

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Materiais nanoporosos

Um material nanoporoso é um material constituído por uma estrutura na fase sólida que possui no seu interior cavidades, canais ou interstícios na escala nanométrica (na ordem de 10^{-9} m). As propriedades deste tipo de materiais são função tanto da natureza da parte sólida como também da distribuição de tamanhos, forma e tipo de poros que possui, os quais lhe conferem características que definem sua classificação.

Os poros têm sido classificados de acordo com três aspectos que os caracterizam: *i*) dependendo da sua disponibilidade ao ambiente externo (WARA, 1996), *ii*) dependendo do diâmetro dos poros e *iii*) de acordo com a sua geometria. Pela sua conexão com a superfície externa eles podem ser fechados ou abertos (vide Figura 2.1); os poros fechados se encontram isolados totalmente de seus vizinhos e determinam propriedades macroscópicas como resistência mecânica e condutividade térmica; os poros abertos possuem canais contínuos que os comunicam com a superfície externa do material gerando uma estrutura reticulada. Um tipo especial destes poros são os poros penetrantes, que têm pelo menos duas aberturas situadas em duas partes do material, sendo ativos especialmente em processos de adsorção de gases e fluxo de fluidos. A classificação de acordo com o diâmetro dos poros tem sido feita pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (SING, 1985), que os tem denominado como microporos (diâmetro < 2 nm), mesoporos (diâmetro na faixa de 2-50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm) (WARA, 1996; ISHIZAKI, KOMARNENI e M., 1998; GUOZHONG, 2004; CRESGE, 1992; FULVIO, 2009). A classificação se baseia em análises de tamanhos de poros procedentes de estudos de adsorção de nitrogênio na sua temperatura de ebulição e na largura estatística das camadas de moléculas de N_2 adsorvidas nas paredes dos poros

(HERNÁNDEZ, 2003). A classificação geométrica os divide geralmente em poros cilíndricos, tipo funil, tipo fenda, com formato de garrafa, e cavidades ou ocos; sendo que estes últimos se caracterizam por serem gerados entre esferas de sólido conectadas.

Cada uma das aplicações do material nanoporoso tira proveito da geometria, tamanho e distribuição de tamanhos dos poros, pelo que a criação controlada de poros com todas estas características é quiçá o fator mais importante no desenvolvimento de materiais nanoporosos. O controle é levado a cabo com o uso de ferramentas de caracterização de porosidade especializadas (HEO, 2006), algumas das quais são tratadas na secção 2.7.

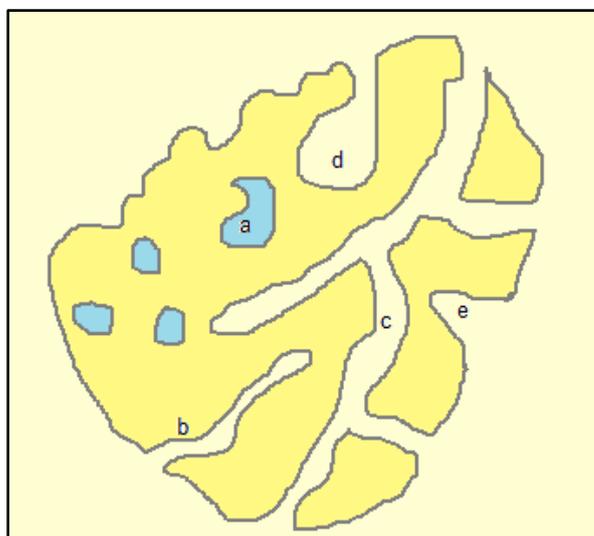


Figura 2.1 - Representação esquemática de alguns tipos de poros. a) fechados, b) abertos, c) abertos penetrantes, d) tipo garrafa, e) tipo funil

Existem diversos métodos para originar uma estrutura nanoporosa, cuja escolha irá depender das características desejadas no material. Assim pode-se identificar: precipitação/aglomeração de partículas; cristalização hidrotérmica, em que poros de tamanho molecular são produzidos pelo ordenamento peculiar de unidades de construção, como ocorre em zeólitas; dissolução seletiva, onde é eliminado algum componente do sistema que ocupava um espaço reticular; eliminação de material volátil, onde o material eliminado deixa espaços vazios remanescentes; e sinterização de pós nanométricos (ISHIZAKI, KOMARNENI e M., 1998). Como se explicará nas seções 2.4-2.6, as duas últimas técnicas podem

se juntar de forma que, assim, a primeira se ocupa da formação de um pó com características desejadas, e a segunda se ocupa da consolidação até a obtenção de uma estrutura porosa.

2.1.1. Cerâmicos Nanoporosos

A natureza do material estrutural permite classificar os materiais porosos em poliméricos, metálicos, de vidro e cerâmicos, sendo que este último tipo vem sendo o de maior importância industrial. Os materiais porosos cerâmicos reúnem características tais como alta resistência química, térmica e mecânica, alta permeabilidade, valores de densidade intermediária e tempo de vida longo. Os processos de obtenção destes materiais cerâmicos, para aplicações científica, industrial e comercial, permitem controlar a distribuição de tamanhos de poro de acordo com o que se deseja.

As propriedades dos cerâmicos nanoporosos têm permitido as seguintes aplicações industriais (ISHIZAKI, KOMARNENI e M., 1998; FANG, 2004):

- Membranas de alta eficiência na separação de gases
- Membranas catalíticas para processamentos químicos
- Substratos eletrônicos porosos para dispositivos eletrônicos de alta velocidade
- Precursores aplicados na comunicação ótica
- Isolantes térmicos de alta eficiência
- Eletrodos porosos para células combustíveis
- Separação de eletrodos para baterias
- Materiais para armazenamento de combustíveis, tais como gás natural e hidrogênio.
- Adsorventes seletivos para limpeza ambiental e,
- Filtros particulados reutilizáveis.

No presente trabalho se fará referência à aplicação dos cerâmicos nanoporosos como membranas de separação.

2.2. Nanomembranas Cerâmicas

As membranas cerâmicas porosas são interfaces delgadas que, em contato com uma substância, permitem, ou não, sua passagem através dela. Elas têm diversos usos científicos e industriais, sendo que uma das aplicações que têm sido bastante desenvolvidas é seu emprego em processos de separação de gases.

Têm-se desenvolvido diversas nanomembranas cerâmicas para sua aplicação em processos de ultrafiltração e microfiltração (diâmetro de poro 10-10000nm), osmose reversa e separação de gases (WARA, 1996; JEFFREY BRINKER e SCHERER, 1990; JULBE, FARRUSSENG e GUIZARD, 2001), e uma variedade de separações industriais (AKBARNEZHAD, MOUSAVI e SARHADDI, 2010). Na sua maioria, essas membranas são criadas a base de óxidos metálicos tais como alumínio, titânio e silício (KANG, 2007).

As membranas cerâmicas podem ser distinguidas como isotrópicas ou anisotrópicas (WARA, 1996), e são produzidas tanto por processos de sinterização ou por processos sol-gel (AKBARNEZHAD, MOUSAVI e SARHADDI, 2010), que permitem gerar membranas com porosidade controlável e de diâmetros menores (100 - 1000nm.).

Geralmente as membranas usadas nos processos de separação de substâncias estão compostas de várias camadas de membranas com porosidade de diâmetro cada vez menor; assim, eles se compõem de uma camada macroporosa que serve de suporte mecânico, uma ou duas camadas intermediárias que servem de ponte entre as camadas macro e microporosas e uma camada microporosa que é onde a separação é levada a cabo.

As vantagens derivadas do uso destas membranas na separação física de misturas estão fundamentadas em serem ecologicamente mais favoráveis do que outras tecnologias de separação, não precisam de aditivos, as filtrações que promovem são suaves no sentido de que não causam transformações de fase nas substâncias trabalhadas, e são altamente seletivas (KANG, 2007; ANDERSON, 1994). Uma membrana cerâmica oferece alta estabilidade térmica, química e mecânica (AKBARNEZHAD, MOUSAVI e SARHADDI, 2010). Sua resistência mecânica e ao choque térmico é maior quanto menor é o tamanho de grão (CHEN,

JORDAN e MAURICE, 2008). Ela pode ser esterilizada a vapor ou por retro lavagens, tem alta resistência à abrasão e não se degrada com bactérias, o que se traduz em fluxos altos, possibilidade de ser regenerada e alta durabilidade (AKBARNEZHAD, MOUSAVI e SARHADDI, 2010). Estas membranas podem apresentar alto peso e altos custos. No entanto, estas características são compensadas pelas grandes vantagens que têm e, sobretudo pela alta seletividade (AKBARNEZHAD, MOUSAVI e SARHADDI, 2010) e pela longa vida útil (KANG, 2007).

Sua funcionalidade lhes tem conferido superioridade frente às membranas poliméricas. Suas características as tornam adequadas na indústria, em situações que requerem um bom desempenho em processos com temperaturas elevadas, ou que exigem um comportamento estável na presença de substâncias de acidez ou basicidade extremas e a solventes orgânicos. Dependendo do caso, não devem apresentar reação com as substâncias a serem separadas (BAKER, 2004), o que não é satisfatoriamente obtido com membranas poliméricas. São particularmente adequadas na indústria de alimentos, em processos associados à biotecnologia e em aplicações farmacêuticas, onde se requerem repetidas esterilizações com vapor, a submissão a processos de limpeza com substâncias agressivas, a aplicação sob pressão de uma substância limpadora líquida para retro lavagem, entre outros. Este tipo de membranas não perde suas excelentes propriedades após algumas centenas de horas de uso como acontece com outros materiais (ANDERSON, 1994).

Em geral, as aplicações das nanomembranas cerâmicas estão distribuídas nos seguintes campos (BV):

– Indústria química: na separação de gases (GBOLAHAN e MOJTABA, 2011), na limpeza e separação de produtos, na limpeza ambiental (SUZUKI e MORGAN, 2009), separação e recuperação de catalisadores, recuperação de pigmentos e corantes, dessalinização de produtos, limpeza e reciclagem de solventes orgânicos, concentração de suspensões poliméricas e de soluções hidroxi-metálicas;

- Indústria dos metais e de engenharia de superfícies: no tratamento de águas residuais para processos de moagem, recuperação de metais pesados, reciclagem e desengorduramento, tratamento de emulsões água/óleo;
- Indústria do papel, têxteis e alimentos;
- Em processos ambientais e de reciclagem: recuperação de fármacos e pesticidas, retenção de microrganismos e retenção de substâncias radioativas.

