cerâmicos pelo processo sol-gel. A metodologia

empregada por Martins e colaboradores para produção de aluminas⁷ é baseada no uso de micelas e emulsões. A síntese de materiais hierarquicamente estruturados foi possível pela conjugação do processo sol-gel e a escolha adequada dos direcionadores⁸. Entretanto neste método são necessários diferentes direcionadores para cada família de poros e o controle da estrutura dá-se pela variação da quantidade de tensoativos e de fase apolar⁶.

Um método promissor para a fabricação de materiais porosos com estrutura hierárquica de poros é a integração da transição sol-gel com o processo de separação de fases líquido-sólido. Nesta rota a transição sol-gel ocorre juntamente com a separação de fases do tipo decomposição espinodal, ou seja, espontaneamente formam-se duas fases, a fase gel e a fase fluida rica em solvente. Após a gelificação do sistema, a fase fluida pode ser removida, criando poros com tamanho que vão desde nanométricos até micrométricos⁸.

A metodologia de preparação de materiais cerâmicos pelo processo sol-gel acompanhado de separação de fases foi utilizada para produção de sílica por Nakanishi e colaboradores^{10; 24}. Na decomposição espinodal as estruturas formam-se espontaneamente devido ao surgimento em ondas de composição, criando interfaces difusas e indefinidas entre as fases. Devido ao caráter difuso da interfase, o aumento da energia livre de superfície é baixa o suficiente para que o processo ocorra espontaneamente.

O menor excesso de energia interfacial se deve ao caráter difuso da superfície criado pelas “ondas de composição”^{10; 24}. Com o decorrer do tempo essas ondas de composição tendem a um “engrossamento”¹⁶, causando o desaparecimento do comportamento senoidal. Desta forma a menor contribuição da energia na superfície durante a separação espinodal está relacionada com os efeitos

da composição da solução e da temperatura que o sistema se encontra. Para o equilíbrio de fases líquido-líquido entre o PEO e solução etanólica, a temperatura crítica superior esta em torno de 25 °C⁹.

A separação de fases do tipo decomposição espinodal aliada ao processo sol-gel leva ao aparecimento de regiões ricas em solvente e outras rica em oligômeros oxi-hidroxi-metálicos (gel)²⁵. Na maioria dos casos um agente indutor de separação de fases é adicionado ao sistema, podendo ser utilizados não-solventes, polímeros solúveis em água (como óxido de polietileno (PEO)) e agentes tensoativos formadores de micelas⁶.

A síntese bem sucedida de materiais cerâmicos porosos por este método depende fortemente dos parâmetros de processo e da reatividade dos alcóxidos metálicos de partida. As reações de hidrólise e policondesação podem ocorrer muito rapidamente, dificultando o controle cinético da gelatinização e da separação de fases. Para haver um processo integrativo, a separação de fases deve ocorrer de maneira concorrente com a transição sol-gel. Isto possibilita “congelar” a estrutura bifásica pelo aumento da viscosidade causada pela formação do gel e com isto interromper o progresso da separação de fases (Figura 5). Quando estas transformações ocorrem simultaneamente é possível a obtenção de materiais macro-mesoporosos⁹ com controle da distribuição de tamanho e volume de poros. A principal dificuldade deste método é a determinação das condições adequadas para que a cinética de gelatinização e separação de fases sejam integradas de maneira concorrente.

A metodologia de síntese de sílica com estrutura hierárquica de poros pelo processo sol-gel acompanhado de separação de fases foi aprimorada por Nakanishi

e colaboradores¹⁶. Sílica com porosidade controlada pode ser facilmente obtida por esta metodologia, devido à facilidade de controlar a hidrólise e a policondensação

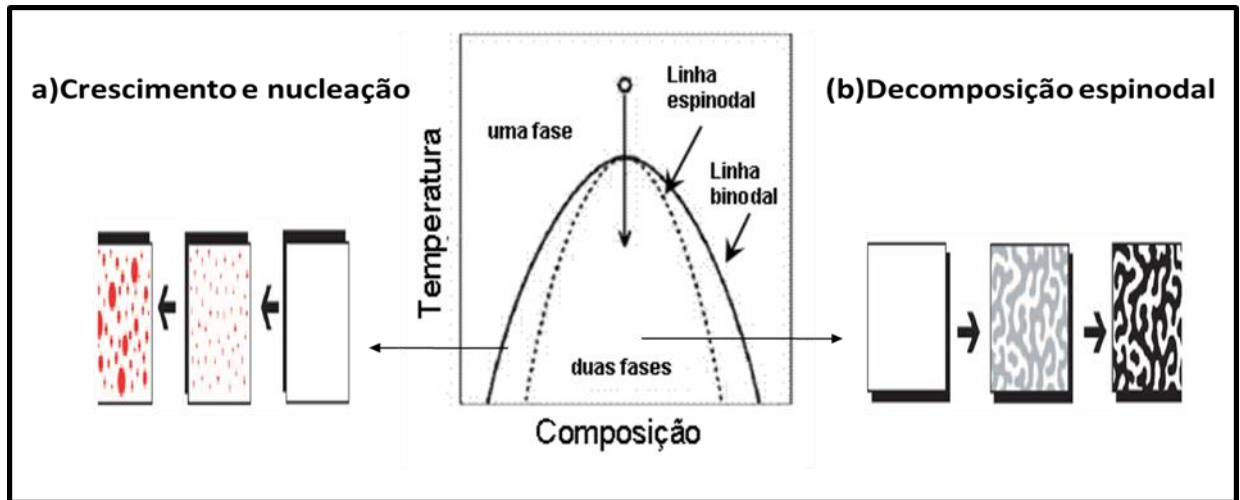


Figura 5- a) Processo de crescimento e nucleação de germes na região metaestável; b) Decomposição espinodal e formação de estruturas com hierarquia de poros na região instável (modificado)¹⁶.

dos alcóxidos de silício e assim integrar a separação de fases com a gelatinização. Por outro lado, os alcóxidos de alumínio como o tri-isopropóxido de alumínio e o tri-sec-butóxido de alumínio são altamente reativos⁹. Isso dificulta o controle das taxas de hidrólise e policondensação. O controle da cinética das reações dos alcóxidos de alumínio é o principal desafio para a produção de aluminas pela integração do processo sol-gel e a decomposição espinodal⁹.

A Figura 5 ilustra a separação de fases em um diagrama de temperatura versus composição, mostrando que diferentes estruturas podem ser formadas dependendo da região de composição. A região central da curva espinodal é altamente instável, onde as fases em separação incipiente possuem baixa energia livre de superfície. Após atingir o equilíbrio químico ocorre o engrossamento da estrutura caracterizado pelo constante aumento no período das ondas de composição¹⁶. O fenômeno de engrossamento ilustrado na Figura 5 (b) pode ser interrompido pela gelatinização do sistema. Desta maneira é possível obter

diferentes estruturas macroporosas a partir da escolha da composição de partida: do solvente, do alcóxido e dos agentes promotores de separação de fases e da galatinização¹⁶. Por outro lado, na separação de fases por crescimento por nucleação a composição situa-se entre as curvas espinodal e binodal, numa região denominada metaestável, onde as estruturas obtidas não possuem conectividade (Figura 5 (a)), e reproduzem estruturas com dimensões mínimas definidas pela barreira de energia interfacial¹⁶. Algumas condições como tempo de reação e a composição de partida aliada a temperatura devem ser obedecidas para obtenção de poros interconectados com paredes texturizadas, caso contrário os materiais obtidos terão os poros segregados ou isolados como os ilustrados na Figura 5 (a).

1.3.1 Agentes indutores da decomposição espinodal

Nakanishi e colaboradores^{9; 16} mostraram que é possível controlar a porosidade de materiais a base de sílica e alumina, a partir da utilização do polímeros de alta massa molecular (10^6 g/mol) como agentes indutores da separação de fases durante a síntese sol-gel. O óxido de polietileno (PEO) apresenta caráter anfifílico, sendo parcialmente solúvel em solução de água e etanol devido ao caráter polar do oxigênio tipo éter, e por outro lado o caráter lipofílico das cadeias carbônicas pode induzir à separação de fases líquido-líquido²⁶. Essas duas características quando aliadas mostram-se muito interessantes para induzir a decomposição espinodal.

A utilização de polímeros de grande massa molecular impõe uma dificuldade maior na solubilização em temperatura próxima a ambiente. Uma alternativa é o emprego de polímeros de baixa massa molecular como o PEO 4000 g/mol, que tem

a facilidade de se estruturar em “novelos” ao se cristalizar durante as etapas de envelhecimento e secagem. Os cristalitos podem organizar-se de diferentes formas, tais como esferulitas (Figura 6 (a)) ou lamelas (Figura 6 (b))^{27; 28; 29}. Dessa maneira, além da porosidade associada à decomposição espinodal a cristalização do polímero também pode ter papel importante na formação de poros após a secagem e calcinação do xerogel. Polímeros como PEO e PPO (óxido de polipropileno) podem ser utilizados também em forma de co-polímeros em bloco (PPO_x-PEO_y-PPO_x), e neste, tanto o solvente como a razão de blocos PPO/PEO influenciam na decomposição espinodal³⁰.

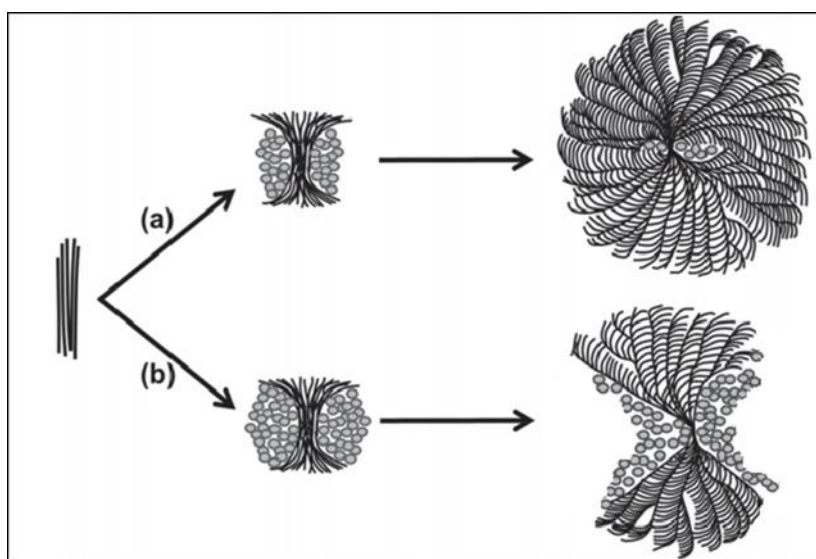


Figura 6- Diferentes formas de cristalização do polímero após a secagem, em forma de a) esferulitas e b) lamelas (modificado)²⁹.

Os polímeros de alta massa molecular em geral formam “novelos” em solução aquosa, podendo por um lado acelerar a separação de fases devido à repulsão entre as cadeias carbônicas do polímero e as moléculas de água, mas por outro lado, pode-se definir interfaces difusas devido às interações do oxigênio do tipo éter do polímero com as moléculas de água⁹. O esquema da Figura 7 ilustra como as regiões ricas em polímeros conjugam-se com estruturas de oxi-hidróxido de

alumínio. A interface entre essas estruturas assume configurações diversificadas com o decorrer da policondensação da espécie metálica, formando uma rede tridimensional de óxido de alumínio através da agregação¹¹. O posterior envelhecimento, secagem e calcinação do xerogel (gel seco) leva à eliminação do solvente e do polímero, possibilitando a obtenção de estruturas com macro e mesoporos interconectados, Figura 7 (d).

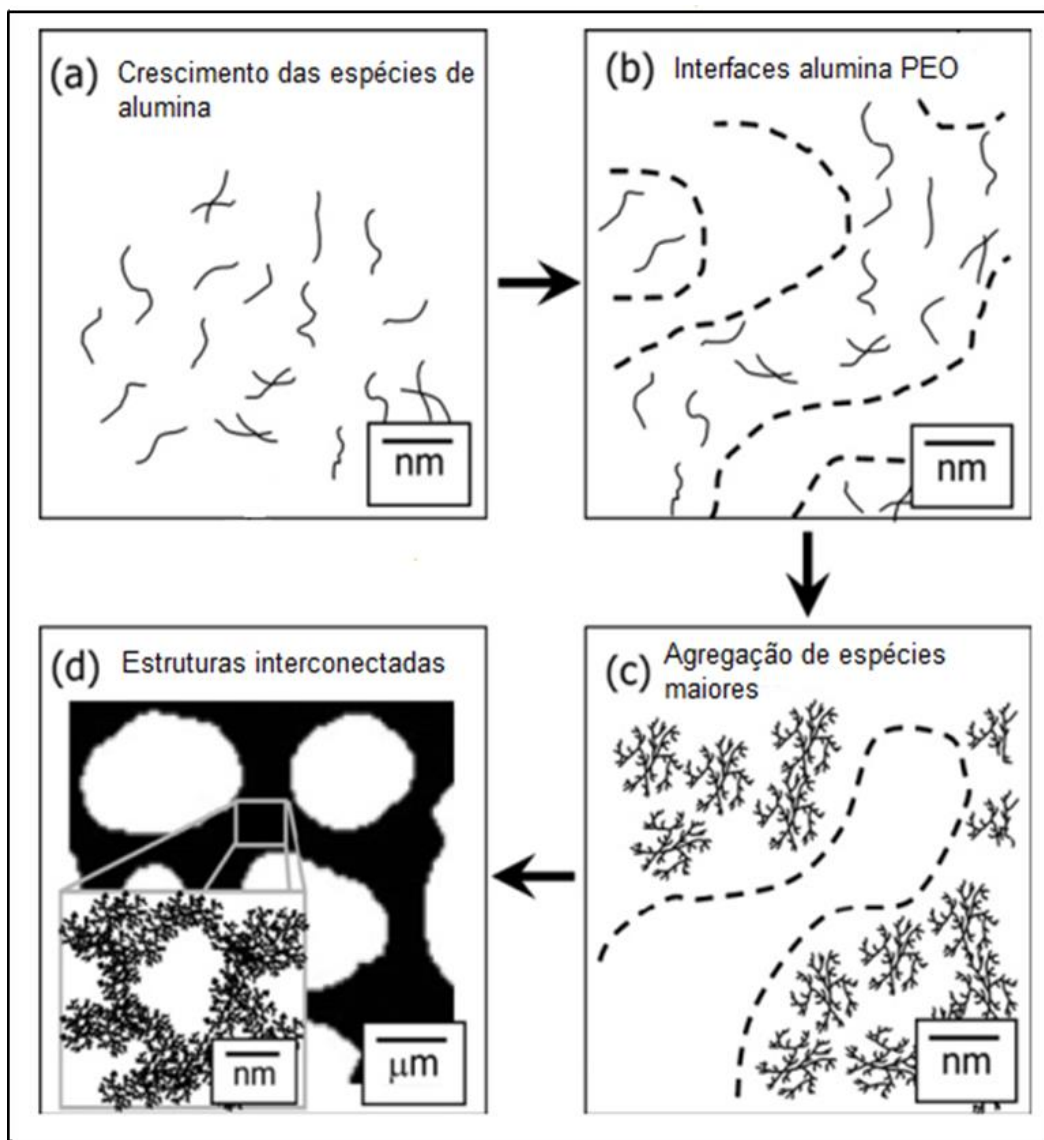


Figura 7- Ilustração do processo de formação de óxidos de alumina com porosidade hierárquica pela presença de PEO. As linhas tracejadas mostram as interfaces entre as fases; (a) muitas espécies de oligômeros são formadas após a adição de óxido de propileno (PO), (b) separação de fases ocorre entre o PEO e o óxido-hidróxido de alumínio com a gelatinização (c) o crescimento do óxido de alumínio torna-se mais concentrado e ramificado ao longo da gelatinização e (d) a agregação primária leva à obtenção de objetos maiores interconectados (modificado)⁹.