Outra aplicação de importância se dá em reações de desidrogenação. Estas reações requerem que o hidrogênio produzido seja retirado para o exterior por permeabilidade através das membranas, com o fim de dirigir a reação à formação de maior quantidade de produto, incrementando o avanço da reação. Estes processos ocorrem a temperaturas elevadas, de forma que uma membrana cerâmica seria o material ideal a ser empregado. A permeabilidade a través destas membranas faz com que elas também sejam usadas em reatores para a condução exclusiva através dos poros, de íons de oxigênio e hidrogênio em determinadas reações químicas. Em alguns casos têm sido usadas também como suporte de outra membrana coloidal a qual a funcionaliza (BAKER, 2004).

Apesar do custo elevado, as membranas cerâmicas são altamente favoráveis nos processos de separação vapor/vapor de substâncias com pontos de ebulição parecidos tais como etileno (p.e. -103.9°C) de etano (p.e. -88.9°C), propileno (p.e. -47.2°C) de propano (p.e. -42.8°C), e n-butano (p.e. -0.6°C) de isobutano (p.e. -10°C), cuja separação eficaz se obtém em grandes torres com complicados processos de altas relações de refluxo, e que apresentam excelentes resultados com a substituição destes processos pelo uso de uma membrana cerâmica de separação. Com o emprego de membranas poliméricas, até mesmo com as mais rígidas, surgem inconvenientes tais como plastificação e perda de seletividade, apresentando resultados pouco significativos. Este é mais um dos casos em que o uso de membranas cerâmicas produz os melhores resultados e elimina a ideia de que o custo possa ser uma desvantagem, pois seus benefícios o justificam.

Entre os materiais mais usados para a elaboração deste tipo de nanomembranas estão os óxidos de Al, Si e Ti, além de Zr, Nb, metais de transição, e combinações dos anteriores. No entanto, óxidos ainda inexplorados podem representar a solução de algumas limitações que estas membranas ainda

apresentam, sem deixar de fornecer os benefícios que vêm apresentando (DEL COLLE, FORTULAN e FONTES, 2011). Um dos óxidos metálicos que possuem propriedades singulares é o óxido de magnésio (MgO) e, portanto, vale a pena ser estudado na produção de nanomembranas.

2.3. Óxido de Magnésio

O óxido de Magnésio (MgO), conhecido também como magnésia, é um composto químico cuja estrutura corresponde à estrutura sal de rocha, formada pela interpenetração de duas redes cúbicas de face centrada (CFC), uma de ânions de oxigênio e outra de cátions de magnésio. O MgO sólido é de cor branca, possui uma densidade de $3,59 \text{ g/cm}^3$, peso molecular de $40,31 \text{ g/mol}$, temperatura de fusão = 2800°C (3073K), temperatura de ebulição = 3600°C (3873K), $\Delta H_f = 77,4 \text{ kJ/mol}$, parâmetro de rede cristalina $a = 0,4211\text{nm}$ (CHEN, JORDAN e MAURICE, 2008; BARRY e GRANT, 2007; NORAZIAHWATI, 2010) e capacidade calorífica $C_p = 115,8 \text{ (J/ mol K)}$ (SHACKELFORD e DOREMUS, 2008).

Quanto a suas propriedades mecânicas, na medida em que o tamanho de um grão de MgO decresce, a resistência mecânica do material incrementa. O tamanho de grão é determinado pelo tamanho das partículas iniciais de pó e a forma na qual elas foram sinterizadas (BARRY e GRANT, 2007).

Na medida em que o valor da sua condutividade k diminui, os efeitos de isolamento térmico são melhores, assim, o MgO em pó apresenta uma condutividade de $0,52\text{W/m.K}$ numa temperatura máxima de 2200°C enquanto que o MgO sólido apresenta uma condutividade de $2,94\text{W/m.K}$ numa temperatura máxima de 2300°C . (BARRY e GRANT, 2007)

O MgO nanocristalino tem tido aplicações atrativas para alguns catalisadores devido a sua grande área superficial, que suporta as partículas de um catalisador e assegura que o gás da reação sofra a catálise, geralmente reforçando as propriedades dos agentes depositados na sua superfície (JIUA, 2008). Tem sido usado em remediação de águas contaminadas, como quimisorvente

(BHAGIYALAKSHMI, LEE e JANG, 2010), como aditivo na indústria refratária e em pinturas, entre outros (DING, 2001). Qualidades como alta resistência à corrosão o tornam um importante refratário na fabricação de aço (LATHA KUMARI, 2009). Tem sido usado como espuma de revestimento de fornos em estruturas micro ou macroporosas, apresentando rigidez, inércia química, e estabilidade térmica. Usado como filtro, o diâmetro e características de poro podem ser controlados para se adequar ao propósito.

O MgO ou Magnésia, se encontra na natureza na forma do mineral Periclásio, formado principalmente pela decomposição da Dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. Suas formas comerciais são o carbonato de magnésio ou Magnesita (MgCO_3) e o hidróxido [$\text{Mg}(\text{OH})_2$], sendo China, Rússia e Turquia os países com maior produção da Magnesita. Nos minérios, o MgO contém impurezas de silício, ferro, alumínio, manganês e cálcio, geralmente na forma de minerais tais como magnetita, mica, talco e quartzo, os quais são separados do mineral da Magnesita por processos físico-mecânicos, gerando o carbonato de magnésio ou Magnesita pura. O carbonato é tratado termicamente acima de 1700°C para gerar o MgO, processo no qual os cristais crescem.

Em geral o MgO pode ser obtido através do tratamento térmico de seu carbonato (MgCO_3), o qual produz o respectivo hidróxido (JIUA, 2008). As estruturas de MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ podem se converter uma na outra através de processos de hidratação ou desidratação ($\text{MgO} \leftrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$) (BARRY e GRANT, 2007; LÓPEZ, GARCÍA-CRUZ e GÓMEZ, 1999), assim, facilmente pode ser obtido seu óxido a partir do hidróxido.

Em geral, as propriedades finais de um nanocristal irão depender da sua forma, estado de aglomeração e processos de preparação. A magnésia também é produzida da água de mar que contém perto de um 1,28g de Mg^{+2}/kg e representa 60% da produção nos Estados Unidos. Sua extração ocorre por precipitação do hidróxido [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] quando os correspondentes sais do magnésio reagem com uma base forte, causando a precipitação do hidróxido, que é lavado, filtrado e calcinado para obter o MgO. Mais uma técnica de obtenção de MgO é a partir de salmouras, na qual o cloreto de magnésio MgCl_2 se decompõe no seu hidróxido (BARRY e GRANT, 2007).

Estruturas nanoporosas de MgO, ou suas respectivas nanopartículas, com formas versáteis e de tamanho controlado podem ser obtidas mediante métodos tais como a técnica sol-gel (JULBE, FARRUSSENG e GUIZARD, 2001) tomando como precursor seu respectivo nitrato (FANG, 2008). Em geral, nanopartículas de MgO podem ser obtidas mediante três tipos de métodos dependendo da fase trabalhada. Assim, se tem os métodos de fase sólida, gasosa ou líquida. O método de fase sólida é um método mecânico e serve para obter partículas com tamanho acima de 100nm; o método da fase gasosa permite controlar o tamanho de grão e fazer uma produção em larga escala, mas apresenta altos custos tanto, pelos equipamentos quanto pela dificuldade de coletar o produto formado e pela contaminação que representa. Os métodos em fase líquida incluem, além de alguns tipos de precipitações, o método sol-gel, que é uma opção promissora para a fabricação em larga escala de nanoestruturas de MgO (GUOZHONG, 2004; LÓPEZ, GARCÍA-CRUZ e GÓMEZ, 1999; FANG, 2008; FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2004) pois requer baixas temperaturas, é de fácil operação e permite um ótimo controle da porosidade do sistema (GUOZHONG, 2004; KUMARR e SUMAR, 2008; DING, 2001; FANG, 2008).

2.4. Obtenção de Nanoestruturas

2.4.1.

Método sol-gel

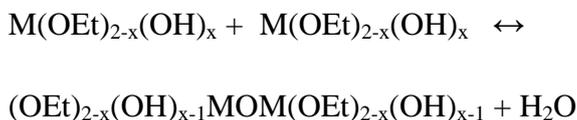
A técnica sol-gel consiste em uma hidrólise/condensação dos precursores, seguida de um tratamento térmico (GBOLAHAN e MOJTABA, 2011) e em alguns casos de sinterização (GUOZHONG, 2004; NORAZIAHWATI, 2010; KUMARR e SUMAR, 2008; JIUA, 2008; LÓPEZ, GARCÍA-CRUZ e GÓMEZ, 1999; FANG, 2008; MONCADA, QUIJADA e RETUERT, 2007). Entre os reagentes mais comuns usados como precursores estão os aluminatos, os boratos, sais orgânicos e inorgânicos, os alcóxidos (FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2004), dos quais têm sido extensamente estudados aqueles procedentes de metais de transição

pela sua possibilidade de funcionalização. A preparação direta de óxidos metálicos partindo dos nitratos correspondentes também vem sendo estudada e desenvolvida com sucesso (JIUA, 2008; FANG, 2008; ARAMENDÍA, 2003). As reações de hidrólise e condensação são processos de passos múltiplos que acontecem tanto sequencialmente quanto em paralelo, sendo que só os sequenciais são reversíveis (GUOZHONG, 2004). As reações envolvidas no método sol-gel seguem o seguinte esquema para o caso dos precursores tipo alcóxidos:

Hidrólise:



Condensação:



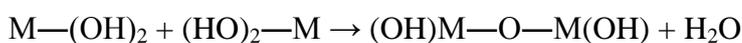
Onde M = metal, OEt = grupo etoxi, OH = grupo hidroxil

Para o caso em que o precursor seja um sal metálico de cátion bivalente temos:

Hidrólise:



Condensação:



No processo, parte-se de uma solução do precursor metálico, a qual mediante a hidrólise/condensação começa a formar uma suspensão coloidal conhecida como sol, que consiste em uma fase dispersante líquida e partículas sólidas suspensas com tamanho de 1-100nm. Essas partículas provavelmente se polimerizam mediante reações de substituição nucleofílica até a formação de um gel (LÓPEZ, GARCÍA-CRUZ e GÓMEZ, 1999). Um gel consiste de duas fases contínuas, uma sólida e uma fluida de dimensões coloidais. A continuidade faz

referência à possibilidade que tem a fase sólida (ou então a líquida) de atravessar de um lado ao outro a amostra que constitui, sem ter que passar pela outra fase do sistema (JEFFREY BRINKER e SCHERER, 1990).

As vantagens do processo sol-gel são que a técnica procede em condições suaves de pressão e temperatura (MONCADA, QUIJADA e RETUERT, 2007). É possível obter produtos com alta pureza (FULVIO, 2009), permite o controle do tamanho e da forma dos poros no material (KANG, 2007), os produtos apresentam homogeneidade na porosidade (FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2004) e extensa área superficial (RAHAMAN, 2003). Além disso, podem ser evitadas desvantagens inerentes ao processo, tais como custo das matérias primas, processos lentos, e grandes encolhimentos (JEFFREY BRINKER e SCHERER, 1990). É uma técnica bastante empregada na obtenção de materiais porosos e uma das principais técnicas usadas na preparação de membranas cerâmicas de separação (GBOLAHAN e MOJTABA, 2011). Segundo (AKBARNEZHAD, MOUSAVI e SARHADDI, 2010), *Leenaars et.al.* foram os primeiros pesquisadores que a usaram com esse propósito. Tem sido demonstrado que as membranas sol-gel são ótimas no desempenho de separação gasosa pela sua alta seletividade (KANG, 2007).

As duas rotas principais pelas quais uma membrana sol-gel é obtida são chamadas de coloidal e polimérica, mesmo que as duas estejam no limite coloidal (WARA, 1996). Na coloidal, um sal metálico é misturado com água para a formação de um sol cujas partículas são da ordem de 1-1000nm, o qual posteriormente forma um gel coloidal com a ajuda de um agente gelificante. Na rota polimérica é empregado um precursor organometálico¹ que é dissolvido num solvente orgânico ou apolar para formar um sol de partículas menores que 1nm, o qual posteriormente gera um gel polimérico (RAHAMAN, 2003). Na membrana obtida de um sol polimérico, o tamanho dos poros é determinado pelo grau de ramificação do polímero inorgânico.

¹ Uma substância organometálica possui estrutura química em que um átomo de carbono forma um enlace covalente diretamente com um átomo metálico.

O gel obtido no processo deve ser submetido a tratamento térmico para eliminação de água, e pode ser submetido à sinterização de pó para a obtenção da estrutura porosa.

Estudos recentes fazem uso da técnica sol-gel em combinação com a autocombustão, que já tem extensa aplicação na produção de nanoestruturas, sobretudo de nanoóxidos (WARA, 1996; FANG, 2008). Mesmo que a técnica sol-gel permita o controle no tamanho da partícula, gere produtos de composição constante, alta pureza e seja um processo reprodutível, o uso de uma matriz autocombustível permite o controle da morfologia das partículas, sendo possível a obtenção de nano esferas, cilindros ou estruturas planas bilaminares (FANG, 2008; MONCADA, QUIJADA e RETUERT, 2007).

2.4.2. Método de Nano-Matriz

Uma das técnicas atualmente empregadas, que muitas vezes é combinada com a técnica sol-gel é o método de nano-matriz (GUOZHONG, 2004; CRESGE, 1992; FULVIO, 2009; MONCADA, QUIJADA e RETUERT, 2007), que consiste em introduzir no sistema uma fase diferente da fase de interesse (DEL COLLE, FORTULAN e FONTES, 2011), a qual geralmente é um polímero, que dependendo da sua disposição tridimensional serve de padrão para modelar o formato e o tamanho das partículas em questão e que é eliminado ao final do processo por combustão. A técnica representa a obtenção de dois tipos de material, um sistema nanoporoso ou um conjunto de nanopartículas soltas em pó, as quais poderão depois ser sinterizadas até um grau em que ainda mantenham porosidade intra-partículas. A grande vantagem do uso das matrizes é a possibilidade de controlar a morfologia das partículas e, assim, obter estruturas esféricas (zero-dimensionais), cilíndricas (uni-dimensionais) ou laminares (bi-dimensionais) (GUOZHONG, 2004; MONCADA, QUIJADA e RETUERT, 2007).

Assim, num sistema sol-gel com o emprego de uma nano-matriz, no caso de que o precursor seja um sal, a etapa da condensação terá nanopartículas de

hidróxido metálico que embebem ou que são embebidas por um polímero orgânico, as quais viram partículas de óxido metálico com o tratamento térmico até que sejam liberadas pela combustão da parte orgânica e fiquem prontas para a etapa de sinterização.

A parte orgânica precisa ser um polímero, pois além de poderem formar uma estrutura ramificada que confere a capacidade de definir o formato das partículas, também possuem ponto de combustão muito baixo em relação ao material de interesse no sistema, de forma que serão facilmente eliminados com aplicação de temperatura. Sua solubilidade deverá ter afinidade com as fases presentes no sistema.

Um dos polímeros conhecidos comercialmente e que apresenta esse tipo de características é o álcool polivinílico, PVA. Uma diferença marcante do PVA para outros polímeros é sua conhecida capacidade como agente gelificante, para favorecer a gelificação e imobilizar o cátion, e como dispersante, pelo qual pode cooperar adicionalmente no sistema evitando aglomerações (SUBRAMANIA, ANGAYARKANNI e VASUDEVAN, 2007).

2.5. Matrizes de Álcool polivinílico

O Álcool polivinílico é uma substância química de fórmula $(C_2H_4O)_x$. Sua apresentação é de um pó granular cuja cor varia entre o translúcido, branco ou creme, é solúvel em água, parcialmente solúvel em álcool, e insolúvel em solventes apolares. Tipicamente uma solução 5% w/w apresenta pH de 6.5, tem ponto de fusão entre 180 e 200°C, possui peso molecular entre 26000 e 30000, sendo que o peso molecular da unidade repetidora é de 44.0g/mol, seu grau de hidrólise está entre 86.5 e 89%, é um composto químico altamente higroscópico².

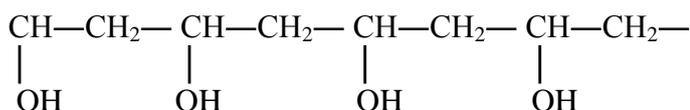
É importante lembrar que, na literatura, o álcool polivinílico às vezes é referenciado como PValc ou PVOH, sendo que a nomenclatura PVA é usada em alguns casos para se referir ao acetato polivinílico, que é o monômero precursor industrial do álcool polivinílico (CRAVER e CARRAHER, 2000). No entanto, ao

² Um composto higroscópico é aquele que tem a faculdade de absorver água do meio.

longo deste texto se faz referência ao PVA como sendo o próprio álcool polivinílico.

A polimerização do PVA ocorre mediante uma muito rápida propagação da adição cabeça a cabeça dos monômeros que o compõem, polimerização que tem sido bastante discutida tanto por interesses químicos quanto por interesses industriais. O polímero é capaz de formar ligações de hidrogênio tanto com as moléculas da água quanto com os grupos OH que fazem parte da sua própria cadeia estrutural, formando assim inter e intra ligações. Ligações extensivas de hidrogênio podem levar o PVA à cristalinidade parcial, um complicador para sua solubilidade na água. O PVA comercial tem a característica de ser atáctico³, o que diminui sua cristalinidade e por tanto o faz solúvel em solventes polares (CRAVER e CARRAHER, 2000).

O polímero de PVA segue a seguinte estrutura:



Este composto pode ser usado como matriz na formação de poros de outra fase (WEERAPATH, SIWAPORN e I-MING, 2008), pois mesmo que a cadeia do PVA seja linear, o arranjo desta molécula no sistema, com as interações de hidrogênio mencionadas no parágrafo anterior, faz com que a cadeia seja capaz de encapsular partículas de outra fase. No caso de um sistema sol-gel, as partículas isoladas serão cátions metálicos. O PVA evita a segregação das partículas principalmente por impedimento estérico. Ao mesmo tempo, os cátions metálicos são imobilizados também pelos próprios grupos OH remanescentes no polímero.

A formação de poros pela matriz de PVA ocorre no momento de sua eliminação por combustão. É claro que o material objeto de estudo que conformará a estrutura porosa, deverá possuir um ponto de combustão, ou então de fusão, muito maior do que o ponto de combustão do PVA, o qual está por volta dos 600°C.

³ Nas cadeias moleculares orgânicas de carbono, diz-se dos compostos em que as moléculas unidas aos átomos de carbono estão dispostas ao acaso, ou aleatoriamente.

2.6. Sinterização e seus parâmetros na obtenção de nanoestruturas

A sinterização é a técnica pela qual um material em pó é transformado em uma estrutura sólida mediante tratamento térmico a uma temperatura inferior ao seu ponto de fusão. A maior parte das cerâmicas em pó precisa ser sinterizada para produzir uma microestrutura com as propriedades desejadas. Estas propriedades estão diretamente influenciadas por variáveis do processo de sinterização tais como temperatura de tratamento térmico, pressão aplicada ou grau de compactação, tamanho médio de grão e tipo de atmosfera de trabalho. Estas são propriedades que podem ser controladas com exatidão. No entanto existem outras que requerem um controle mais dispendioso tais como características morfológicas do pó e empacotamento das partículas (RAHAMAN, 2003). Duas das variáveis facilmente controláveis no laboratório são discutidas a seguir.

2.6.1. Compactação

Segundo a seção 2.4, as nanopartículas obtidas até aqui são conhecidas como material “verde”, que deverá ser submetido à sinterização após uma compactação prévia mediante aplicação de pressão. Dependendo da forma com a que se deseje moldar o material verde e do tipo de partículas que o compõem, existem diferentes métodos de conformação da cerâmica.

No caso em que o formato desejado seja pequeno e simples, como é o caso de uma pastilha ou disco do material, é possível optar pelo método de “compactação em molde por pressão em seco e quase seco”. Para isso o corpo verde é depositado em um molde que definirá o formato do material comprimido.

Existem dois tipos de aplicação de pressão: uniaxial e isostática. A pressão uniaxial é realizada com uma prensa mecânica, unilateral, ou bilateral, aplicando uma determinada força que comprime a amostra. A pressão isostática é realizada mediante a pressão que um líquido externo exerce sobre a peça em todas as direções (RAHAMAN, 2003). A compactação poder ser realizada durante um

tempo curto como passo prévio à sinterização ou então se manter durante todo o processo do tratamento térmico. A escolha do tipo de pressão a aplicar e a umidade da amostra, assim como a aplicação de possíveis substâncias adjuvantes no processo, irá depender do formato desejado e do tipo da amostra.