1.4 Envelhecimento secagem e calcinação

Após a gelatinização continuam ocorrendo reações químicas que levam à mudanças nas propriedades estruturais do gel em um estágio antecedente à secagem denominado envelhecimento^{22; 31}. No envelhecimento pode ocorrer a agregação de partículas formadoras da rede, causando a retração da estrutura a medida que vai ocorrendo a saída do líquido dos poros³². O gel ganha maior estabilidade mecânica durante o envelhecimento devido à formação de ligações do tipo éter induzidas pela reação entre grupos hidroxilas presentes na superfície de partículas adjacente. A reação de condensação leva a formação de água que é expelida para fora do gel por um fenômeno conhecido como sinérese²².

A secagem do gel envelhecido permite a eliminação do solvente e compostos mais voláteis, favorecendo a retração do gel³¹. A secagem pode conduzir a um gel seco (xerogel) com diferentes características texturais. Em geral a maioria dos géis são secos a temperaturas brandas, possibilitando uma retração lenta que diminui a tendência de formação de trincas e de fratura do corpo monolítico³².

A calcinação é a etapa de conversão do xerogel em cerâmica que é promovida pelo aquecimento em altas temperaturas. Nesta etapa ocorre a eliminação de diversas substâncias que permanecem no sistema após a transformação sol-gel, como as moléculas de polímeros e outras menores de água, cloretos e outros. Os espaços vazios deixados por estas moléculas maiores e menores estão relacionadas com as famílias de macro e mesoporos que podem se organizar de maneira hierárquica³³.

1.5 Aluminas

As aluminas possuem características estruturais variadas que são função da composição química e estrutura cristalina. As diversidades de fases da alumina possibilitam uma gama de aplicações industriais, fazendo deste óxido refratário um dos mais presentes em utensílios cerâmicos industriais³⁴⁻³⁶. As mudanças nas fases cristalinas causadas pelo tratamento térmico podem ser resumidas pelo diagrama da Figura 8 proposto por Augustine³⁷.

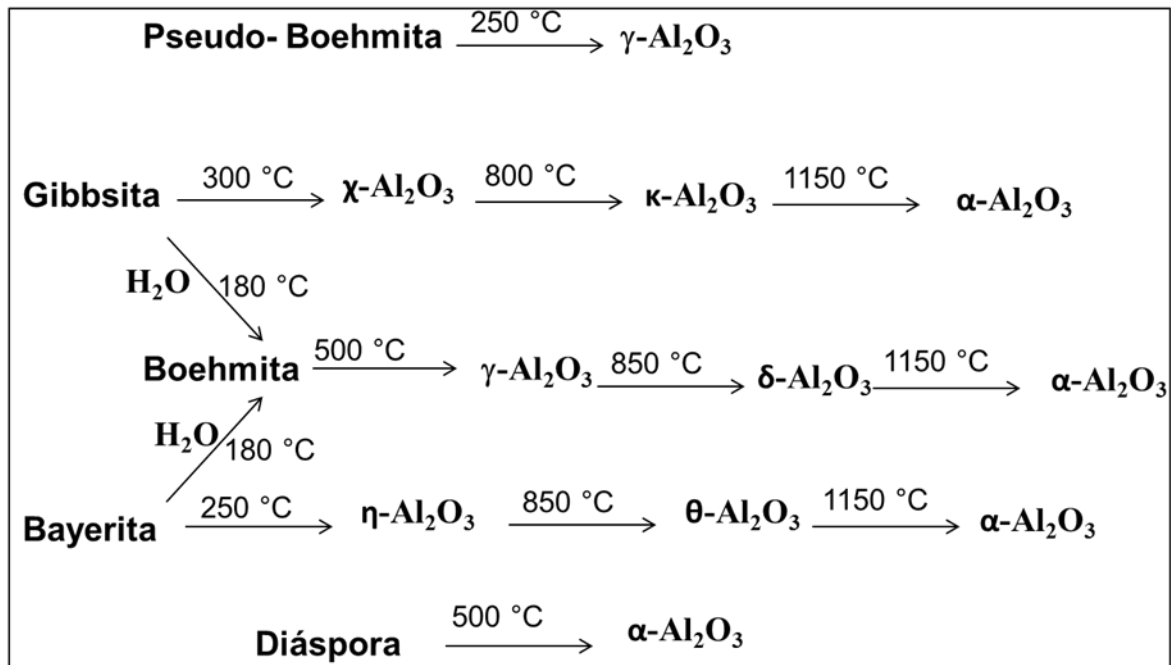


Figura 8– Relação entre as variadas fases de aluminas e os tratamentos térmicos³⁷.

As possibilidades de mudanças começam a partir do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), que existe em duas formas cristalinas comuns conhecidas como Gibbsita e Bayerita. A liberação de moléculas de água por tratamento térmico leva a formação de outras fases cristalinas de transição poucos estáveis de oxi-hidróxido de alumínio ($\text{AlO}(\text{OH})$), podendo ser a Boehmita, uma forma similar denominada Pseudo-Boehmita e a Diáspora, diferindo entre si pelo arranjo cristalino³⁷. Se as

duas últimas forem desidratadas via tratamento térmico levam a formação da gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e a alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), respectivamente³⁷.

A partir da Boehmita e Pseudo-Boehmita pode-se obter a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que em geral apresenta área superficial entre 150-300 m²/g, com volume de poros entre 0,5–1 cm³/g e uma distribuição de diâmetro de poros entre 3-12 nm³⁷ mostrando-se interessante para algumas aplicações^{4; 7}.

Em aplicações como adsorção em meio líquido, a maioria dos óxidos metálicos (MnO_2 , SnO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha,\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, etc)³⁷ apresentam comportamento anfótero, sendo capazes de reagirem na superfície com grupamentos aniônicos ou catiônicos. Por isso, o conhecimento da natureza elétrica da superfície das partículas como, por exemplo, do potencial zeta em função do pH possibilita conhecer o ponto isoelétrico (PIE). Em geral, quanto mais elevada for a temperatura do tratamento térmico, maior será o grau de desidroxilação da superfície e conseqüentemente ocorrerá um aumento do PIE, como mostra a tabela 1 para algumas fases da alumina.

Tabela 1- pH de ponto isoelétrico (IEP) de algumas fases da alumina.³⁷

Fase de alumina (Al_2O_3)	pH do ponto isoelétrico (IEP)
Gibbsita	7,5
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8,75
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9,5

CAPÍTULO 2:

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e Métodos

Este tópico é dedicado à apresentação dos materiais utilizados e dos procedimentos empregados na síntese de aluminas.

2.1.1 Cloreto de Alumínio e Demais Reagentes

O cloreto de alumínio hexa-hidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Sigma Aldrich-99%) foi usado como precursor da alumina, sendo incorporado no meio reacional juntamente com os demais reagentes: etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ - Sigma Aldrich-99,5%), água (H_2O -deionizada), óxido de propileno (PO-Sigma Aldrich-99,5%) e óxido polietileno (PEO-massa molecular 4000g/mol - Fuka Chemika).

2.1.2 Agente Indutor de Separação de Fases – PEO

Foram preparadas soluções de água e etanol para a dissolução do polímero PEO sob agitação. Entretanto, a separação de fases macroscópica é observada nitidamente quando o sistema é deixado em repouso por algum tempo, resultando em uma fase rica no polímero e a outra referente ao solvente polar. A gelatinização desse sistema “congela” as estruturas geradas pela separação de fases juntamente com a rede formada pelo hidróxido de alumínio, que se forma após a hidrólise do cloreto de alumínio. Desta maneira o PEO atua como direcionador de poros na estrutura final da alumina.

2.1.3 Agente Indutor da Gelatinização – PO

O óxido de propileno (PO) é um anel ternário com um oxigênio em um de seus vértices e possui uma metila como ramificação. É uma molécula muito reativa em meio aquoso. Após a sua incorporação ao sistema reacional, o tempo de

agitação é de apenas um minuto, e logo em seguida a solução é transferida para um tubo de vidro e lacrado onde ocorre a gelatinização a 40 °C. Conforme ilustrado na Figura 9, o papel do PO no sistema é a remoção de prótons do meio durante as reações de abertura do anel e conseqüentemente elevar o pH da solução, que aos poucos vai ficando mais viscosa e se transformando em gel.

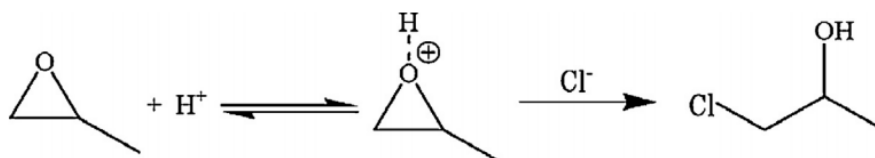


Figura 9- Reação de abertura de epóxido durante a transição sol-gel elevando o pH do meio reacional¹³.

2.1.4 Preparação dos Géis de Alumina

O método de preparação das aluminas macro-mesoporosas foi baseado nos trabalhos de Nakanishi e colaboradores^{9; 10} desenvolvidos para obtenção de monólitos de sílica e alumina, utilizando diferentes precursores. Neste trabalho de mestrado foi empregado o cloreto de alumínio como precursor das aluminas.

O primeiro passo na produção das aluminas foi analisar o comportamento da mistura contendo água, etanol, óxido de polietileno (PEO), e cloreto de alumínio, formando o sol de hidróxido de alumínio, que passou posteriormente pela transição sol-gel com a incorporação do óxido de propileno (PO). Foram testadas várias proporções de reagentes, adicionados sob agitação magnética constante da seguinte maneira: dissolução do PEO em água e etanol sob agitação por 10 min, seguida da adição do cloreto de alumínio com agitação por 10 min e por fim a adição do PO mantendo mais 1 min de agitação.

A solução transparente obtida foi transferida para um tubo de vidro que foi lacrado para evitar contato com a umidade do ar e perdas por evaporação durante o

envelhecimento a uma temperatura de 40 °C. Esse procedimento foi repetido até que se encontrasse uma relação molar entre os reagentes mostrada na Tabela 2, que possibilitou a obtenção de um gel homogêneo após a introdução do óxido de propileno (PO). Preparou-se 11 amostras de alumina com diferentes quantidades de PEO. A primeira amostra é a referência sem polímero denominada de PEO 0,0, e as demais contendo quantidades crescente de polímero com um incremento de 0,01 mol de uma amostra para outra, indo desde PEO 0,01 até a última PEO 0,1. Sendo produzidos 12 g de gel úmido para cada amostra respeitando as proporções molares da tabela 2.

Tabela 2- Proporção molar dos reagentes empregados na síntese.

Reagentes	Proporção molar
PEO	0 - 0,1
AlCl ₃	1
CH ₃ CH ₂ OH	3,4
H ₂ O	18,6
PO	3

2.1.5 Xerogéis e Cerâmicas

Os géis foram envelhecimentos a uma temperatura de 40 °C por 24 h e secos à 50 °C por 48 h. Os xerogéis monolíticos foram convertidos em cerâmicas porosas por aquecimento até uma temperatura máxima de 700 °C. Foi empregando a seguinte programação de aquecimento para a calcinação: da temperatura ambiente até 80 °C com taxa de 5 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 60 min; de 80 °C até 200 °C com taxa de 1 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 180 min;

e de 200 °C até 700 °C com taxa de 1 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 270 min.

2.2 Caracterização

A viscosidade em função da taxa de cisalhamento de algumas soluções reacionais (água, etanol e PEO) antes da transição sol-gel foi medida em um reômetro AR 2000 da TA instrumentos, usando uma geometria de placa-placa de 60 mm de diâmetro com um distância de 200 µm entre elas, temperatura constante local de 40°C e taxas de cisalhamento controlada entre 0-400 s⁻¹.

A morfologia do polímero (PEO) em solução após passar pelo processo de secagem sobre uma lâmina de vidro foi observada em luz polarizada no microscópio óptico (OLYMPUS- BX- 41) acoplado a uma câmera fotográfica.

A análise termogravimétrica (TG) foi efetuada principalmente para estabelecer a programação de aquecimento para a calcinação dos xerogéis. Foi usado um equipamento de SDT/TG da TA instruments. Empregou-se atmosfera de oxigênio como gás de arraste com um fluxo contínuo de 100 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min entre 25-1000 °C.

Foram realizadas medidas *in-situ* de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) no laboratório nacional de Luz síncrotron (LNLS) durante a transição sol-gel das aluminas. O detector de bidimensional Pilatus 300k localizado a 2 m da amostra foi utilizado para contagem da intensidade de raios X espalhado, usando um feixe incidente monocromático ($\lambda = 1.488 \text{ \AA}$). Esta configuração possibilita medir o espalhamento em uma faixa do vetor espalhamento q ($q=(4\pi/\lambda)\text{sen}(\theta/2)$) entre 0,1-4 nm⁻¹.

A distribuição de tamanho de poros das cerâmicas foi determinada pela técnica de intrusão do mercúrio, usando um porosímetro de mercúrio AUTOPORE III

da Micromeritics no qual as amostras foram degasadas a um vácuo de 50 μPa . O diâmetro de poro (D_p) foi calculado a partir da equação de Washburn³⁸, empregando valores de tensão superficial e o ângulo de contato de $0,489 \text{ N m}^{-1}$ e 135° respectivamente.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 foram medidas no equipamento ASAP 2010 da Micromeritics e os resultados experimentais foram usados para calcular a área de superfície e a distribuição de tamanho de poros a partir dos métodos BET e BJH, respectivamente¹⁵.

A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) foi empregada para identificação e determinação quantitativa das espécies químicas presentes na superfície das amostras. As medidas foram realizadas sob vácuo com pressão menor que 10^{-7} Pa usando um espectrômetro comercial (UNISPECS UHV) empregando a linha $\text{Mg K}\alpha$ ($h\nu=1253,6 \text{ eV}$). Esta técnica permite estimar a energia de ligação através de medidas dos valores de energia cinética dos fotoelétrons induzidos por raios X. Esses raios X ao se “chocarem” com os elétrons de caroço nos átomos da superfície da amostra promovem o efeito fotoelétrico com uma determinada energia cinética, que somado a uma função de trabalho conhecida pelo equipamento, permite o mesmo calcular as energias de ligação que é característica de cada espécie atômica, tornando possível a especiação da superfície da amostra. A composição (at.%) da camada superficial (<5 nm) foi determinada pelas proporções relativas das áreas dos picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield com uma precisão de $\pm 10\%$. Os espectros foram deconvoluídos utilizando uma função do tipo Voigt, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%).

A microestrutura das aluminas foi observada com um microscópio eletrônico de varredura MEV-FEG (Jeol, modelo JSM-7500F). As amostras foram depositadas sobre um suporte de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro.

As fases cristalinas do material calcinado foram identificadas por difração de raios X por policristais, usando o equipamento D-5000 da Siemens. Foi empregada radiação $\text{CuK}\alpha$ monocromatizada por um monocristal curvo de grafite ($\lambda=0,1542$ nm) com passo $0,02$ (2θ).