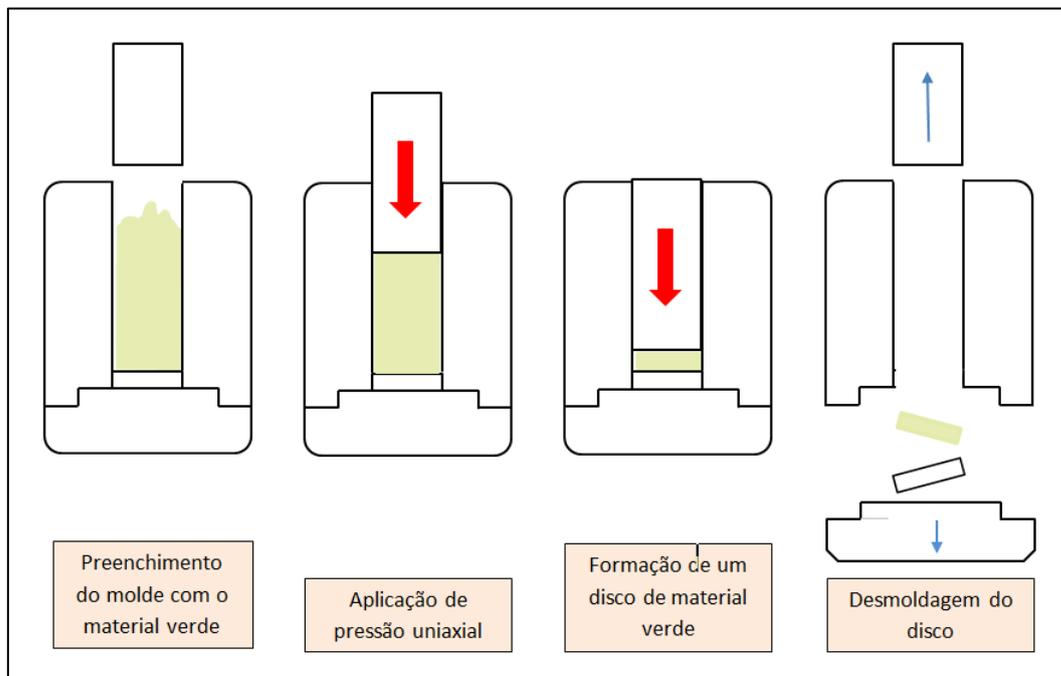


Figura 2.2 - Esquema do preenchimento, prensagem e desmoldagem do material verde no processo de prensagem uniaxial de partículas de pó seco sem adição de adjuvantes.

As partículas a serem compactadas mecanicamente são denominadas material seco se a umidade é menor que 2 % em massa, ou meio seco se a umidade está na faixa 5-20% em massa. A operação de compactação na indústria é amplamente realizada mediante o depósito do material em pó num molde de paredes rígidas onde é aplicada a pressão com uma prensa mecânica para a formação de um disco que logo é desmoldado e levado à sinterização (vide esquema da Figura 2.2). O emprego da pressão uniaxial é amplamente usado devido à facilidade de operação das prensas mecânicas frente ao dispendioso trabalho dos equipamentos para aplicação de pressão isostática, que é um processo que requer maior cuidado e equipamento especializado, além de representar maiores gastos de produção.

Algumas vezes é usada uma quantidade pequena (menos de 5%) de aglutinante, mas nem sempre é necessário. Já na escala industrial é preferível usar

um aglutinante quando se requer altas taxas de compressão, eficiência no preenchimento do material no molde e reprodutibilidade na operação.

O procedimento de compactação consta de 3 passos: preenchimento do molde, compactação ou prensagem e desmoldagem (vide Figura 2.2).

2.6.1.1.Primeiro passo: Preenchimento do molde

Neste passo é usado um molde, preferivelmente de aço, composto do corpo do molde com forma de tubo, uma base removível e um êmbolo com medida exata para ser inserida no tubo. O tubo, com a base montada, é preenchido com o pó; é importante levar em conta que o preenchimento uniforme do pó influencia a homogeneidade na densidade do material já compactado; a uniformidade de preenchimento também depende da relação de tamanho das partículas com respeito ao diâmetro do molde. Diâmetro de molde pequeno demais irá gerar um empacotamento menor, pois nas paredes do molde o material sempre irá possuir uma densidade menor do que o resto do material, mas sua influência, determinada por simulação, se torna insignificante quando o diâmetro do molde é ~250 vezes maior do que os grãos compactados (RAHAMAN, 2003).

2.6.1.2.Segundo passo: compactação ou prensagem

Neste processo é inserido o êmbolo no molde contendo o material verde e é aplicada pressão sobre o êmbolo para comprimir o material, durante um tempo determinado. Isto inclui um rearranjo dos grãos com eliminação dos espaços grandes que os separam, mas também pode acontecer que após esta eliminação, especialmente para partículas não cerâmicas, que espaços de tamanho menor sejam reduzidos mediante a deformação dos grãos dependendo do seu grau de dureza. O ideal é que os grãos não possuam uma dureza baixa, o que poderia ocasionar gradientes de densidade no corpo comprimido e criar um foco de fratura após sinterização.

2.6.1.3. Terceiro passo: desmoldagem

Finalmente, a aplicação de pressão é interrompida; o êmbolo e a base do molde são retirados e a pastilha formada fica liberada.

2.6.2.

Tratamento Térmico

A temperatura do tratamento térmico na qual o pó começa o processo de sinterização está acima da metade ou de dois terços da temperatura de fusão do material. No caso de nanomateriais, o ponto de fusão pode estar significativamente abaixo do ponto de fusão do mesmo material em tamanhos maiores do que 100nm (GUOZHONG, 2004). Essa temperatura deverá proporcionar uma difusão atômica significativa para atingir o estado sinterizado, em que grãos próximos um do outro irão formar pescoços entre eles, criando junções entre as partículas e porosidade interpartículas.

O processo de sinterização pode ocorrer em três etapas: inicial, intermediária e final, que se diferenciam uma da outra pelas diferentes características de movimento das partículas, sendo que na primeira acontece uma densificação, na seguinte um engrossamento dos grãos e por último o encerramento total dos poros.

Na etapa inicial o material apresenta junção parcial das partículas, com o que formam os pescoços entre elas (Figura 2.3), processo no qual aumenta a tensão. O processo de transporte de massa entre as partículas pode acontecer bem por difusão na superfície ou por evaporação-condensação, processos que não produzem densificação (KANG, 2007; BARSOUM, 2003), ou bem, por difusão nos contornos de grão ou por difusão de rede, que sim densificam, ou encolhem o material (RAHAMAN, 2003; BARSOUM, 2003).

Na etapa intermediária, caracterizada pela presença de poros na forma de canais contínuos, a densidade pode aumentar entre 65 até 90% da densidade teórica.

Na etapa final, é incrementada a mobilidade de poros e contornos, há ausência de poros contínuos, os remanescentes são lenticulares quando residem nos contornos de grão, ou arredondados se estão dentro de um grão (BARSOUM, 2003).

As propriedades da membrana cerâmica dependem fortemente de fatores macroestruturais tais como tamanho e forma dos grãos, porosidade, tamanho e distribuição de poros, os quais deverão ser controlados para atingir as propriedades desejadas. Geralmente isso significa obter uma microestrutura o mais homogênea possível, grãos pequenos e alta densidade.

Pela lei da conservação da matéria, o incremento do tamanho médio dos grãos ocorre sempre simultaneamente com a desapareição de alguns deles, geralmente os menores (GUOZHONG, 2004). No caso dos sólidos porosos, tanto os grãos quanto os poros aumentam seu tamanho enquanto decrescem em quantidade. O crescimento é denominado normal quando os tamanhos e formas dos grãos se mantêm numa faixa estreita e a distribuição de tamanhos final é muito parecida com a do início do processo. O crescimento é anormal quando poucos grãos grandes crescem rapidamente às expensas dos grãos menores e a distribuição de tamanhos muda significativamente (KANG, 2007).

Para a sinterização acontecer é preciso que a energia livre do sistema decresça, como ocorre em outros processos irreversíveis. Isso ocorre por redução da área superficial total mediante um incremento no tamanho médio das partículas, por engrossamento ou eliminação de interfaces sólido/vapor (BARSOUM, 2003). O fator principal que motiva o decréscimo da energia é a variação local da curvatura das superfícies livres associadas com uma pressão diferencial parcial (BARSOUM, 2003). Outros fatores importantes podem ser a pressão externa aplicada ou as reações químicas envolvidas (RAHAMAN, 2003). A pressão aplicada só fornece a maior contribuição quando aplicada durante a maior parte do aquecimento do material. A força motriz para o crescimento dos grãos é o decréscimo na energia de contorno de grãos que resulta do decréscimo da área de contorno de grãos. Vale ressaltar que para estruturas estáveis a energia intergranular é igual em qualquer um dos contornos (GUOZHONG, 2004; KANG, 2007; BARSOUM, 2003).

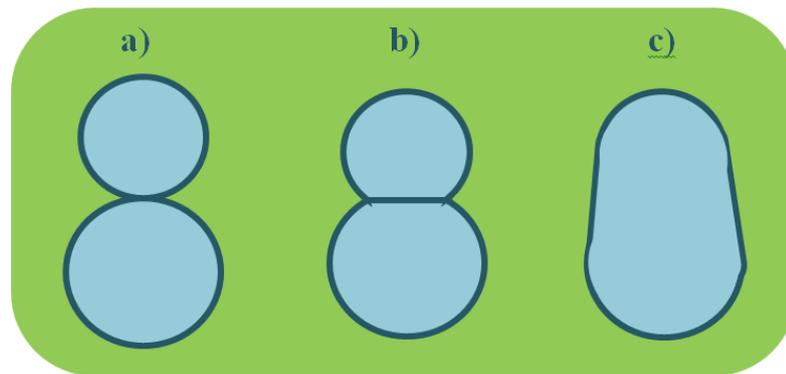


Figura 2.3 - Coalescência de dois grãos de tamanhos ligeiramente diferentes a) partículas em contato antes da coalescência b) crescimento do pescoço gerado entre as partículas, crescimento do grão (KANG, 2007).