A carga na superfície da cerâmica foi determinada por medidas do potencial zeta em equipamento Zetasizer Nano Zs da Malvern. Foi preparado uma suspensão coloidal de alumina PEO 0,07 com uma concentração de $0,02$ g em 500 mL de um eletrólito de NaCl a 5 mM. O equipamento possui um titulador automático que registra as medidas do potencial Zeta em função do pH.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Introdução

Foram sintetizadas aluminas pelo método sol-gel aliado à separação espinodal de fases. O ajuste dos parâmetros de síntese, como por exemplo, a concentração de polímero (PEO), possibilita o controle da textura do material produzido^{9;16}. O entendimento das correlações entre as condições de síntese e a estrutura é de extrema importância para o desenvolvimento de novos materiais com características adaptáveis às novas realidades tecnológicas^{2; 4; 39}.

Este capítulo apresenta os principais resultados de um estudo sistemático da integração da síntese sol-gel com separação de fases, bem como da textura final das aluminas visando entender os efeitos das condições de síntese e dos parâmetros de preparação nas propriedades estruturais do material final.

3.2 Da solução ao gel

Este tópico é dedicado ao estudo da solução que se transformará em gel.

3.2.1 Efeito da quantidade de PEO nas propriedades reológicas da solução

Foi feito um estudo em sequência desde o preparo das soluções até a obtenção do gel. As soluções iniciais de cloreto de alumínio juntamente com o PEO formam uma mistura macroscopicamente homogênea que evolui de um sol turvo para um gel viscoso com o passar do tempo. O efeito da quantidade de PEO nas características reológicas das soluções iniciais foi analisado por medidas de cisalhamento a tensão controlada. Na Figura 10 são apresentadas as curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para solução de cloreto de alumínio contendo diferentes quantidades de PEO. O comportamento linear

observado para todas as amostras é típico dos fluidos Newtoniano, portanto o coeficiente angular das retas representa a viscosidade da solução. A adição de PEO à solução de cloreto de alumínio causa um aumento da viscosidade deste sistema (Figura 10).

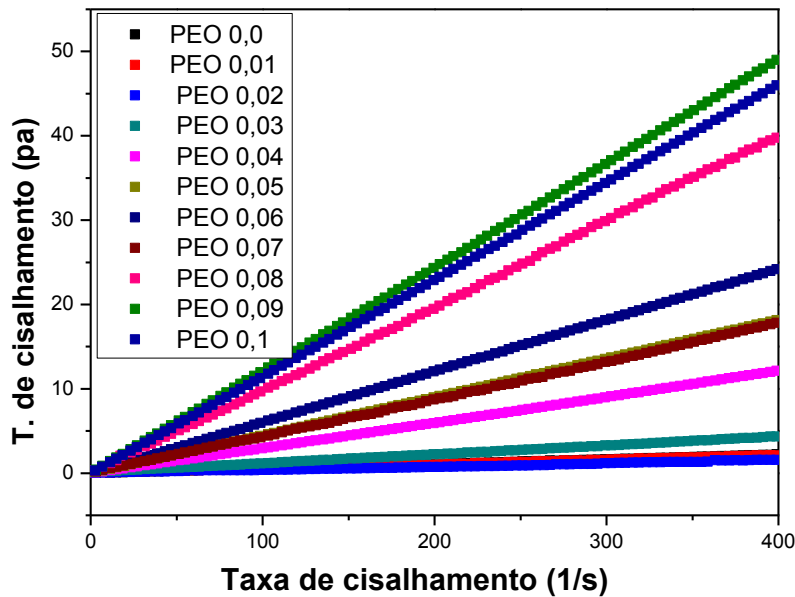


Figura 10-Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as soluções com diferentes quantidades de PEO.

As soluções preparadas com baixas concentrações de polímeros apresentaram valores de viscosidade muito próximos (com sobreposição das curvas de PEO 0,0 à PEO 0,03) ao da água pura na temperatura de 25 °C (0,891 cP)⁴⁰. Para quantidades de PEO superiores a 0,03 mol foi possível obter soluções bem mais viscosas como podemos observar na Figura 11 (a). O aumento na viscosidade da solução para as amostras com a proporção molar acima de 0,07 está diretamente relacionado com o contato cada vez mais próximo das moléculas do PEO presente nestes sistemas, reduzindo a mobilidade das cadeias do polímero,

consequentemente aumentando a viscosidade para um valor assintótico (Figura 11(a)) de 125 cP.

De maneira geral a forma dos reogramas é típica de soluções diluídas de polímeros lineares^{41; 42} que esta em acordo com o modelo de Einstein's⁴³ (equação 3) para sistemas com alta concentração de polímero (Figura 11(b)).

$$\frac{\mu_{esp.}}{[c]} = K [c] \quad (3)$$

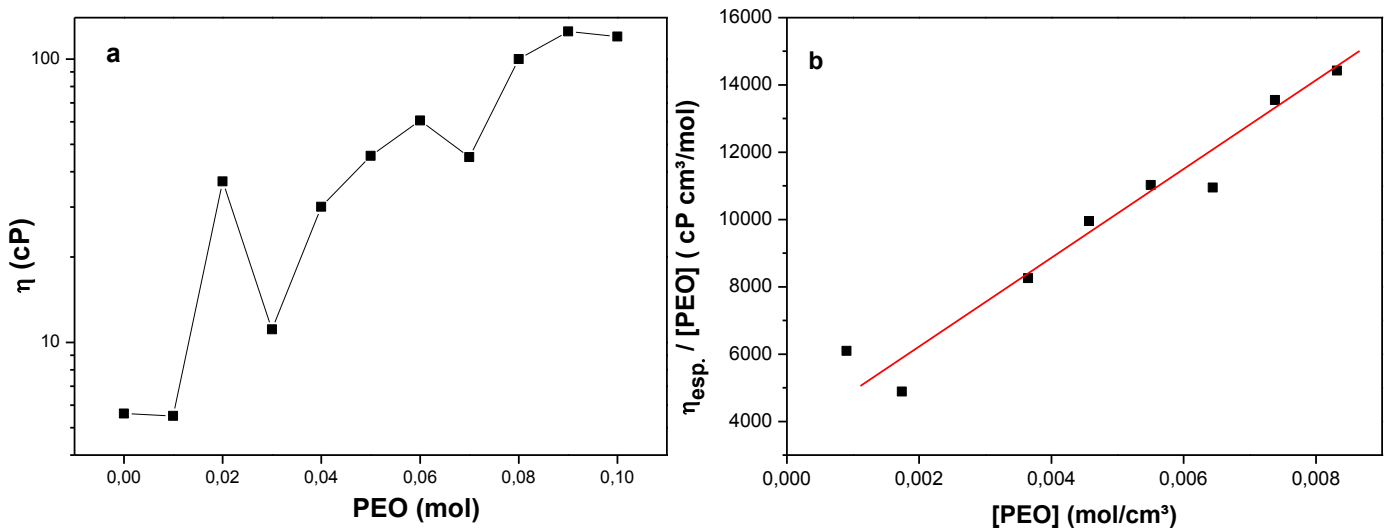


Figura 11- a) Viscosidade das soluções versus número de mol de PEO; b) Viscosidade pela concentração de PEO versus concentração de PEO.

3.2.2 A transformação sol-gel

Foram estudadas algumas amostras de maior quantidade em polímero na síntese sol-gel visando interpretar melhor o comportamento deste sistema quando a concentração de PEO é alta.

A transição sol-gel foi acompanhada por SAXS e consistiu em medir as curvas da intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento ao longo do tempo após a adição de óxido de propileno (PO) na solução precursora e introduzi-la no porta amostra termostatizado a 40 °C. O tempo de registro de cada curva foi de 1 min e a reação foi monitorada por 120 min. A Figura 12 mostra a evolução temporal das curvas de SAXS das amostras PEO 0,08 (Figura 12 (a)) e PEO 0,09 (Figura 12 (b)) que revelaram comportamentos diferentes, ficando evidente que a quantidade de polímero determina a dinâmica de crescimento de partículas. O sistema PEO 0,08 (Figura 12 (a)) apresenta um aumento acentuado da intensidade de espalhamento na região de baixos valores de q , causando o desaparecimento do patamar seguido de decaimento Gaussiano previsto pela lei de Guinier²² que é observado na curva inicial. Isto indica que o sistema diluído de partículas verificado no início do monitoramento dá origem à agregação e crescimento de grandes objetos com estrutura fractal. Este fenômeno de crescimento de agregados fractais é evidenciado pelo decaimento linear no gráfico log-log, que é característico da lei de potencia²² $I \propto q^{-D}$. O valor de dimensionalidade fractal $D= 1,4$, foi determinado pela inclinação da curva no tempo de 20 min. O valor de $D = 1,4$ ficou invariante até a última curva correspondente ao tempo de 120 min. É interessante notar que a intensidade espalhada aumentou continuamente até 5 minutos de medidas com deslocamento para baixo ângulo da região do patamar, o que é um indicativo do rápido crescimento do tamanho dos agregados fractais. Com o avanço do processo os agregados cresceram tanto que não puderam mais ser detectados por SAXS. Além disso, é possível observar uma região que se aproxima de um pico de correlação em q_{\max} igual a $2,13 \text{ nm}^{-1}$, que forneceu uma distância média de 2,95 nm entre as partículas primárias espalhadoras.

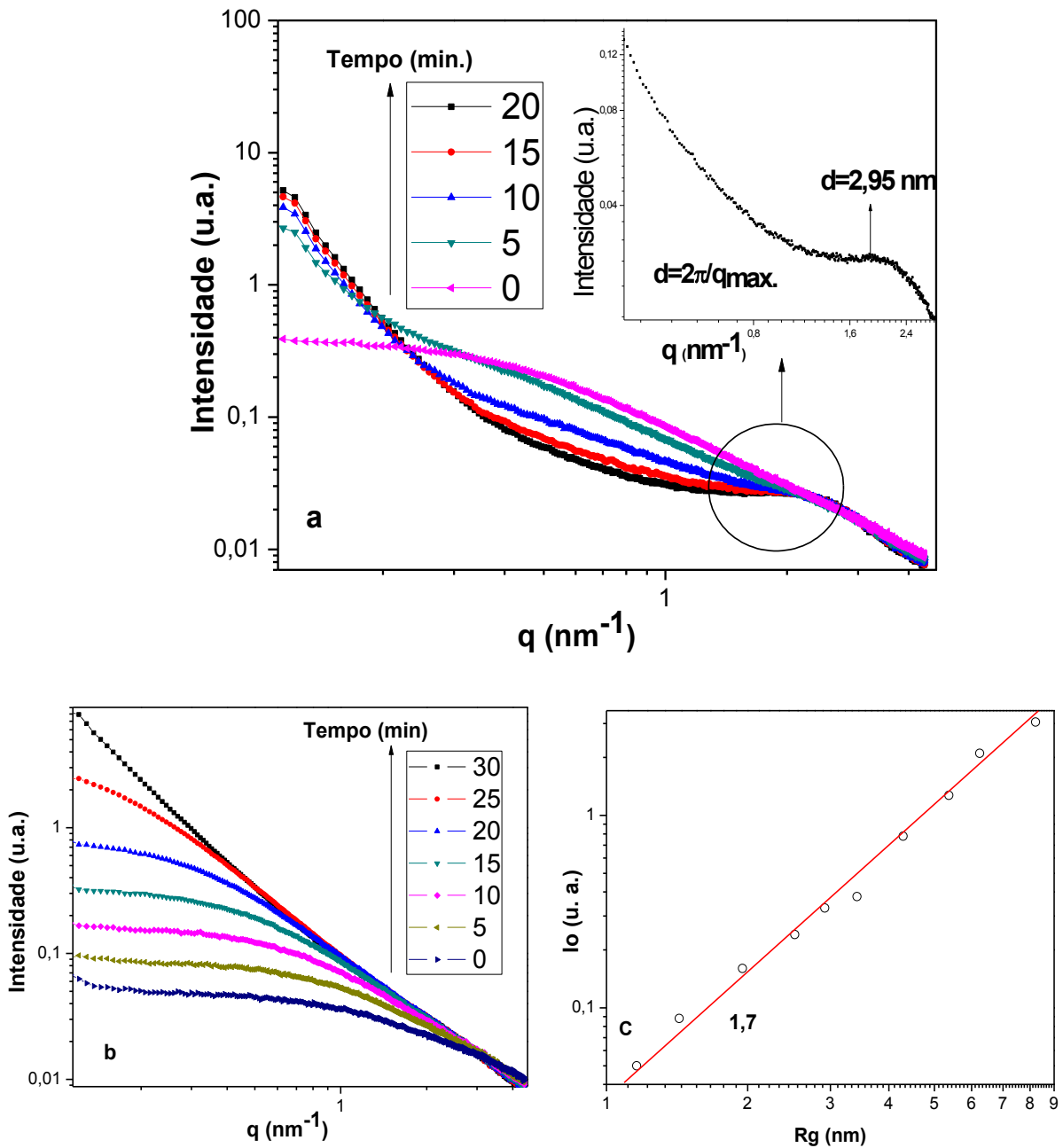


Figura 12- Curvas de SAXS para as amostras a)PEO 0,08 e b) PEO 0,09; c) Parâmetros calculados a partir da lei de Guinier; relação de I_0 em função do $R_g(t)$ para a amostra PEO 0,09.

Por outro lado, no sistema PEO 0,09 (Figura 12 (b)) pode-se observar durante um grande período de monitoramento o patamar previsto pela lei de Guinier para um sistema diluído de partículas. Com o passar do tempo, a região do patamar se desloca para valores menores de q e é observado o aumento da extensão da região

de Porod caracterizada pelo decaimento linear no gráfico log-log, que segue a lei de potencia $I \propto q^{-D}$ ²².

O valor experimental de dimensão fractal $D = 1,7$, é muito próximo do previsto por modelos teóricos para o crescimento de agregados controlado pela difusão²². Uma comprovação independente do crescimento fractal pode ser obtida com os parâmetros da lei de Guinier ($I(q) = I_0 \exp[(-R_g q)^2/3]$). como ilustra a Figura 12 (c)) a relação de I_0 em função do raio de giro (R_g) obedece a lei de potência $I_0 \propto R_g(t)^D$, comprovando que a formação de agregados fractais domina o processo de evolução da nanoestrutura desde sistema.

A transição sol-gel induzida pela incorporação do agente gelatinizante óxido de propileno (PO) também foi acompanhada in situ por turbidimetria. O comportamento do sistema durante a transição sol-gel foi estudado para três amostras no intervalo de proporção molar entre PEO 0,08-0,1 e para uma amostra de referência sem a adição de PEO. O grupo das três amostras sintetizadas com polímero apresentam maiores valores de turbidez em relação à amostra de referência. Conforme mostra a Figura 13 a taxa de aumento da turbidez diminui com o aumento da quantidade de PEO. Como consequência os valores máximos de turbidez para as amostras com PEO são maiores para menores quantidades do polímero. É interessante notar a consistência entre os resultados apresentados por SAXS das amostras PEO 0,08 e PEO 0,09, e os obtidos por turbidimetria. As curvas iniciais de SAXS da amostra PEO 0,08 tem formato típico do sistema diluído, que evolui em menos de 5 minutos com a formação de objetos fractais muito grandes. Este comportamento está em acordo com o mais rápido crescimento da turbidez em comparação com a amostra PEO 0,09, que apresenta uma subida mais lenta até atingir a turbidez máxima. Em consequência deste fato, nas curvas de SAXS para a amostra PEO 0,09 é possível

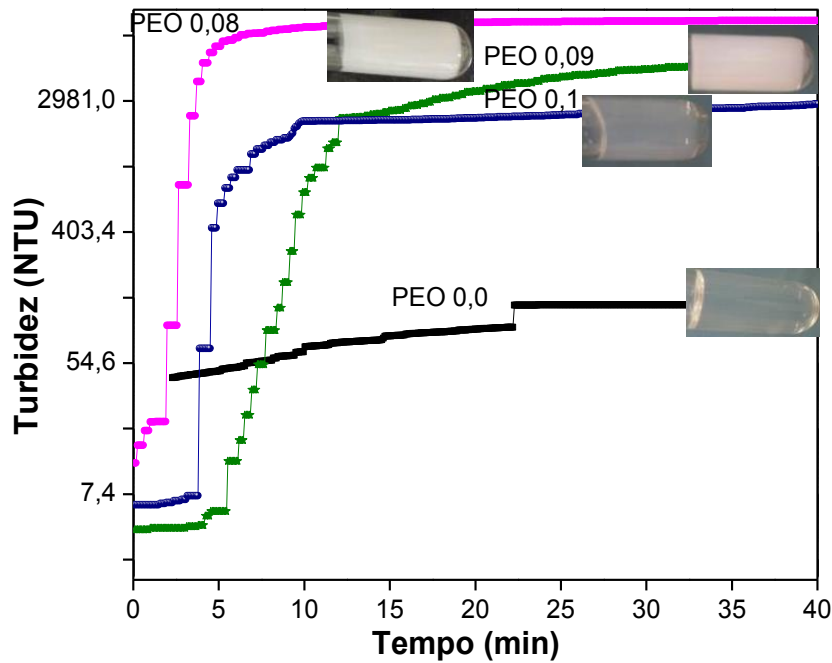


Figura 13– Evolução da turbidez para amostras diferentes proporções de PEO durante a transição sol-gel a 40°C.

acompanhar o crescimento dos agregados fractais a partir do sistema diluído de partículas.

A incorporação do PO induz a transição sol-gel ao passo que a separação de fases torna-se cada vez mais definitiva com o crescimento das cadeias de alumina, através das reações de hidrólise e condensação. Esta transformação ocorre de forma contínua se o PO for distribuído de maneira homogênea, causando o aumento do pH no meio reacional e levando à formação de uma rede de óxido-hidróxido de alumínio com distribuição homogênea como na Figuras 14 (a) para amostra PEO 0,07. Entretanto, para esta mesma amostra, a má distribuição de óxido-hidróxido de alumínio no sistema, ou uma pior dispersão do PO durante a transformação sol-gel pode levá-lo a uma separação de fases Figura 14 (b), impedindo que a gelatinização ocorra de maneira homogênea em toda a amostra.

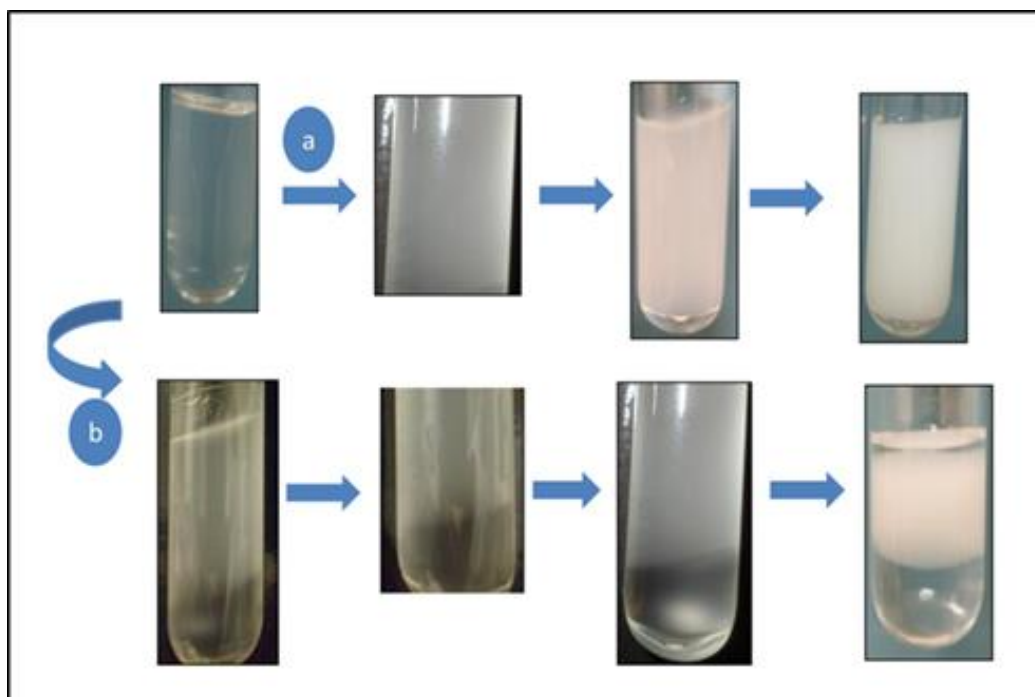


Figura 14- Amostra PEO 0,07 em transição sol-gel com distribuição homogênea (a) e de forma descontínua junto com separação de fases (b).

3.3 Os xerogéis

Após a secagem em estufa a 50 °C por 48 h foi feito o estudo da cristalinidade dos xerogéis monólitos de alumina. O efeito da cristalização do PEO nas aluminas é mostrado através dos difratogramas (Figura 15) para a amostra PEO 0,07 seca em relação à PEO 0,0 seca. O xerogel com PEO revelou picos intensos característicos do PEO em torno de 19° e 23° 2 θ , que se sobrepõe à amostra PEO 0,0.

Foram preparadas soluções de água, etanol e PEO para duas amostras (PEO 0,01 e PEO 0,07) foram secas sobre uma lamina de microscopia optica para observar a cristalização do PEO em microscópio com luz polarizada (Figura 16). As estruturas observadas para a amostra PEO 0,01 são características de lamelas com dimensões micrométricas^{44: 45} que se organizaram de acordo com a Figura 16 (a).

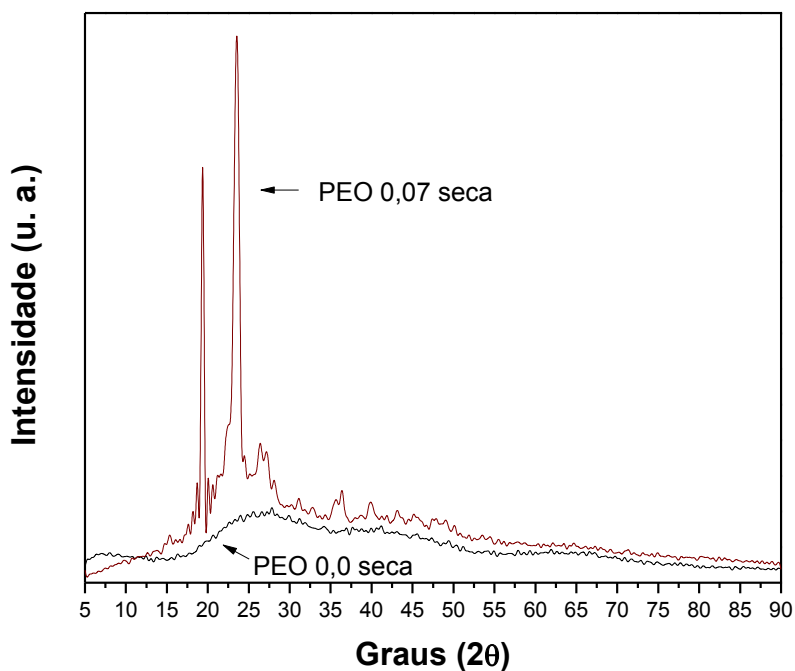


Figura 15- Difractogramas de raios X do xerogel das amostras PEO 0,0 e PEO 0,07.

As lamelas quando se distribuem em formato radial podem dar origem a entidades maiores denominadas esferulitas^{44,27}, como se pode observar para a amostra PEO 0,07 na Figura 16 (b) que possui uma quantidade menor de lamelas, porém com uma maior quantidade de esferulitas. A mudança das estruturas cristalinas do polímero pode contribuir na formação de diferentes propriedades na textura das aluminas relatadas na seção 3.4.

A figura 17 apresenta as curvas termogravimétricas dos xerogéis preparados com diferentes quantidades de PEO. As perdas de massa observadas na Figura 17 correspondem aos seguintes eventos: (I) em temperaturas inferiores a 110 °C ocorre a evaporação de moléculas água e álcool adsorvida^{21; 46} presentes em todas as amostras estudadas e (II) a perda de massa em torno de 200-300 °C deve-se a decomposição do PEO⁴⁷.

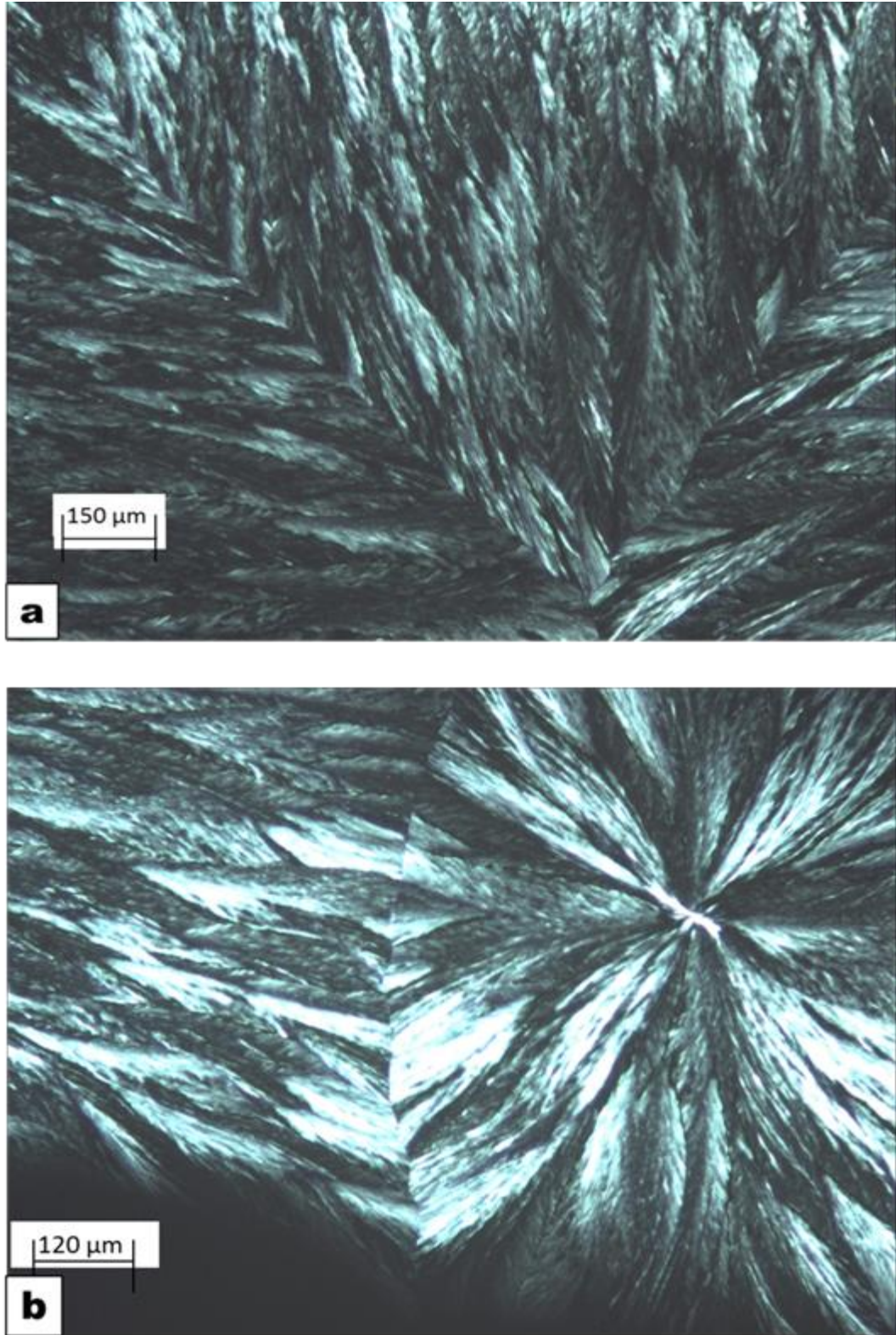
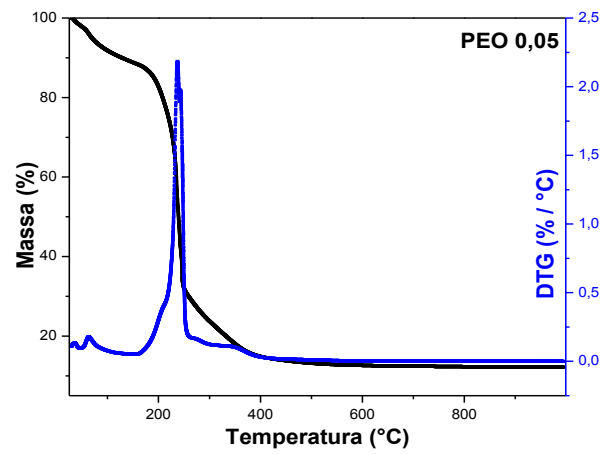
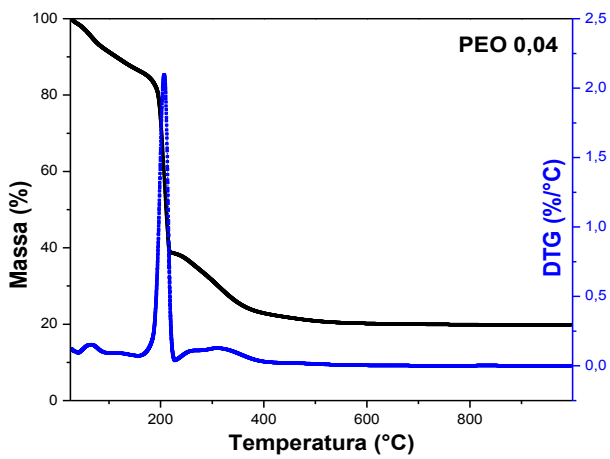
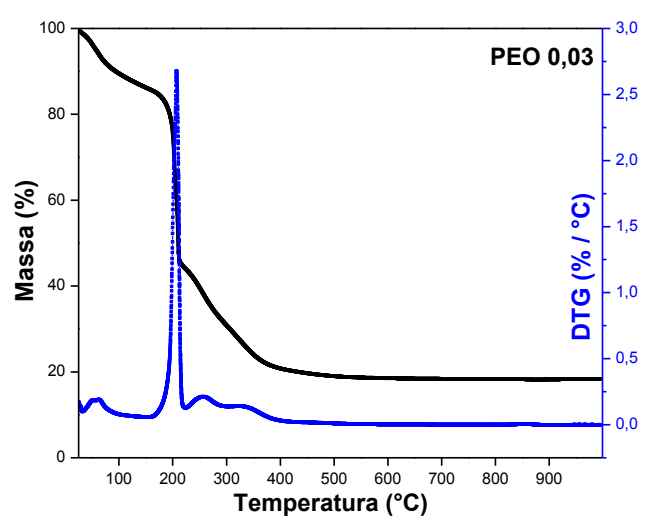
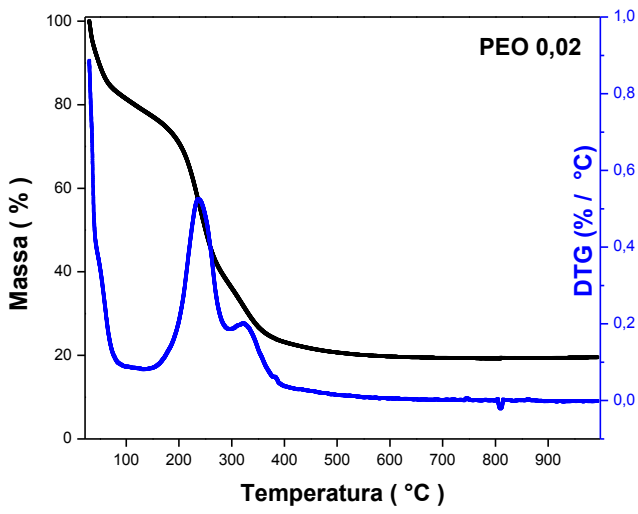
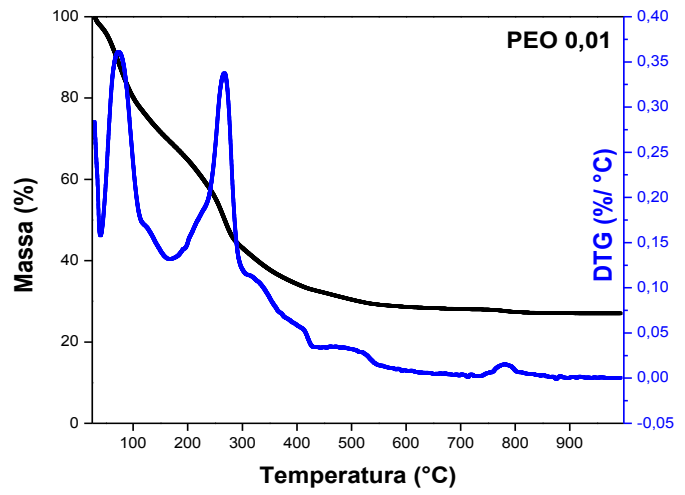
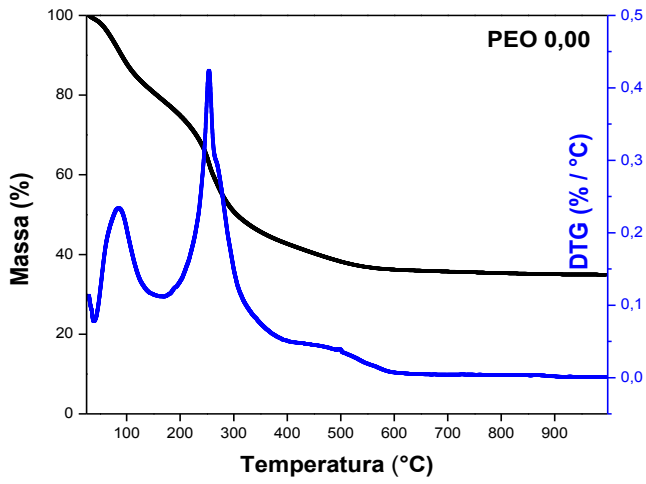