Na ausência de pressão externa ou reações químicas, é a curvatura da superfície dos grãos do material que fornece a força motriz da sinterização. Neste caso, a pressão aplicada antes do tratamento térmico não é considerada como fator fornecedor de força motriz. Assim, levando em conta um mol de pó de densidade ρ , peso molecular M , formado por partículas esféricas de raio r , a quantidade de partículas N é:

$$N = \frac{3M}{4\pi r^3 \rho} = \frac{3V_m}{4\pi r^3}$$

Onde V_m é o volume molar. De onde a área superficial será:

$$S_A = 4\pi r^2 N = \frac{3V_m}{r}$$

Se γ_{sv} é a energia superficial específica das partículas, a energia livre superficial do sistema será dada por:

$$E_S = \frac{3\gamma_{sv}V_m}{r}$$

A energia E_S irá decrescer na medida em que o material vai aumentando o grau de sinterização, devido à diminuição da sua área superficial (RAHAMAN, 2003), o que acontece mediante transporte de matéria.

Em materiais cerâmicos o transporte de matéria ocorre predominantemente por difusão atômica, iônica, ou de outras espécies carregadas, no contra fluxo das vacâncias. Os fluxos acontecem por gradientes de potencial químico, acompanhados normalmente por um gradiente correspondente de concentração. A difusão de espécies carregadas precisa respeitar a condição de eletro neutralidade do sólido.

A porosidade muda no processo de tratamento térmico, mas sua geometria está correlacionada com o número de coordenação dos poros (N), ou seja, o número de grãos que circundam cada poro. Se o N é igual 6 então os contornos entre grão e poro serão linhas retas e o poro é um poro metaestável. Se N é maior que 6 os contornos são côncavos, e se são menores do que 6 os contornos serão convexos. Devido ao fato de que os contornos migram para o centro de curvatura das superfícies que os circundam, poros com $N > 6$ tendem a crescer, enquanto que se $N < 6$ a tendência será de se contraírem. (vide Figura 2.4) (KANG, 2007). A massa é transferida das superfícies convexas para as superfícies côncavas (BARSOUM, 2003).

Pode-se observar que se o grão cresce, N irá diminuir, passando de um poro convexo a um poro côncavo, o qual também está em crescimento.

Na parte experimental, é preciso apontar que o material a ser sinterizado deverá ser introduzido lentamente no forno já aquecido à temperatura de trabalho, pois a tensão ocasionada pela pressão de vapor gerada pode ocasionar fraturas. A pressão se deve a que nos primeiros momentos do aquecimento, até aproximadamente 200°C, a umidade adsorvida da atmosfera e de substâncias de baixo ponto de ebulição são removidas por evaporação. No caso em que o material possui pequenas quantidades de algum aglutinante ou matriz, é possível a formação de poros abertos o suficiente para permitir o transporte de gases ou vapores entre a zona de reação e a superfície da membrana (KANG, 2007). Desta maneira, os resíduos da matriz não causam problemas.

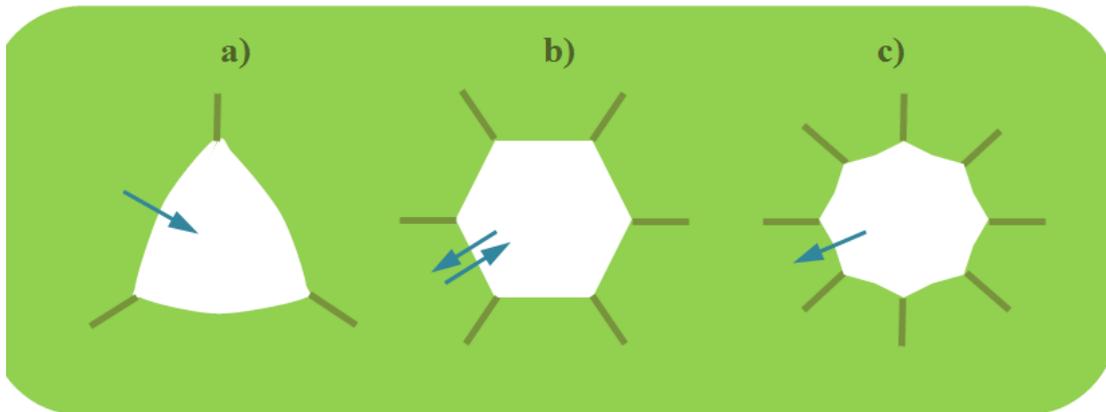


Figura 2.4 Geometria dos poros segundo seu número de coordenação N ou número de grãos que o circundam. a) $N < 6$ lados convexos, tendência ao encolhimento do poro b) $N = 6$ lados retos, estrutura metaestável c) $N > 6$ lados côncavos, tendência ao crescimento do poro.

2.7. Caracterização Microestrutural

Informação sobre tamanho de poros, forma, densidade, distribuição e propriedades de superfície é de grande importância tanto para fabricantes de membranas quanto para usuários, pois com isso é possível obter informação significativa na predição das propriedades de separação destes materiais, o que é crucial no desenvolvimento comercial dos mesmos.

Existem diversos métodos para caracterizar materiais nanoporosos. A classificação destas técnicas é feita de acordo com a natureza dos parâmetros obtidos. Assim, para a determinação relacionada com parâmetros estruturais e morfológicos existem técnicas tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX). Para a determinação de parâmetros relacionados com a permeabilidade, existem diversas técnicas, entre as quais se encontram a porosimetria por injeção de mercúrio (PIM) e a determinação de área superficial com técnicas de adsorção-desorção, conhecida como técnica BET. Em seguida se descrevem duas das técnicas mencionadas anteriormente e que podem ser empregadas na caracterização de uma membrana macroporosa.

2.8.

Determinação de Área Superficial pela Técnica BET

É possível obter informação textural de uma ampla faixa de materiais porosos, tal como extensão da área superficial específica (área superficial por unidade de volume), tamanhos de poros e sua distribuição, mediante a medição da área ocupada por uma determinada quantidade de moléculas de gás adsorvidas na superfície do material (SING, 1985). Este processo é realizado pela adsorção e desorção de nitrogênio gasoso (ou um gás não reativo (KANG, 2007)) sobre a superfície (FULVIO, 2009; HERNÁNDEZ, 2003; GBOLAHAN e MOJTABA, 2011) e usualmente analisado pela técnica BET (SING, 1985). O fundamento da técnica tira proveito da capacidade de adsorção e desorção que algumas substâncias gasosas sofrem sobre a superfície de outras, após uma medição da área coberta. É uma das técnicas mais usadas na caracterização de membranas porosas (AKBARNEZHAD, MOUSAVI e SARHADDI, 2010; KANG, 2007), seja na rotina de controle da qualidade, ou na pesquisa e aperfeiçoamento destes materiais (SING, 2001).

A adsorção é possível porque moléculas da superfície de um material estão em desequilíbrio de cargas (pelo menos, uma ligação atômica a menos do que as moléculas do interior do material), pelo que na tentativa de encontrar o equilíbrio, admitem outras moléculas se adsorverem sobre sua superfície (GUOZHONG, 2004). No processo, o gás a ser adsorvido recebe o nome de adsorvato, enquanto que o material analisado recebe o nome de adsorvente.

O processo de adsorção pode ser compreendido como físico (fisorção) ou químico (quimisorção). Na fisorção, moléculas de adsorvato são adsorvidas sobre a superfície do material de forma não específica, formando ligações de Van Der Waals; as forças formadas são fracas e de longo alcance fazendo possível a desorção, ou seja, o decréscimo da quantidade adsorvida (SING, 1985), pelo qual se diz que o processo é reversível. Na fisorção, o adsorvato conserva sua natureza química e adsorve-se formando camadas sucessivas, mas não se formar uma segunda camada sem terminar de completar a anterior. Na quimisorção, o processo é específico, com formação de ligações químicas covalentes ou por pontes de hidrogênio, onde as interações são fortes e de curto alcance. A espécie

adsorvida sofre transformações e a energia de adsorção envolvida é maior do que a energia de fisisorção. A quimisorção só é possível numa única camada (FULVIO, 2009).

Processos físico-químicos que ocorrem numa interface como a adsorção, dependem da quantidade total de superfície disponível, da temperatura de trabalho e da pressão parcial do adsorvato. O processo de adsorção usado nas análises texturais é a fisisorção (GBOLAHAN e MOJTABA, 2011), pois permite o enchimento total dos poros de um material na medida em que é incrementada a pressão relativa no adsorvato, assim, o preenchimento dos microporos acontece por processos de fisisorção, e os meso e macroporos por adsorção em monocamada – multicamada seguida de um processo de condensação (SING, 1985).

No processo é usado Nitrogênio como gás adsorvato, na sua temperatura de evaporação (77K) sobre a superfície limpa do material (SING, 2001). Caso seja conhecido que o material possui uma área menor do que $5\text{m}^2/\text{g}$, é preciso empregar Cripton ou Xenônio, também em 77K com as respectivas calibrações no equipamento. No entanto, o nitrogênio sempre oferece maior exatidão nas medições (SING, 1985). A uma determinada pressão mínima, os poros menores são cheios com o nitrogênio, que ao preenchê-los fica no seu estado líquido; o valor da pressão relativa (p/p^0) para os microporos está na faixa de 0,01-0,2 para poros de 1-2 nm (LLEWELLYN, 2000); os maiores vão sendo cheios (início do processo de multicamada) com o incremento da pressão ($p/p^0 > 0,99$) até seu preenchimento total (LLEWELLYN, 2000; ROUQUEROL, ROUQUERON e SING, 1999). Isso porque na medida em que diminui o tamanho de poro, o potencial de adsorção é maior. No caso em que o poro seja suficientemente amplo, as moléculas irão se adsorvendo numa única camada (monocamada) e na medida em que a quantidade adsorvida aumenta, o adsorvato irá se ordenando em camadas sucessivas (multicamada). A força que dá origem ao processo de multicamada é a mesma que produz a condensação (SING, 1985; SING, 2001), neste caso meso e macroporos são cheios pelo processo de adsorção em multicamada, sendo que a condensação é o processo secundário (SING, 2001; BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938), pois ocorre após que as multicamadas terem preenchido totalmente o poro, e forma um menisco entre a

fase líquida e a fase gasosa. A condensação é usualmente acompanhada de histerese (SING, 1985) (vide Figura 2.6). A quantidade total dos poros é determinada pela quantidade de gás adsorvido na pressão final ou pressão de saturação. Ao abaixar a pressão, o processo de desorção começa seu curso.

Dado que o processo é realizado numa única temperatura, é possível obter gráficos das isotermas de adsorção e desorção do processo, ou seja, a medida da quantidade adsorvida nas diferentes pressões de equilíbrio do gás (SING, 1985), e cuja forma depende das propriedades da superfície e porosidade (FULVIO, 2009). As isotermas são curvas de volume de Nitrogênio adsorvido (medido em cm^3/g) versus pressão relativa p/p_0 , onde p é a pressão de vapor do nitrogênio e p_0 é a pressão de saturação de N_2 adsorvível e que foi registrada continuamente durante a adsorção/desorção (HERNÁNDEZ, 2003). Geralmente as isotermas tem forma de S, cuja porção a baixas pressões vem sendo côncava ao eixo de pressão, enquanto que a porção em altas pressões é convexa ao eixo de pressão, já a parte central é paralela a dito eixo (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). A forma peculiar que apresentam as isotermas de adsorção na região de muito baixas pressões tem origem nas fortes interações adsorvato/adsorvente que ocorrem em poros de dimensões moleculares, além do incremento na sua energia de adsorção, este processo é devido aos microporos (ROUQUEROL, ROUQUERON e SING, 1999). Se a isoterma possui um patamar horizontal, ele é indicativo de uma área superficial externa muito pequena.

Dependendo do tipo de porosidade no material, ou da sua ausência, as isotermas possuirão uma geometria diferente (Vide Figura 2.5). *Isotermas tipo I* são típicas de sólidos microporosos onde a adsorção se produz a pressões relativamente baixas e são muito similares aos casos de quimisorção. *Isotermas tipo II e III* ocorrem em sólidos não porosos finamente divididos ou, então, nos macroporosos. Enquanto que as isotermas tipo II exibem um ponto de inflexão correspondente à completa formação da monocamada e o começo da multicamada, as isotermas tipo III não o apresentam devido às fracas interações entre adsorvente e adsorvato (FULVIO, 2009). *Isotermas tipo III e V* são típicas da adsorção de vapores, tais como vapor de água em materiais hidrofóbicos, ou quando a interação adsorvato-adsorvente é baixa. A diferença entre a isoterma III e a IV, é que na última o caminho final não é assintótico. *As isotermas tipo IV e V*

apresentam um laço de histerese (indicado na Figura 2.5 com as setas azuis), que aparecem quando as curvas de adsorção e desorção não coincidem (SING, 1985), e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, os quais apresentam desorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção. *Isotermas tipo VI*, que são as menos comuns, são típicas de tipos especiais de carbono. As setas vermelhas na Figura 2.5 indicam o ponto *B* no qual o gás adsorvido completou a monocamada e começa o processo de multicamada, considerada também como condensação do adsorvato (FULVIO, 2009; KANG, 2007; SING, 2001; BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

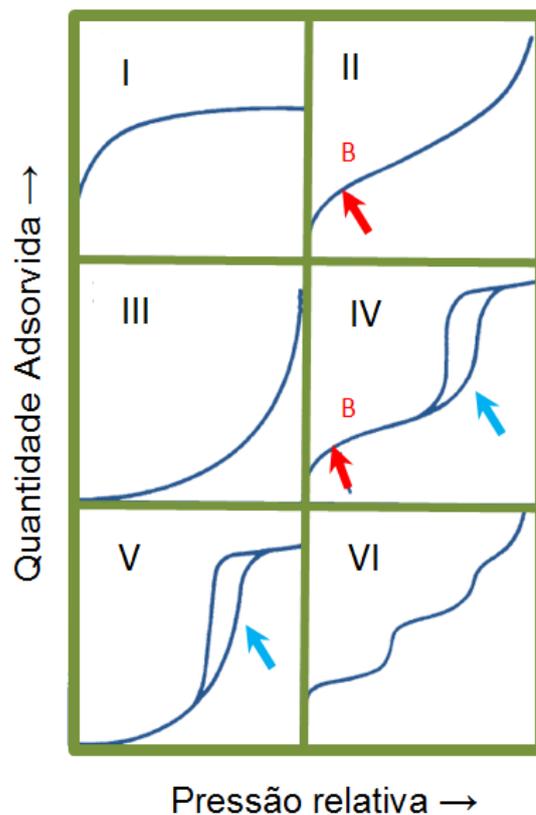


Figura 2.5 - Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção. Setas azuis indicam laços de histerese, setas vermelhas, começo de multicamada (KANG, 2007)

Os laços ou loop de histerese apresentados nas isotermas tipo IV e V, associados com a condensação capilar das estruturas mesoporosas, podem apresentar diferentes formatos dependendo da forma dos poros, assim, histerese

tipo H1 é comum em materiais porosos caracterizados por consistir de aglomerados ou de esferas uniformes compactadas em um arranjo bastante regular que, portanto, têm uma estreita distribuição de tamanhos de poros. Materiais porosos adsorventes, que apresentam distribuição de tamanhos de poros e forma não muito bem definida, possuem uma histerese tipo H2. O loop de histerese tipo H3 é observado em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fenda; de maneira similar, o tipo H4 é típico de poros estreitos tipo fenda. Caso a isoterma apresente um loop de histerese a baixas pressões, vide linhas não contínuas na Figura 2.6, este é devido ao inchamento de uma estrutura porosa não rígida, ou à adsorção irreversível das moléculas nos poros, ou em entradas tão pequenas como as moléculas de adsorvato, ou pela interação química irreversível entre adsorvato – adsorvente. Não é recomendável usar as isotermas de desorção dos loops tipo H2 e H3 para a determinação da distribuição de tamanhos de poros, sendo mais apropriado empregar suas correspondentes curvas de adsorção (SING, 1985).

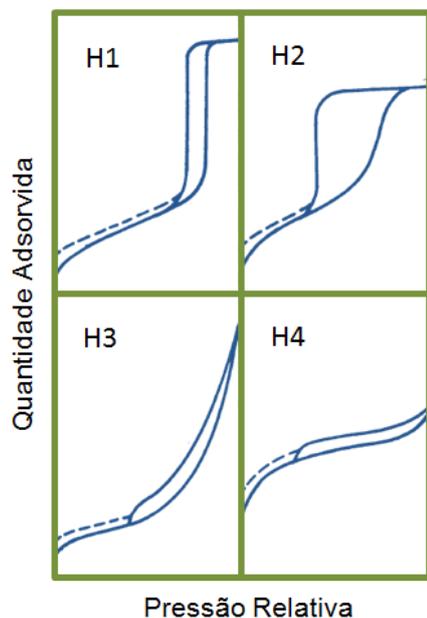


Figura 2.6 Tipos de laços ou loop de histerese presentes tipicamente nas isotermas de adsorção tipo IV e V.

A medida da superfície específica geralmente é realizada mediante o método BET (iniciais dos autores Brunauer, Emmett e Teller) (FULVIO, 2009), cuja ideia

central foi derivada da teoria de Langmuir, quem construiu um modelo de adsorção em monocamada.

2.8.1. Origem da teoria de BET

Em 1916, Langmuir propôs uma equação cinética para descrever o processo de adsorção/desorção. Na teoria, ele considerou a superfície a ser coberta pelo adsorvato como sendo um arranjo de N^d sítios disponíveis, equivalentes e independentes, cada um deles susceptíveis de ser adsorvidos por uma molécula N^a ; assim, a fração de sítios ocupados está dada por: $\theta = N^a/N^d$ (ROUQUEROL, ROUQUERON e SING, 1999). No seu enfoque, a adsorção acontece em monocamada por natureza e em baixas pressões.

Dado que a taxa de adsorção depende da pressão (p) e dos sítios desocupados na superfície ($1 - \theta$), a taxa de desorção depende dos sítios ocupados θ e do valor absoluto da energia de adsorção, ou energia de ativação E . Para valores de θ e p para os quais as taxas de adsorção e desorção são iguais, existe um equilíbrio. Neste equilíbrio a adsorção é zero de acordo com a seguinte equação:

Equação 2.1

$$\frac{dN^a}{N^d} = \alpha p(1 - \theta) - \beta \theta \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 0$$

Onde α e β são constantes características para o sistema gás-sólido.

No caso ideal, as moléculas adsorvidas não apresentam interação lateral umas com outras, então a desorção será independente da superfície coberta. Para um sistema de adsorção com energia de ativação constante, E , e válida em toda a monocamada coberta, um rearranjo e simplificação da Equação 2.1 fornece a equação da isoterma de Langmuir:

Equação 2.2

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

O coeficiente de adsorção b é exponencialmente relacionado com o valor absoluto da energia de adsorção E :

Equação 2.3

$$b = K \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

Onde K equivale à relação entre os coeficientes de adsorção e desorção α e β respectivamente.

Langmuir assumiu que a primeira camada tinha uma energia consideravelmente maior em comparação com a segunda camada e ainda mais com as posteriores, pelo que a formação de multicamadas só é possível com uma pressão muito maior do que a requerida para a formação da monocamada. Isso levaria a uma descontinuidade da isoterma, como observado na isoterma tipo VI, (vide Figura 2.5), no entanto, não é o que ocorre nos outros tipos de isotermas, em que as interações laterais adsorvato-adsorvato não são compatíveis com este modelo.

A forma linear do modelo de Langmuir:

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{n_m b} + \frac{p}{n_m}$$

Permite plotar $\frac{p}{n}$ em função da pressão, cuja inclinação na região linear $\frac{1}{n_m}$, fornece a capacidade de preenchimento da monocamada n_m , e por tanto a área superficial. No entanto, nem sempre esta linearidade implica em conformidade com o modelo de Langmuir, por isso, muitas tentativas de modificação deste modelo tem sido propostas, em particular, o modelo de BET.

Brunauer, Emmett e Teller, criadores do modelo BET conseguiram descrever uma equação de uma isoterma de tipo II, estendendo a teoria cinética do modelo de Langmuir para o modelo de multicamada (ROUQUEROL, ROUQUERON e SING, 1999; BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). Eles inseriram uma constante C , associada à energia de absorção, que simplifica algumas suposições relacionadas com a incompatibilidade do modelo de Langmuir (SING, 2001). No modelo BET, as moléculas de uma camada atuam

como sítios vazios prontos para adsorver a camada seguinte, isso é, a equação BET admite que, uma vez formada a primeira camada, a superfície formada é tida como se estivesse descoberta. Assim sendo, para qualquer pressão abaixo da pressão de saturação de vapor p^0 , frações da superfície ($\theta_0, \theta_1, \theta_2, etc.$) serão cobertas por camadas $0, 1, 2, etc.$ de moléculas adsorvidas sendo que θ_0 é a superfície nua do material analisado.