Figura 16 - Micrografias ópticas com luz polarizada mostrando as estruturas de PEO formadas após a secagem: a) Predominância das lamelas na amostra PEO 0,01, e b) esferulitas na amostra PEO 0,07.

Na amostra sem polímero (PEO 0,0) o evento da perda de massa entre 200-300 °C se deve a liberação de produtos da reação de epoxidação do óxido de propileno (PO) mostradas na seção 2.1.4 do capítulo 2, que são compostos organoclorados, e também de outros compostos clorados como ácidos advindos da hidrólise do cloreto de alumínio. Para todas as amostras é possível verificar que na região de temperatura 200-300 °C ocorre a perda de massa destes compostos juntamente com o PEO. Para a amostra PEO 0,07 as respectivas perdas dos compostos clorados e do PEO mencionadas anteriormente aparecem de forma mais separadas, sendo mais uma evidência desses eventos. As amostras sem polímero (PEO 0,0) e PEO 0,01 apresentaram perdas de massa menores quando comparadas com as amostras com maiores quantidades de PEO, evidenciando que o PEO no xerogel é o produto majoritariamente perdido durante a calcinação. Para as amostras do intervalo PEO 0,0-0,06 o aparecimento de um “ombro” na curva de perda de massa em temperaturas próximas a 400 °C deve-se a perda de hidroxilas de superfície em forma de água, responsáveis pela transformação de fase da alumina, da mesma forma que aparece ombros nas curvas termogravimétricas por volta de 800 °C para a amostra PEO 0,01 formando a γ -Al₂O₃. Todas as amostras estudadas apresentaram praticamente o mesmo comportamento de perda de massa, diferenciando apenas nas quantidades de massa perdida em função do aumento da concentração de PEO, causando o desaparecimento de “ombro” ou um pequeno alargamento de algumas DTG's referentes à perda de massa entre as temperaturas 200-300 °C. A termodecomposição das outras espécies (água, organoclorados, ácidos e etc.) não apresenta uma variação significativa de quantidade em função da concentração de PEO, como podemos observar na Figura 18, que compara as perdas de massa experimental e a massa nominal de PEO empregada na síntese.



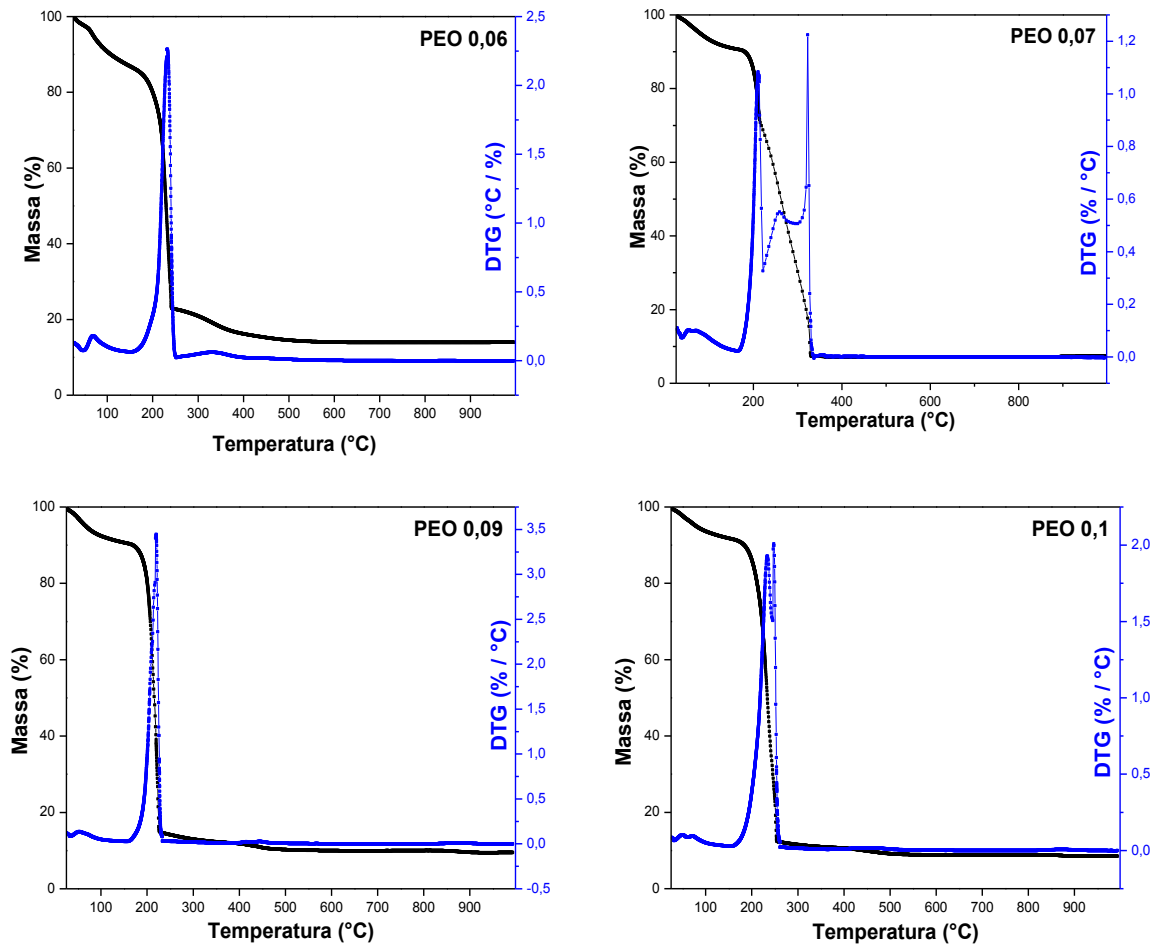


Figura 17- Curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas para os xerogéis preparados com diferentes quantidades de PEO.

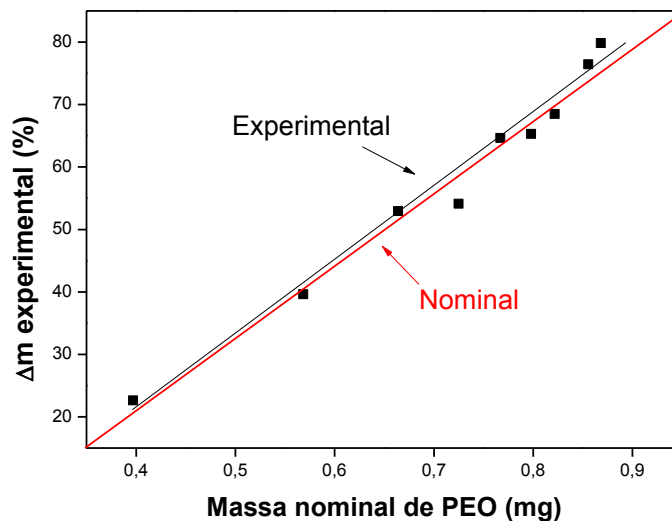


Figura 18- Perda de massa experimental de PEO em função pela quantidade nominal empregada na síntese.

A Figura 19 (a) compara as curvas termograviméticas das amostras com pequena quantidade de PEO com as mais concentradas, demonstrando que o PEO domina o fenômeno de perda de massa em relação à massa total. Foram calculadas através da análise térmica diferencial (ATD) as energias envolvidas na fusão e combustão do polímero. O calor de combustão variou de 1845 J/g para a amostra de baixa quantidade em polímero (PEO 0,02) à 3531 J/g para a amostra com a máxima quantidade (PEO 0,1). Já os calores de fusão variaram no intervalo de 14,6 J/g à 92 J/g. Estas variações podem estar relacionadas com a interação do polímero com outras substâncias durante o evento térmico. A título de exemplo a Figura 19 (b) mostra a curva de análise térmica diferencial (DTA) da amostra PEO 0,1, onde o pico endotérmico observado entre 53 e 70°C corresponde a fusão do PEO, que ocorre entre 53-60°C, juntamente com a presença de outros compostos voláteis, apresentando ΔH_{fus} igual a 91,9 J/g. E a energia liberada pela combustão (ΔH_{comb}) do PEO junto com outros compostos foi de - 3531 J/g, e pode ser aproveitada para conferir estabilidade térmica ao material.

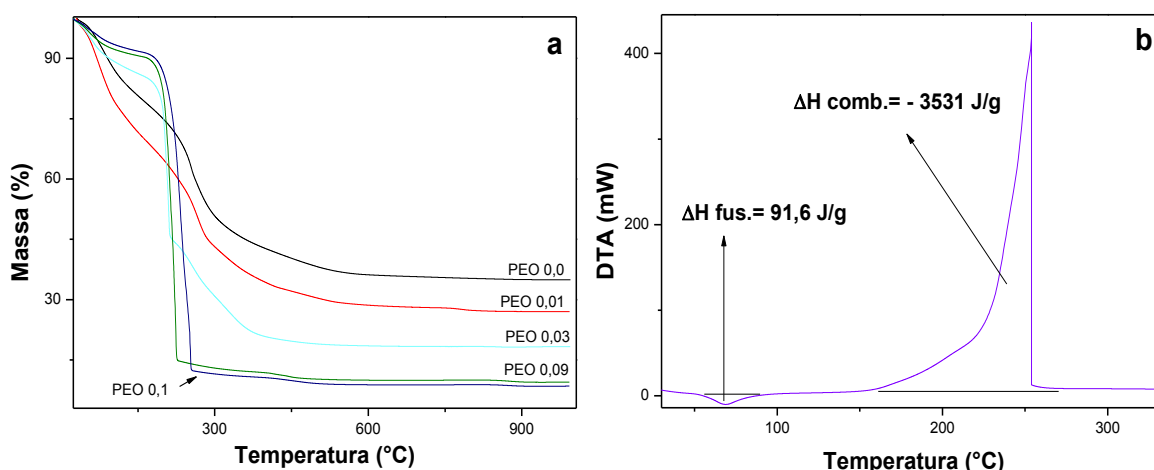


Figura 19 - Análises Térmicas: a) Termogravimetria comparando as amostras com baixa quantidade (PEO 0,0-0,03) e grande quantidade (PEO 0,09-0,1) de polímero; b) Análise Térmica diferencial (DTA) da amostra mais concentrada em PEO (PEO 0,1).

3.4 As espumas cerâmicas de alumina

A análise química das amostras calcinadas foi feita por diferentes técnicas qualitativas e quantitativas. Uma análise preliminar não revelou a presença de cloreto residual na estrutura da alumina PEO 0,07. Esta amostra foi lavada com água deionizada, usando uma filtração a vácuo e em seguida procedeu-se a titulação da água de lavagem com nitrato de prata para verificar a presença de íons cloreto. Neste teste não foi observado a formação do precipitado branco (cloreto de prata), indicando que não há presença deste contaminante.

Para comprovar a ausência de cloreto as amostras também foram caracterizadas por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS). A técnica de XPS permitiu identificar as espécies químicas e a composição elementar da superfície das amostras: PEO 0,0; PEO 0,07; PEO 0,08 e PEO 0,1. No espectro total de XPS é possível observar a ausência do cloro na superfície da amostra. Foi analisado como o oxigênio estava distribuído pela superfície da amostra, evidenciando-se as seguintes contribuições: hidroxilas, alumina (Al_2O_3), e contaminantes carbonáceos (Figura 20). Para especiação foi feita a deconvolução das contribuições das energias de ligação das diferentes espécies assumindo picos compostos pela soma de Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). Os espectros da Figura 20 mostram as componentes das ligações ao átomo de oxigênio, no qual a presença de ligações C-O deve-se a contaminação das amostras durante a preparação e aos fenômenos de oxidação natural de CO a CO_2 que ocorrem na superfície das aluminas que estiveram em contato com espécies gasosas a base de carbono.