Na pressão p de equilíbrio, frações da superfície vazia θ_0 e coberta θ_1 permanecem constantes, pelo que a taxa de condensação na parte vazia e a taxa de evaporação da parte coberta pode ser descrita pela Equação 2.4, que representa o equilíbrio da primeira camada:

Equação 2.4

$$a_1 p \theta_0 = b_1 \theta_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

Onde a_1 e b_1 são constantes de adsorção e desorção na primeira camada, e E_1 é o valor absoluto da energia de adsorção na mesma, todas elas independentes da quantidade de moléculas já adsorvidas, ou seja, sem interações laterais adsorvato-adsorvato. A Equação 2.4 pode ser aplicada nas camadas subsequentes na pressão de equilíbrio p , trocando só os subscritos das constantes. A soma das frações de superfície será igual à unidade ($\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \dots = 1$). A quantidade total de gás adsorvido n pode ser expressa como:

$$n = n_m [1\theta_1 + 2\theta_2 + \dots]$$

Onde n_m é a quantidade adsorvida na monocamada.

A equação da isoterma BET depende das duas suposições seguintes:

- A partir da segunda camada, a energia de adsorção E possui o mesmo valor que a energia de liquefação E_L na camada anterior, isso é, não há interação entre camadas.
- A multicamada apresenta espessura infinita em $p/p^0 = 1$.

Dado que, da segunda camada para acima, todas as camadas têm as mesmas propriedades, é possível fazer com que a relação de b/a de cada camada partindo

da segunda seja representada pela constante g , e expressar o θ de cada camada em termos de θ_0 , assim:

$$\theta_1 = y\theta_0 \quad \text{onde } y = \frac{a_1}{b_1} p \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right)$$

$$\theta_1 = x\theta_0 \quad \text{onde } x = \frac{p}{g} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$$

$$\theta_3 = x\theta_2 = x^2\theta$$

E assim sucessivamente para as camadas posteriores.

De aqui surge a constante C da equação de BET:

Equação 2.5

$$C = \frac{y}{x} = \frac{a_1}{b_1} g \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Então $\theta_i = Cx^i\theta_0$. O somatório desta equação para cada camada, e relacionando ela com uma progressão geométrica,

$$n/n_m = \sum_{i=1}^{\infty} i\theta^i = C \sum_{i=1}^{\infty} ix^i \times \theta_0; \quad e \quad \sum_{i=1}^{\infty} x^i = x/1 - x,$$

onde i representa o número da camada, chegamos ao equivalente a n/n_m :

Equação 2.6

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)}$$

Desde que na saturação de pressão de vapor p^0 , a quantidade adsorvida é suposta infinita e $x = 1 = p/p^0$, e surge a equação de BET na sua forma padrão:

Equação 2.7

$$n = \frac{n_m Cp}{(p^0 - p)[1 + (C - 1)p/p^0]}$$

Por conveniência costuma ser expressa na sua forma linear:

Equação 2.8

$$\frac{p}{n(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p^0)$$

Esta é a equação que descreve a isoterma BET com uma relação linear função de p/p^0 , mantida somente na faixa de $p/p^0 = 0,05 - 0,35$, ou numa faixa mais restrita segundo alguns autores (ROUQUEROL, ROUQUERON e SING, 1999; BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938; NICHOLSON e SING, 1979). O resultado é uma linha reta com inclinação $A = \frac{C-1}{n_m C}$ e com interseção da isoterma com o eixo y expresso por $I = \frac{1}{n_m C}$. A inclinação e a interseção da reta permitem calcular a quantidade n_m de gás adsorvido na monocamada e a constante C de BET:

Equação 2.9

$$n_m = \frac{1}{A + I}$$

Equação 2.10

$$C = 1 + \frac{A}{I} \approx e^{E_1 - E_L/RT}$$

A inclinação A está relacionada com o volume do gás requerido para a formação completa de uma monocamada adsorvida (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

A constante C está relacionada exponencialmente com a entalpia de adsorção da primeira camada E_1 (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938), uma indicação da magnitude da energia de interação adsorvato/adsorvente, mas não pode prover a medida quantitativa da mesma. O Valor de C pode ser usado para caracterizar a forma da isoterma. Um valor alto de C (≈ 100) está associado com uma curva aguda na isoterma, tornando possível a determinação do ponto B por simples inspeção visual, cujo valor está muito perto da quantidade real adsorvida a uma determinada pressão relativa. Se C tem um valor baixo (< 20) o ponto B não poderá ser identificado facilmente; no entanto dado que o ponto B não é descrito com precisão matemática, o significado teórico da quantidade adsorvida será incerto (SING, 1985).

Segundo a Equação 2.8, a pressão relativa que corresponde à capacidade de monocamada depende de C sempre que:

Equação 2.11

$$\left(\frac{p}{p^0}\right)_{n_m} = \frac{1}{\sqrt{C} + 1}$$

A Equação 2.11 indica uma relação inversamente proporcional entre o valor de C e da pressão parcial, o que define a agudeza do ponto B na isoterma, assim, para valores de C e E altos e $(p/p^0)_{n_m}$ baixos, o ponto B será bem definido, e vice-versa. Valores altos de C estão acima de 350, e valores baixos, abaixo de 20, valores altos de $(p/p^0)_{n_m}$ estão acima de 0,18, em tanto que os baixos estão abaixo de 0,05. No caso de óxidos meso e macroporosos o C tem valores na faixa de 80-150, correspondentes à faixa de pressões relativas de 0,075-0,1.

A dependência de $(\theta_0)_{n_m}$ com C serve para avaliar a fração de superfície descoberta segundo a seguinte equação:

$$(\theta_0)_{n_m} = \frac{1}{\sqrt{C} + 1} = \left(\frac{p}{p^0}\right)_{n_m}$$

Uma modificação da equação de BET para adsorção com um número finito de camadas permite uma avaliação mais real de (ROUQUEROL, ROUQUERON e SING, 1999; BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938):

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C (p/p^0)}{1 - p/p^0} \times \frac{1 - (N + 1)(p/p^0)^N + N(p/p^0)^{N+1}}{1 + (C - 1)(p/p^0) - C(p/p^0)^{N+1}}$$

Desta relação é possível calcular a área superficial total do material mediante:

Equação 2.12

$$S_{BET, total} = \frac{n_m N \sigma}{V}$$

Onde N é o número de Avogadro, σ é a seção transversal de adsorção da espécie adsorvida, ou seja, a área ocupada por cada molécula, que no caso do nitrogênio é de $0,162\text{nm}^2/\text{molécula}$ (SING, 1985), e V o volume molar do adsorvato. Existem valores tabelados de σ para adsorvatos diferentes do nitrogênio e, quando necessário, estes valores podem ser calculados da densidade do estado líquido do adsorvato:

Equação 2.13

$$\sigma = f \left(\frac{M}{\rho L} \right)^{2/3}$$

Onde ρ é a densidade absoluta do líquido de adsorção na temperatura da análise, f é o fator de empacotamento e M é a massa molar do adsorvato.

A área superficial específica é calculada por:

Equação 2.14

$$S_{BET} = \frac{S_{Total}}{a}$$

Onde a é a massa molar do adsorvente medida em gramas.

Na prática, não existe dificuldade de analisar materiais mesoporosos ou macroporosos, no entanto, um material microporoso pode apresentar distorções na isoterma (na faixa da submonocamada) causadas pelas forças de adsorção, resultando numa medida incorreta da área superficial interna (ROUQUEROL, ROUQUERON e SING, 1999).

Além da possibilidade de extrair informação textural do material como a área superficial determinada mediante o método BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938), é possível extrair dados sobre a sua estrutura porosa, volume e tamanho de poros e volume de microporos. Uma técnica de análise desenvolvida por Kelvin, Barrett, Joyner e Halenda, denominado método BJH fornece informação sobre a mesoporosidade e permite calcular a distribuição de tamanho de poros (HERNÁNDEZ, 2003), sendo que esta última se faz aplicando o método BJH nas isotermas de desorção.

As medições feitas com as anteriores equações são calculadas pelo próprio equipamento de análise, cujos valores plotados de área BET são apresentado em cm^3/g CNTP (condições normais de temperatura e pressão), visto que a medida da seção transversal das moléculas adsorvidas também é fornecida em CNTP (ROUQUEROL, ROUQUERON e SING, 1999).

As medições do tamanho dos poros para materiais que apresentam mesoporos, ou isotermas tipo IV, podem ser realizadas mediante o uso da equação de Kelvin com a suposição de poros com forma cilíndrica:

Equação 2.15

$$\ln \frac{p}{p^0} = - \frac{2tV}{r_K RT} \cos\theta$$

t e a tensão superficial do adsorvato condensado, V seu volume molar, θ é o ângulo de contato do adsorvato nos poros, e r_K é o raio de Kelvin, que é o raio do poro medido após a formação da monocamada, ou seja, o espaço livre dentro do poro já monoadsorvido (KANG, 2007; SING, 2001).

As paredes dos poros de uma membrana cerâmica são susceptíveis de serem molhados com facilidade pelo nitrogênio por conta da concavidade do menisco do líquido nos poros. Assim, calculando com os valores das constantes: $R = 8,314 \text{ N/m mol} \cdot \text{K}$, $\sigma = 8,88 \times 10^{-3} \text{ N/m}$, $V = 36,65 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $\theta = 0^\circ$, e $T = 77\text{K}$ (KANG, 2007), o raio de kelvin r_K será:

Equação 2.16

$$r_K = \frac{4,15 \times 10^{-10}}{\log \frac{p}{p^0}}$$

E o raio do poro r_p é calculado por:

Equação 2.17

$$r_p = r_K + e_c$$

Onde e_c é a espessura da camada adsorvida nas paredes do poro, e que pode ser calculada pela equação de Halsey (KANG, 2007):

Equação 2.18

$$t = 3,54 \times 10^{-10} \left(- \frac{5}{2,303 \log \frac{p}{p^0}} \right)^{0,333}$$

Destas equações pode se obter uma relação entre r_p e p/p^0 , a qual é utilizada no cálculo da distribuição de tamanho de poros na faixa dos mesoporos (KANG, 2007).

O primeiro passo da análise de adsorção é identificar o tipo de isoterma obtido e por tanto o tipo da natureza da adsorção (SING, 1985). No entanto, devida à enorme diversidade de interfaces porosas e as diferentes formas da contribuição da adsorção, as teorias de adsorção dificilmente irão prover uma descrição matemática das isotermas experimentais obtidas em toda a faixa empregada de pressões. Uma das soluções é usar equações parciais de isoterma, ou então usar isotermas de adsorção padrão e tentar compará-la com a isoterma de um sólido não poroso ou de estrutura superficial conhecida (também chamado método t) (ROUQUEROL, ROUQUERON e SING, 1999) para estimar os parâmetros associados aos diferentes mecanismos de fisorção, tais como, cobertura em mono e multicamada, condensação capilar e preenchimento de microporos. Estas estimativas poderão fornecer, na maioria dos casos, a área superficial total (mesoporos, macroporos e microporos). Caso a isoterma apresente histerese em pressões baixas, é preciso chegar o grau de reprodutibilidade das medições. (SING, 1985)

O método BET permite calcular o valor real de área superficial para isotermas tipo II e IV sempre que o valor de C não seja nem muito baixo nem muito alto, e que a apresente linearidade na região que contem o ponto B. Caso o valor de C seja anormalmente alto para um determinado material, é muito provável a existência de microporosidade, mesmo apresentando isotermas típicas de materiais mesoporosos (tipo II ou IV) (SING, 1985). Em isotermas tipo I ou III não é possível um cálculo real de área superficial, onde a validade do método BET precisa ser checada para comprovar a proximidade da forma das isotermas real e padrão, empregando, por exemplo, o método α_s (SING, 2001; ROUQUEROL, ROUQUERON e SING, 1999) que é análogo ao método t, e é definido como a relação entre a quantidade adsorvida dividida pela quantidade adsorvida no sólido de referência numa pressão relativa p/p_0 fixa (s). A vantagem é que este método pode se usar incluso quando o ponto B não está bem definido, ou seja quando o valor de C é baixo (SING, 1985).

A adsorção de nitrogênio pode ser considerada como um primeiro passo na caracterização de sólidos micro e mesoporosos. Pode-se dizer que esta adsorção só fornece uma avaliação semi-quantitativa da distribuição de tamanho de microporos, no entanto, a isoterma obtida, é em si uma impressão digital muito útil do material. Além disso, os valores de área BET e tamanho de poro efetivo apresentam bastante exatidão, suficiente para serem usados na especificação de patentes ou no controle da qualidade de produtos (SING, 2001).

2.9. Porosimetria por Injeção de Mercúrio PIM

Além da técnica anterior, esta técnica também é uma das mais usadas na análise da porosidade de um material (MALLIDI, 1996; ALONSO, 2011), especialmente na análise de membranas porosas (KANG, 2007; DEL COLLE, FORTULAN e FONTES, 2011). Ela é uma técnica indireta que fornece tanto o tamanho dos poros como a distribuição de porosidade em função do tamanho aparente de acesso aos poros, características que influem decisivamente nas propriedades físicas e mecânicas de um material, assim como na sua qualidade e durabilidade em operação (MALLIDI, 1996). Esta técnica pode ser empregada em combinação com outras técnicas tais como adsorção/desorção ou microscopia eletrônica. Uma boa interpretação dos resultados da análise pode fornecer outro tipo de impressão digital da porosidade do material (VAN BRAKEL, MODRY e SVATA, 1981).

A técnica data de 1842, quando Smeata viu a possibilidade de forçar a entrada de mercúrio dentro de uma amostra de madeira, com o objetivo de provar sua porosidade. Já em 1940 Henderson, et al. usaram pela primeira vez a técnica para medições de distribuição de tamanho de poros, baseados em sugestões feitas por Washburn (1921) sendo que a primeira publicação foi feita em 1945. A técnica foi usada em princípio para estudar cenouras dissecadas, ossos de rato e para estudar os efeitos de processos de compactação/sinterização (VAN BRAKEL, MODRY e SVATA, 1981).

O processo está baseado nos fenômenos de capilaridade gerados por líquidos cuja particularidade é não molhar os sólidos com os quais entram em

contato. Como estes materiais não molham o material analisado, eles não apresentam capilaridade espontânea e só serão introduzidos nos poros com a aplicação de pressão (KANG, 2007; MALLIDI, 1996; VAN BRAKEL, MODRY e SVATA, 1981; BARRETO, ARÉSTEGUI e COSTA, 2011).

O material analisado é selado num recipiente chamado penetrômetro que é previamente evacuado. A intrusão ou extrusão de mercúrio ocorre como resposta ao aumento ou diminuição incremental de pressão hidrostática aplicada, respectivamente (CHEMICAL). Em cada nível de pressão, é atingido um equilíbrio, cujo volume de mercúrio absorvido fica registrado; esse volume indica o volume de poros no material que tem um determinado intervalo de tamanho de acesso. Assim sendo, cada poro é caracterizado por uma pressão de entrada correspondente à curvatura de entrada do mercúrio. Assim, é possível plotar a largura dos poros penetrados em função da pressão (VAN BRAKEL, MODRY e SVATA, 1981; BARRETO, ARÉSTEGUI e COSTA, 2011).

Uma amostra pode possuir poros cuja garganta seja menor do que seu diâmetro interno (vide Figura 2.7), pelo que seu volume só será preenchido após o mercúrio ultrapassar a pequena garganta. Então, a distribuição de volume de poros acessíveis a uma determinada pressão ou através de um determinado raio de garganta de poro é o que se tem chamado de distribuição de gargantas de poros. No entanto, apesar do verdadeiro significado físico dos resultados da intrusão de mercúrio ser bem conhecido, vale a pena indicar que normalmente a distribuição de garganta de poros não é tão deformada como indica a Figura 2.7, pois geralmente poros grandes possuem gargantas grandes e vice-versa. Assim, a distribuição de gargantas de poros será geralmente próxima à distribuição de raio de poros acessíveis a uma pressão determinada (BARRETO, ARÉSTEGUI e COSTA, 2011).

O primeiro valor de pressão é determinado de modo que o mercúrio fique amoldado na superfície do material sem penetrar nos poros. Essa quantidade de mercúrio é subtraída do volume total do penetrômetro, dando como resultado o volume total da amostra.

Dividindo o volume de mercúrio deslocado ou injetado em cada ponto de pressão pelo volume total, dará como resultado a medida da porosidade

interconectada do material, ou de poros cujas gargantas permitam o ingresso do mercúrio até 413,5KPa (60000psia) que geralmente é a maior pressão empregada (BARRETO, ARÉSTEGUI e COSTA, 2011).

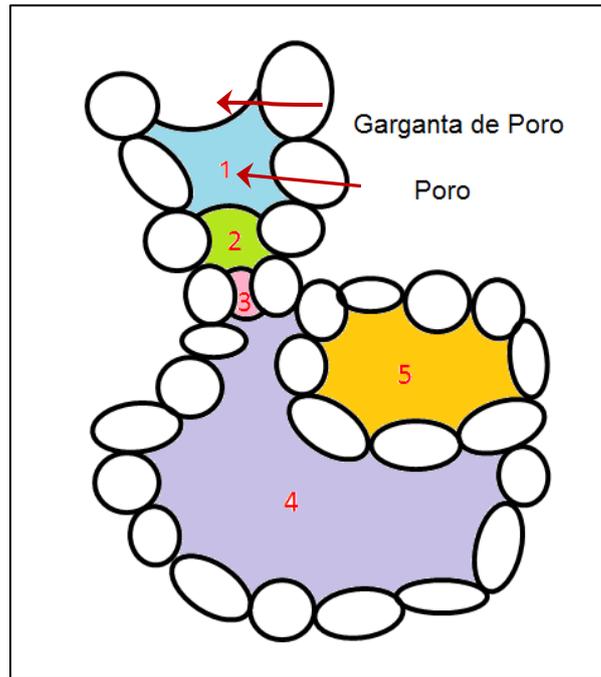


Figura 2.7 Esquema porosidade interna de um material que está sendo preenchido por mercúrio. Regiões 1-4 representam preenchimento com pressões incrementais sucessivas. A região 5 corresponde a um poro fechado não preenchido na análise.

A pressão é inversamente proporcional ao raio dos orifícios segundo a seguinte equação, conhecida como a equação de Washburn (RIGBY, 2002):

Equação 2.19

$$r = \frac{2\sigma \cos \alpha}{p}$$

Onde σ é a tensão superficial do mercúrio, cujo valor varia com a pureza, é de 485mN/m (= 485dinas/cm) (com variações citadas entre 410 e 515mN/m) (VAN BRAKEL, MODRY e SVATA, 1981) e α é o ângulo de contato mercúrio/material analisado. Para o caso de cerâmicos, o valor de α é de 140° (KANG, 2007), mas dependendo do material e do tipo de superfície empregada nas medições que podem variar entre 112 e 180 (VAN BRAKEL, MODRY e

SVATA, 1981). A curvatura c depende do ângulo de contato, quanto da geometria do poro, sendo que para um poro cilíndrico $c = 2\cos \alpha/r$. É importante lembrar que, mesmo quando o material analisado não possui poros cilíndricos, tem sido extensamente usada a Equação 2.19, baseada na premissa de que para a maior parte dos materiais α é maior que 90° . Além disso, a utilização da equação admite que os raios de garganta dos poros tenham normalmente um raio de poro equivalente.

Segundo a Equação 2.19, a área superficial dos poros pode ser medida em termos de diâmetro:

Equação 2.20

$$PD = -4\gamma\cos\theta$$

Para um cilindro, a relação entre a área superficial lateral A , o volume V , e o diâmetro é:

Equação 2.21

$$A = \frac{4V}{D}$$

E combinando Equação 2.20 e Equação 2.21 resulta na equação para determinar a área superficial porosa em função da pressão aplicada a um determinado volume injetado:

Equação 2.22

$$A = \frac{PV}{\gamma \cos \theta}$$

A somatória de cada valor encontrada com a Equação 2.22 dá como resultado a área superficial porosa total (BARRETO, ARÉSTEGUI e COSTA, 2011):

$$A_{Total} = - \frac{\sum P\Delta V}{\gamma \cdot \cos \theta}$$

O cálculo do raio médio se encontra empregando a Equação 2.21, assim:

$$R_{med} = 2V_{Total}/A_{Total}$$

Os resultados obtidos mediante esta técnica permitem plotar a intrusão incremental de mercúrio, ou porcentagem de volume de poro, em função do raio dos poros, obtendo assim um gráfico de distribuição de tamanho de poros.

É importante ressaltar que o ensaio é rápido e os resultados são simples de se interpretar. São analisados tamanhos de poro em quatro ordens de magnitude. Pode-se dizer que as curvas representam um espectro da porosidade do material. A análise assume um sistema de poros cilíndricos abertos acessíveis ao mercúrio. É importante lembrar que o uso de mercúrio representa a necessidade de uma operação cuidadosa, e o material analisado é destruído por contaminação no processo. Um ponto desfavorável desta técnica é que a pressão de trabalho poderia alterar a geometria do sólido, pois os poros de tamanho muito pequeno requerem de pressões maiores (KANG, 2007), tudo depende da resistência do material estudado.