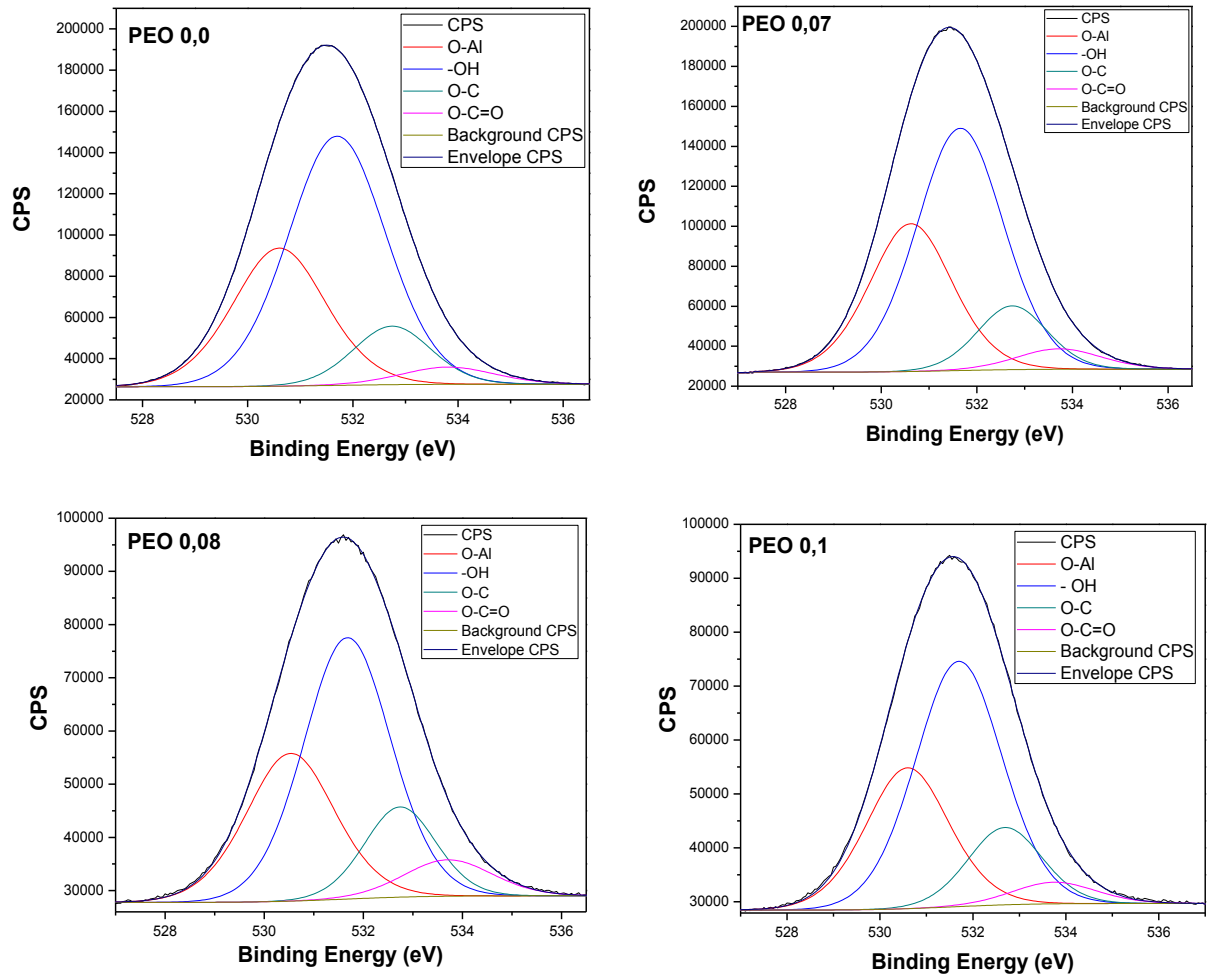


Figura 20- Espectros XPS das amostras: PEO 0,0, PEO 0,07, PEO 0,08 e PEO 0,1.

A Tabela 3 (A) apresenta informações quantitativas da composição atômica da superfície das aluminas. A comparação dos resultados demonstra que não há diferenças significativas na composição da superfície entre as aluminas. Com relação às ligações com oxigênio (Tabela 3 (B)) as amostras PEO 0,0 e PEO 0,1 possuem uma maior quantidade de hidroxilas comparada às demais, apresentando as maiores relações hidroxila/alumina. Estas características químicas da superfície podem estar relacionadas com as propriedades texturais e cristalinas particulares das amostras, que serão discutidas nos tópicos finais deste capítulo.

Tabela 3–A) Relação percentual da composição e B) das contribuições das ligações químicas no átomo de oxigênio nas amostras PEO 0,0, PEO 0,07, PEO 0,08 e PEO 0,1.

Composição atômica (%) ^A e Ligações (%) ^B	PEO 0,0	PEO 0,07	PEO 0,08	PEO 0,1	
O 1s	54,5	54,4	57,7	58,0	
C 1s	16,6	18,9	13,1	13,1	A
Al 2p	28,9	26,7	29,2	28,9	
-O-Al	29,8	31,2	28,9	29,1	
-OH	56,1	53,2	49,9	52,4	B
C-O + O-C=O	14,2	15,2	21,2	18,5	
-OH/-O-Al	1,9	1,7	1,7	1,8	

Os difratogramas de raios X da Figura 21 (a) e (b) apresentam o efeito da quantidade de PEO na cristalinidade de todas as aluminas calcinadas a 700 °C. Para a amostra sintetizada sem PEO pode-se observar bandas características da fase γ -Al₂O₃ em torno de 45,6° e 66,7°. Com a adição de PEO na etapa de síntese ocorre a diminuição do grau de cristalinidade da alumina calcinada. A ausência de qualquer indício de picos de difração nas amostras PEO 0,01-0,07 calcinadas sugere que o polímero interfere na cristalização da fase γ -Al₂O₃. Entretanto, quando a quantidade do polímero foi maior (PEO 0,08-0,1), um pico pouco intenso característico da γ -Al₂O₃ em torno de 66,7° reaparece (Figura 21 (b)), indicando a fase γ -Al₂O₃ de baixa cristalinidade. Uma característica interessante nas amostras PEO 0,0 e PEO 0,1 é que apresentaram um pico de difração referente à fase γ -Al₂O₃ que pode estar relacionado com uma maior quantidade de hidroxilas na superfície como foi observado por XPS. A cristalização da γ -Al₂O₃ nas amostras com teor elevado de PEO pode ser um efeito da maior quantidade de calor de combustão liberada durante o aquecimento dos xerogéis PEO 0,08, PEO 0,09 e PEO 0,1.

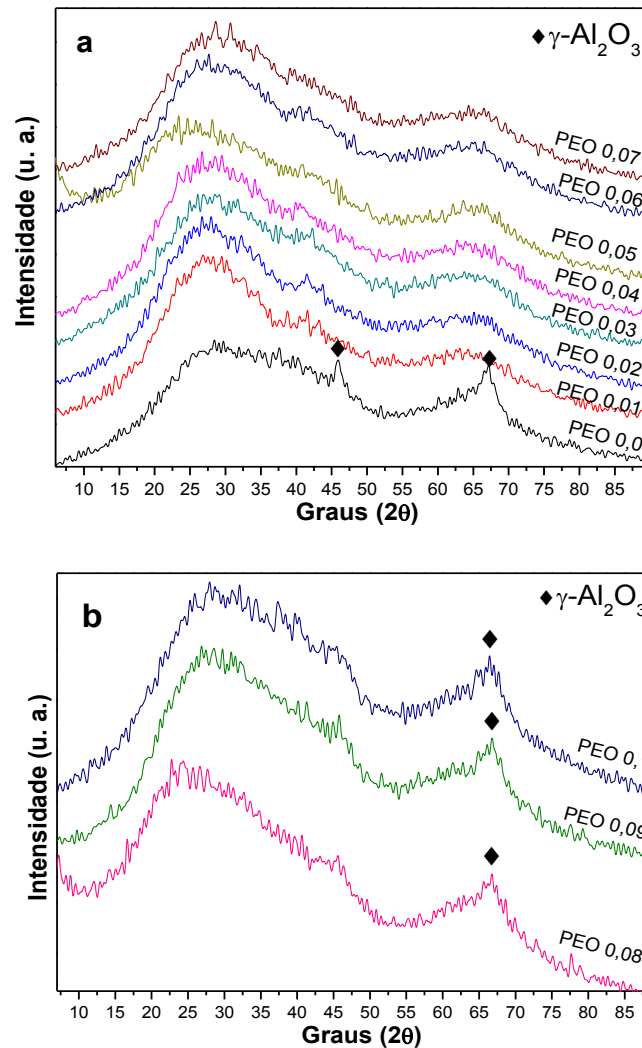


Figura 21– Difratoograma de raios X das amostras de alumina calcinadas a 700°C: a) PEO 0,0-0,07; b) PEO 0,08-0,1.

O caráter amorfo dos nos difratogramas das amostras PEO 0,01-0,07 (Figura 21 (a)) deixaram dúvidas quanto à natureza da fase de alumina que está sendo formada. Para solucionar este fato, foram realizadas medidas de potencial zeta para a amostra PEO 0,07 e o seu valor de ponto isoelétrico comparado com a literatura. As características elétricas da interface da alumina (PEO 0,07) em solução aquosa (Figura 22) revelam um comportamento anfótero, com o ponto isoelétrico (IPE) em torno de pH 8,72. Neste ponto as partículas coloidais em suspensão mostraram-se pouco estáveis do ponto de vista da repulsão eletrostática, com ausência de cargas

na superfície das nanopartículas. Este valor de IPE é consistente com o relatado na literatura para gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)^{37; 48}. Portanto as aluminas obtidas neste trabalho possuem aproximadamente o mesmo arranjo cristalino.

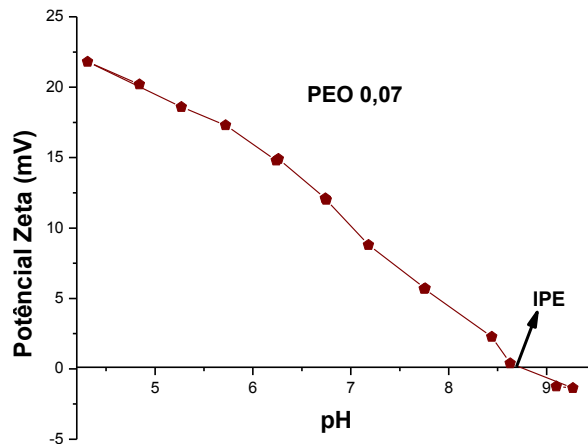


Figura 22– Potencial zeta para uma suspensão coloidal da amostra alumina PEO 0,07.

3.4.1 Textura porosa das cerâmicas

Nas Figuras 23 (a) e (b) são apresentadas as curvas de distribuição cumulativa e diferencial de tamanho de poros determinadas a partir da porosimetria de mercúrio para todas as amostras de alumina. Os resultados mostram que pequenas variações para todas as amostras de alumina. Os resultados mostram que pequenas variações na proporção de PEO adicionado a solução inicial possibilitam o controle das famílias de macro e mesoporos. Como se pode notar a adição de proporções de PEO na faixa de 0,01-0,07 favorece a formação de macroporos. Por outro lado, proporções de PEO entre 0,08 – 0,1 favorece a formação de mesoporos em detrimento dos macroporos. Uma explicação plausível para esta mudança de comportamento é supor que na faixa de composição de PEO 0,01-0,07 o sistema

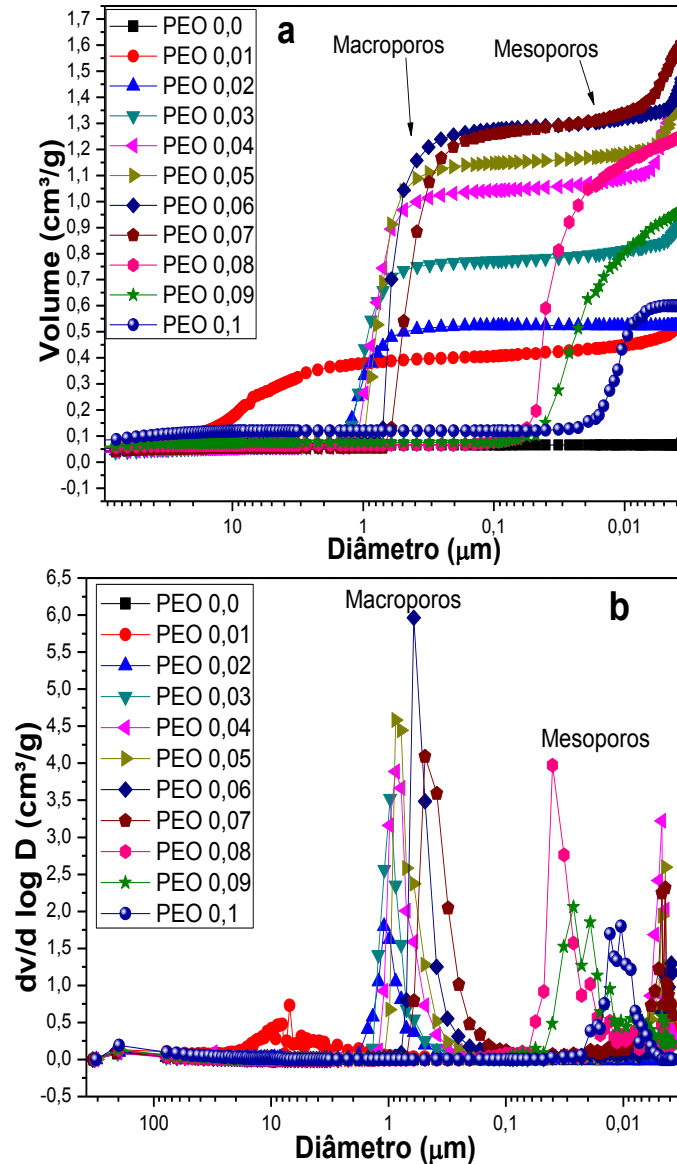


Figura 23- Efeito da quantidade de PEO na a) Distribuição volumétrica cumulativa e b) diferencial de diâmetro de poros determinadas por intrusão de mercúrio.

encontra-se em uma região próxima ao centro do diagrama da decomposição espinodal e dessa maneira favorece a formação de quantidades equivalentes das duas fases (orgânica do PEO e inorgânica). Por outro lado, o desaparecimento dos macroporos indica que o intervalo de composição entre 0,08-0,1 situa-se numa

lateral da região espinodal, que pode favorecer o engrossamento das estruturas formadas pela fase mais abundante e conseqüentemente causando uma redução na conectividade de poros¹⁶.

O volume de macroporos (Figura 24 (a)) aumentou com o volume de PEO adicionado até um valor máximo de $\approx 1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ na amostra PEO 0,07, a partir desta ocorre uma redução do volume com o aumento da quantidade do polímero. Por outro lado, o volume dos mesoporos tem uma tendência de aumento com o volume de polímeros adicionado (Figura 24 (b)), o qual alcançou um valor máximo ($1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) para a amostra PEO 0,08). O diâmetro médio de macroporos aumentou com o volume de PEO (Figura 24 (c)) para as amostras com proporção de polímero na faixa de 0,01-0,07, reduzindo o diâmetro para os demais casos. Por outro lado, o diâmetro de mesoporos diminui para baixas quantidades de polímero (PEO 0,01-0,03) e atinge os maiores valores quando a quantidade de polímero adicionada está entre PEO 0,04 e PEO 0,07 (vide Figura 24 (d)).

A fisissorção de N_2 foi empregada para avaliar a mesoporosidade das aluminas, já que esta técnica é mais adequada ao estudo dos mesoporos em relação à posimetria de mercúrio. Para uma maior clareza na análise dos resultados, as isotermas de todas as amostras mostradas na Figura 25 (a) foram divididas em duas categorias nas Figuras 25 (b) e 25 (c) onde os volumes adsorvidos/dessorvidos foram reescalados por um fator multiplicativo que aparece no eixo das ordenadas.

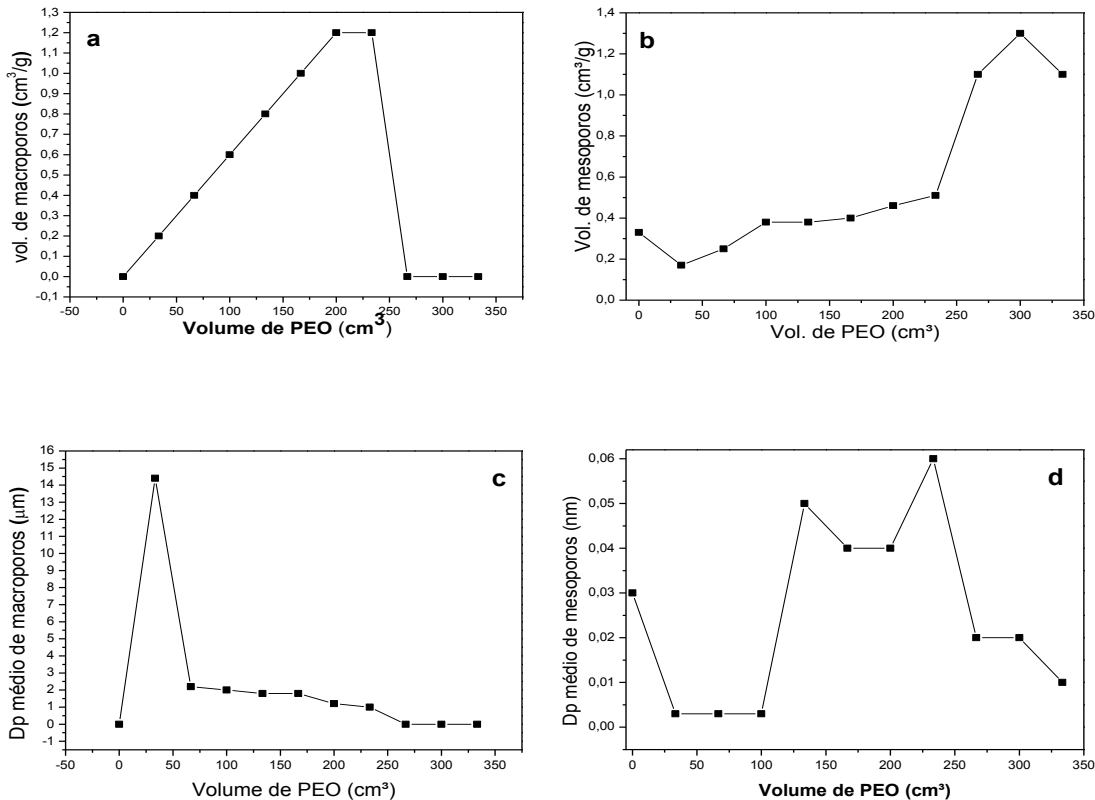


Figura 24- A dependência do volume médio de a) macro e b) mesoporos e do diâmetro médio de c) macro e d) mesoporos em função do volume de PEO adicionado.

As mudanças na estrutura porosa podem ser claramente observadas nas micrografias da Figura 26 referentes às aluminas produzidas sem (PEO 0,0) e com o polímero: PEO 0,05 e PEO 0,08. As amostras sem PEO não apresentam macroporos e somente pode ser observado na micrografia (Figura 26 (a)) de maior aumento a presença de mesoporos. As amostras produzidas com uma proporção de 0,05 de PEO apresentam macro e mesoporos como pode ser observado na Figura 26 (b). A Figura 26 (c) referente à amostra PEO 0,08 mostra que a maior quantidade de polímero suprimiu a formação de macroporos levando a predominância de mesoporos, como pode ser observar na micrografia de maior aumento.

O patamar na região de P/P_0 próximo de 1 é típico de isotermas do tipo IV encontradas em materiais mesoporosos¹⁵. A forma do laço de histerese das curvas da Figura 25 (b) das aluminas PEO 0,0–0,07, são do tipo H2 da classificação da IUPAC¹⁵, característica de poros com seção transversal irregular como, por exemplo

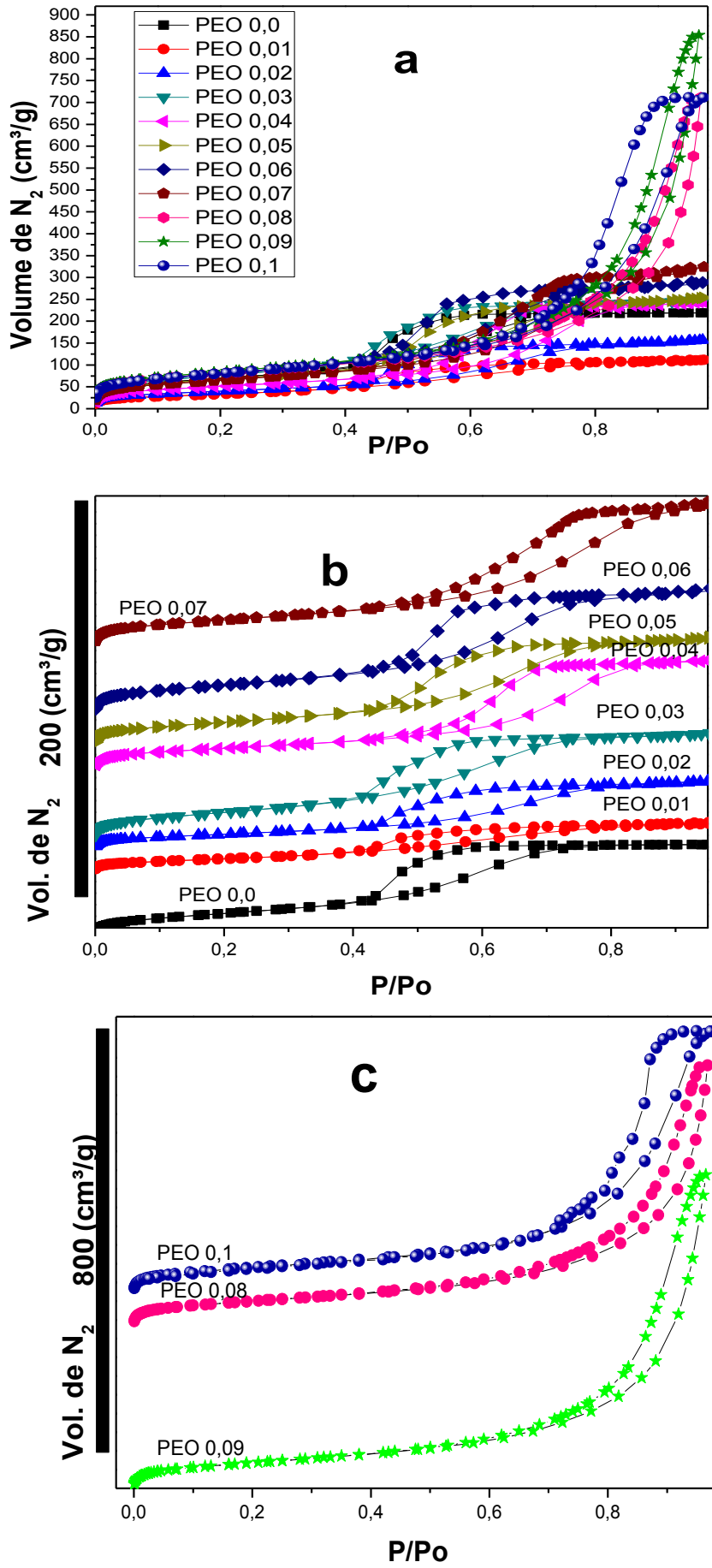


Figura 25- Efeito da quantidade de PEO nas (a) - (c) isothermas de adsorção-dessorção de N_2 .

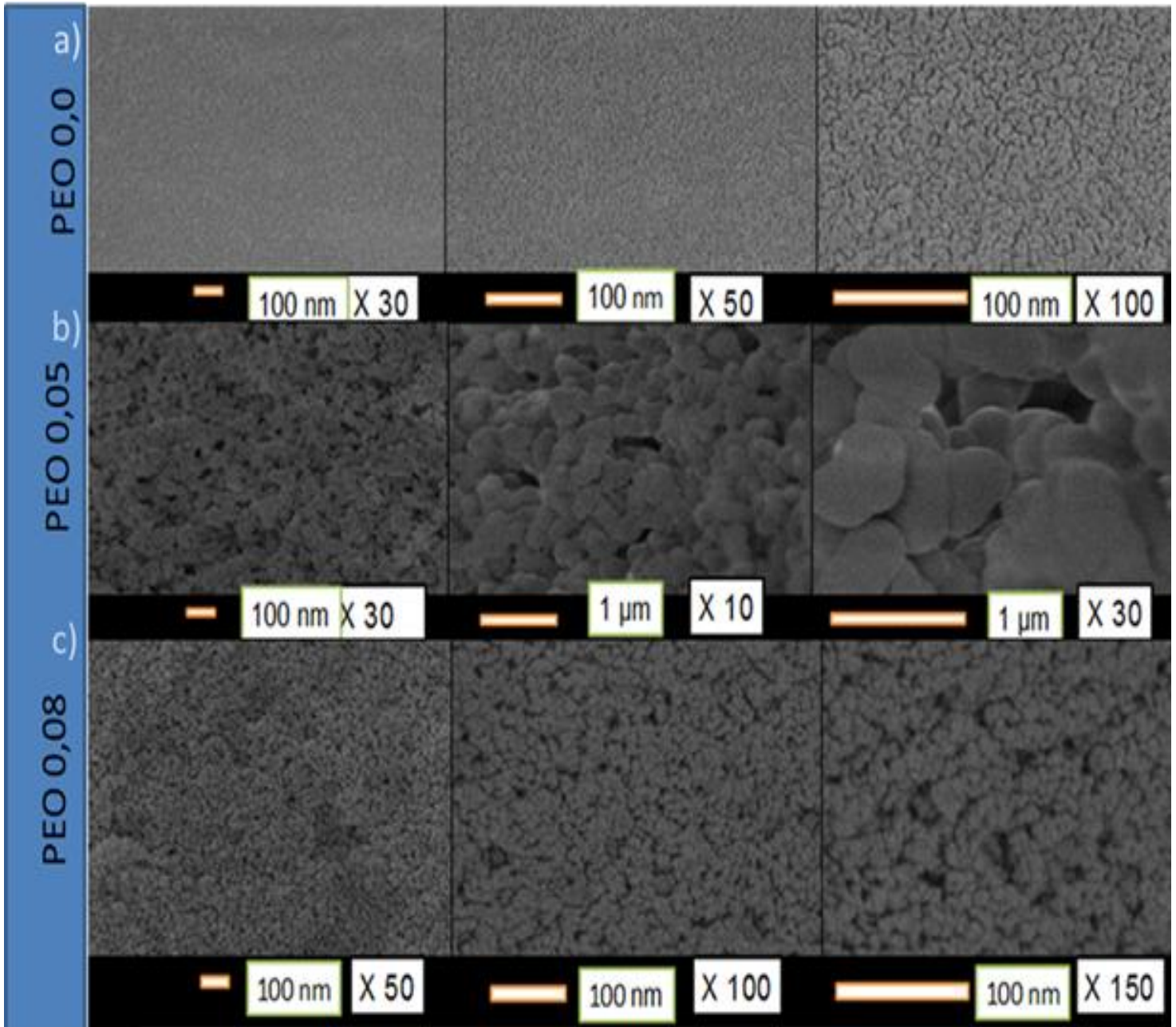


Figura 26– Micrografias das aluminas: a) PEO 0,0 b) PEO 0,05 e c) PEO 0,08.

com formato de fendas formatadas pelo empilhamento não paralelo de plaquetas. Por outro lado, as isotermas das amostras PEO 0,08-0,1 apresentaram laço de histereses do tipo H1, característicos de poros com paredes paralelas com formato semelhante a cilindros¹⁵. A amostra PEO 0,01 apresenta um laço de histerese bastante fechado e quase horizontal, podendo indicar que os mesoporos do tipo

fenda ficaram mais contraídos quando a quantidade de polímero empregada na síntese é pequena. Este comportamento pode estar relacionado com a forma de cristalização do PEO durante a secagem, estruturando-se majoritariamente em lamelas como visto na secção 3.3 deste capítulo.

De maneira análoga, dentre as aluminas macro-mesoporosas estudadas, a amostra PEO 0,07 apresentou um laço de histerese mais aberto e inclinado, indicando que o empilhamento de plaquetas ocorreu de forma muito menos paralela em comparação com a das aluminas PEO 0,01-0,05. Isto pode ser um indício que a cristalização do PEO em formato de esferulitas durante a secagem promoveu a obtenção poros mais abertos.

Na Figura 27 estão as distribuições de tamanho de poros calculadas pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH)¹⁵ considerando as isotermas de dessorção de nitrogênio. O deslocamento do máximo das curvas para a direita com a adição crescente de PEO demonstra a possibilidade do controle do diâmetro médio de mesoporos.

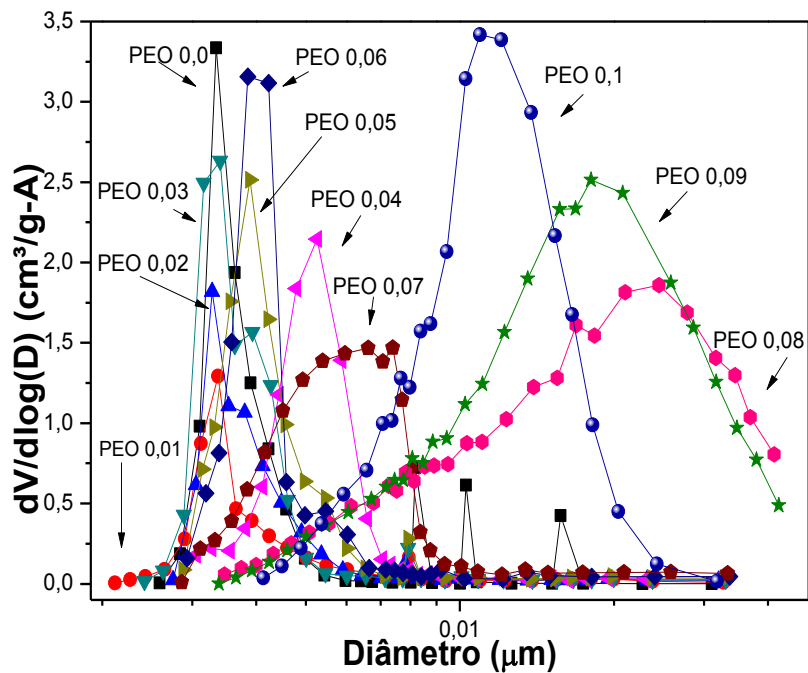


Figura 27- Distribuição diferencial de mesoporos para todas as amostras

3.4.2 Resumo de textura das cerâmicas porosas

Na Tabela 4 é apresentado um resumo das características texturais das aluminas, onde é possível observar uma tendência no aumento da área superficial específica (BET) quando foi empregada uma maior proporção molar de PEO (0,08-0,1). O diâmetro médio dos macroporos é de 7,2 μm quando a proporção de polímero é baixa (PEO 0,01), decaído bruscamente quando maiores proporções de PEO foi acionada na síntese, atingindo o valor de 0,5 μm para a amostra (PEO 0,07). O volume de meso e macroporos nas amostras PEO 0,01-0,07 variaram em um intervalo de 0,17-0,51 cm^3/g e 0,2-1,2 cm^3/g respectivamente, sendo plausível supor que as esferulitas formadas nas amostras PEO 0,07 favoreçam a formação de meso e maior distribuição de macroporos, enquanto as lamelas nas amostras PEO 0,01 dão origem a poros menores.

Tabela 4– Resumo das características texturais obtidas por: a = porosimetria de mercúrio, b=adsorção-dessorção de N₂.

Proporção de PEO nas Aluminas (molar)	Volume de macro ^a (cm ³ /g)	Volume de meso ^b (cm ³ /g)	Diâmetro de macro ^a (µm)	Diâmetro de meso ^b (µm)	Área BET ^b (m ² /g)	Volume total ^a (cm ³ /g)
0,0	0	0,33	0	0,03	252,0	0
0,01	0,2	0,17	7,2	0,003	121,8	0,52
0,02	0,4	0,25	1,1	0,003	145,1	0,52
0,03	0,6	0,38	1	0,003	275,1	0,93
0,04	0,8	0,38	0,9	0,05	186,0	1,4
0,05	1	0,4	0,9	0,04	242,3	1,4
0,06	1,2	0,46	0,6	0,04	287,1	1,5
0,07	1,2	0,51	0,5	0,06	235,9	1,6
0,08	0	1,1	0	0,02	289,8	1,3
0,09	0	1,3	0	0,02	304,7	1
0,1	0	1,1	0	0,01	290,9	0,6

3.4.3 Conclusões parciais da textura

O PEO 4000 g/mol possibilitou a produção de aluminas com controle hierárquico de poros, demonstrando ser viável como um agente direcionador de estruturas hierárquicas. Dentre as amostras macro-mesoporosas a PEO 0,06 apresentou a máxima área BET de $\approx 287 \text{ cm}^2/\text{g}$, com uma quantidade intermediária de polímero em relação às demais, apresentando características interessantes para

aplicação na remoção de corantes catiônicos ou aniônicos em relação ao seu ponto isoelétrico. Para as somente mesoporosas, a que alcançou máxima área BET de $\approx 305 \text{ cm}^2/\text{g}$ foi a amostra PEO 0,09 no qual a quantidade alta de polímero desfavoreceu a interconexão entre as rede de alumina, reproduzindo nanoestruturas menos condensadas. Porém interessante para algumas aplicações devido à sua grande área superficial específica que pode aumentar o número de sítios químicos.

CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

O emprego do método sol-gel associado à separação de fases do tipo decomposição espinodal foi eficiente para a síntese de óxidos de alumínio com textura controlada pelo ajuste da quantidade de PEO de massa molecular 4000 g/mol usado com agente indutor da decomposição espinodal. A alumina obtida após a calcinação não contém traços de cloro em sua estrutura, portanto o precursor cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é adequado para produção da espuma cerâmica com baixo teor de contaminação.

A técnica de SAXS revelou que o fenômeno de crescimento das cadeias de óxido de alumínio foi dominado pela difusão de partículas, evoluindo de sistemas diluídos para a formação de grandes objetos fractais. Para as amostras estudadas, a mais concentrada em polímero (PEO 0,09) apresentou intervalos mais suaves entre as curvas nos primeiros 20 minutos de medida em comparação com a amostra PEO 0,08. Estes fatos estão consistentes com a técnica de turbidimetria, pois a turbidez máxima diminuiu com o aumento da concentração de PEO. O efeito da concentração do PEO no crescimento das cadeias de alumina ficou claro quando comparados as amostras PEO 0,09 e PEO 0,08. A maior mobilidade das espécies de alumina nesta última favoreceu a dinâmica de agregação das partículas de óxido de alumínio nas interfaces com o polímero. Enquanto a amostra PEO 0,09 apresentou uma agregação mais lenta de partículas devido a menor mobilidade espacial dos agregados em relação à amostra PEO 0,08.

O decaimento da turbidez da amostra PEO 0,08 à PEO 0,1 demonstrou a formação de um gel cada vez mais transparente com o aumento de PEO, que está relacionado às diferentes formas de cristalização do polímero na interface com a

alumina durante a secagem, e a perda da característica macroporosa observada por porosimetria de mercúrio, e o ganho de cristalinidade de acordo com a difração de raios X.

O agente direcionador de poros PEO mostrou-se eficiente no controle da macro-mesoporosidade durante a síntese da γ -Al₂O₃, sendo que quando adicionado em proporção molares entre 0,01-0,07 foi possível controlar a distribuição de tamanho e o volume de poros para regiões muito bem definidas de macro e mesoporos. Entretanto, quando empregado proporções molares de PEO acima de 0,07 observou-se um decaimento no volume acumulado e diâmetro de poros. O emprego do polímero na síntese em proporções molares entre 0,08-0,1 possibilitou o controle das famílias de mesoporos, que apresentaram os maiores valores de área superficial específica (Área_{BET} 305 m²/g).

As aluminas de estrutura hierárquica produzidas neste trabalho foram formatadas pelo ajuste da quantidade de polímero empregada na síntese. As aluminas com macro e mesoporos foram obtidas pelo ajuste da proporção molar de PEO entre 0,01-0,07, e possuem grande potencial tecnológico para diversas aplicações, como por exemplo em catálise heterogênea e na remoção de corantes de efluentes com grupamentos químicos catiônicos e aniônicos em relação ao ponto isoelétrico de pH igual a 8,72. As aluminas mesoporosas (PEO 0,08-0,1) por apresentar as maiores áreas BET são atraentes nas aplicações supra citadas, na ativação de grupamentos químicos de dimensões inferiores a este diâmetro de poros.

REFERÊNCIAS

- 1 MARTINS, L.; CARDOSO, D.; HAMMER, P.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, n. 1/2, p. 59-65, 2011.
- 2 NAKANISHI, K.; TANAKA, N. Sol-gel with phase separation. Hierarchically porous materials optimized for high-performance liquid chromatography separations. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 9, p. 863-873, 2007.
- 3 KHOSRAVI, I.; EFTEKHAR, M. Na_{0.5}Li_{0.5}CoO₂ nanopowders: facile synthesis, characterization and their application for the removal of methylene blue dye from aqueous solution. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 6, p. 1721-1727, 2014.
- 4 WAWRZKIEWICZ, M.; WIŚNIEWSKA, M.; GUN'KO, V. M.; ZARKO, V. I. Adsorptive removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solutions and wastewater using mixed silica-alumina oxide. **Powder Technology**, v. 278, p. 306-315, 2015.
- 5 SUN, Z. X.; ZHENG, T. T.; B., Q.-B.; DU, M.; FORSLING, W. Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, n. 1, p. 247-251, 2008.
- 6 PASSOS, A. R.; MARTINS, L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Design of hierarchical porous aluminas by using one-pot synthesis and different calcination temperatures. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 242-250, 2012.
- 7 MARTINS, L.; ROSA, M. A. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1/2, p. 268-275, 2010.
- 8 NAKANISHI, K.; KOMURA, H.; TAKAHASHI, R.; SOGA, N. Phase-separation in silica sol-gels system containing poly(Ethylene Oxide) .1. Phase relation and gel morphology. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 67, n. 5, p. 1327-1335, 1994.
- 9 TOKUDOME, Y.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; HANADA, T. In situ SAXS observation on metal-salt-derived alumina sol-gel system accompanied by phase separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352, n. 2, p. 303-308, 2010.
- 10 NAKANISHI, K. Pore structure control of silica gels based on phase separation. **Journal of Porous Materials**, v. 4, n. 2, p. 67-112, 1997.
- 11 LAKES, R. Strongly cosserat elastic lattice and foam materials for enhanced toughness. **Cellular Polymers**, v. 12, n. 1, p. 17-30, 1993.

- 12 MANN, S.; OZIN, G. A. Synthesis of inorganic materials with complex form. **Nature**, v. 386, p. 313-318, 1996.
- 13 SOLLER-ILLIA, G. I. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 4093-4138, 2002.
- 14 COLOMBO, P.; VAKIFAHMETOGLU, C; COSTACURTA, S. Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 20, p. 5425-5455, 2010.
- 15 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. London: Academic Press, 1997. 303 p.
- 16 NAKANISHI, K. Sol-gel process of oxides accompanied by phase separation. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 79, n. 5, p. 673-691, 2006.
- 17 ALVES-ROSA, M. A. **Preparação de espuma cerâmica à base de zircônia pelo processo sol-emulsão-gel**. 2008. 154 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- 18 KONISHI, J.; FUJITA, K.; OIWA, S.; NAKANISHI, K.; HIRAO, K. Crystalline ZrO₂ monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons prepared by combining the alkoxy-derived sol-gel process accompanied by phase separation and the solvothermal process. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 6, p. 2165-2173, 2008.
- 19 FUJITA, K.; KONISHI, J.; NAKANISHI, K.; HIRAO, K. Morphological control and strong light scattering in macroporous TiO₂ monoliths prepared via a colloid-derived sol-gel route. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 7, n. 6, p. 511-518, 2006.
- 20 HU, M. Z. C.; HARRIS, M. T.; BYERS, C. H. Nucleation and growth for synthesis of nanometric zirconia particles by forced hydrolysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, n. 1, p. 87-99, 1998.
- 21 TOKUDOME, Y.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; HANADA, T. Synthesis of monolithic Al₂O₃ with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 14, p. 3393-3398, 2007.
- 22 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol gel processing**. Boston: Academic Press, 1990. 908 p.
- 23 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 2 n. 18 , p. 171-179, 1995.
- 24 NAKANISHI, K.; TAKAHASHI, R.; NAGAKANE, T.; KITAYAMA, K.; KOHEIYA, N.; SHIKATA, H.; SOGA, N. Formation of hierarchical pore structure in silica gel. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 17, n. 3, p. 191-210, 2000.

25 KANAMORI, K.; NAKANISHI, K.; HANADA, T. Spinodal decomposition in siloxane sol-gel systems in macroporous media. **Soft Matter**, v. 5, n. 16, p. 3106-3113, 2009.

26 SO, S.; LODGE, T. P. Interfacial tension-hindered phase transfer of polystyrene- b -poly(ethylene oxide) polymersomes from a hydrophobic ionic liquid to water. **Langmuir**, v. 31, n. 1, p. 594-601, 2015.

27 JIANG, Z.; QIU, Z. Unusual crystallization behavior of biodegradable poly(ethylene adipate) based nanocomposites induced by graphene oxide. **RSC Advances**, v. 5, n. 68, p. 55486-55491, 2015.

28 JIANG, N.; ABE, H. Miscibility and morphology study on crystalline/crystalline partially miscible polymer blends of 6-arm poly(L-lactide) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Polymer**, v. 60, p. 260-266, 2015.

29 SITI, N.; EAMOR, M. W. Mechanisms of multiple types of lamellae and spherulites in poly(L-lactic acid) interacting with poly(4-vinyl phenol). **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 214, p. 2345-2354, 2013.

30 PLATE, N. A.; LITMANOVICH, A. D.; KUDRYAVTSEV, Y. A. V. Reactions in polymer blends: experiment and theory (a review). **Polymer Science Series A**, v. 46, n. 11, p. 1834-1874, 2004.

31 HENCH, L. L.; WILSON, M. J. R. Processing of gel silica monoliths for optics - drying behavior of small pore gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1/3, p. 234-243, 1990.

32 PASSOS, A. R.; MARTINS, L.; PUCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Construção de uma câmara para monitoramento in situ do processo de secagem de géis sólidos e porosos. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1455-1458, 2011.

33 ALVES-ROSA, M. A.; MARTINS, L.; PUCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Design of microstructure of zirconia foams from the emulsion template properties. **Soft Matter**, v. 9, n. 2, p. 550-558, 2013.

34 SILVA, K. K. O. S.; PASKOCIMAS, C. A.; OLIVEIRA, F. R.; NASCIMENTO, J. H. O.; ZILLE, A. Development of porous alumina membranes for treatment of textile effluent. **Desalination and Water Treatment**, 2015. Ahead of print. doi:10.1080/19443994.2015.1018333.

35 WANG, Y.; XIA, L.; DING, J.; YUAN, N. Effect of pore depth on tribological behavior of anodic alumina films under nano-thin film lubrication. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 468, p. 226-233, 2015.

36 BANERJEE, A.; TUNGALA, V.; SALA, K.; BISWAS, K.; MAITY, J. A. Comparative study on the dry sliding wear behavior of mild steel and 6061Al-15wt.%SiCp composite. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. 6, p. 2303-2311, 2015.

37 AUGUSTINE, R. L. **Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist**. New York: Marcel Dekker, 1996. 647 p.

38 JOUNG, Y. S.; FIGLIUZZI, B. M.; BUIE, C. R. Design of capillary flows with functionally graded porous titanium oxide films fabricated by anodization instability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 423, p. 143-150, 2014.

39 HUANG, J.; LIU, Y.; YUAN, J.; LI, H. Al/Al₂O₃ composite coating deposited by flame spraying for marine applications: alumina skeleton enhances anti-corrosion and wear performances. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 23, n. 4, p. 676-683, 2014.

40 ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; TOHIDIFAR, N. Study of thermodynamic and transport properties of aqueous system containing poly(ethylene glycol) dimethyl ether 2000 and poly(propylene glycol) 400. **Journal of Molecular Liquids**, v. 207, p. 80-89, 2015.

41 GOOßEN, S.; BRÁS, A. R.; PYCKHOUT-HINTZEN, W.; WISCHNEWSKI, A.; RICHTER, D.; RUBINSTEIN, M.; ROOVERS, J.; LUTZ, P. J.; JEONG, Y.; CHANG, T.; VLASSOPOULOS, D. Influence of the solvent quality on ring polymer dimensions. **Macromolecules**, v. 48, n. 5, p. 1598-1605, 2015.

42 SIMONOVA, M. A.; ZAMYSHLYAYEVA, O. G.; SIMONOVA, A. A.; FILIPPOV, A. P. Conformation of the linear-dendritic block copolymers of hyperbranched polyphenylenegermane and linear poly(methylmethacrylate). **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 20, n. 3, p. 223-230, 2015.

43 SAKKA, S. Rheology of sol-gel processing. In: AEGERTER, M. A.; JAFELICCI JUNIOR, M.; D. F.; ZANOTTO, E. D. (Ed.). **Sol-gel science and technology**. Singapore: World Scientific, 1989. p. 76-102.

44 ZHANG, Q.; FAN, J.; FENG, J. Formation of banded spherulites and the temperature dependence of the band space in olefin block copolymer. **RSC Advances**, v. 5, n. 54, p. 43155-43163, 2015.

45 BAI, S.; WANG, Q. Miscible crystalline/crystalline polymer blends of polyoxymethylene copolymer/poly(ethylene oxide) with interpenetrated spherulites and enhanced properties. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, 2015. doi:10.1002/vnl.21467. Ahead of print.

46 GUO, X.; LI, W.; NAKANISHI, K.; KANAMORI, K.; ZHU, Y.; YANG, H. Reparation of mullite monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 10, p. 1967-1974, 2013.

47 TENA, A.; MARCOS-FERNÁNDEZ, A.; PALACIO, L.; PRÁDANOS, P.; LOZANO, A. E. A. J.; HERNÁNDEZ, A. On the influence of the proportion of PEO in thermally controlled phase segregation of copoly(ether-imide)s for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 434, p. 26-34, 2013.

48 WIŚNIEWSKA, M.; CHIBOWSKI, S.; URBAN, T. Impact of anionic and cationic polyacrylamide on the stability of aqueous alumina suspension-comparison of adsorption mechanism. **Colloid and Polymer Science**, v. 293, p. 1171-1179, 2015.

Anexo: Resultado que não foi apresentado no trabalho: Análise térmica da amostra PEO 0,08.

