



Renato Moutinho da Rocha

**Estudo comparativo de sistemas de
microemulsão e de precipitação na síntese
de SnO₂ e da influência de métodos de
preparação de catalisadores em propriedades
fisico-químicas de óxidos comerciais**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências - Química.

Orientadora: Profa. Isabel Maria N. da Silva Moreira
Co-orientadora: Dra. Silvana Braun

Rio de Janeiro,
Setembro de 2009



Renato Moutinho da Rocha

**Estudo comparativo de sistemas de
microemulsão e de precipitação na síntese
de SnO₂ e da influência de métodos de
preparação de catalisadores em propriedades
fisico-químicas de óxidos comerciais**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Orientadora
Departamento de Química - PUC-Rio

Dra. Silvana Braun
Co-orientadora
Petrobras S/A

Dr. Ricardo Silva Aderne
COPPE – UFRJ

Dra. Isabela Caldeira Leite Leocadio
Petrobras S/A

Profa Fatima Maria Zanon Zotin
UERJ

Profa. Lucia Regina Raddi de Araújo
UERJ

Profa. Luíza Cristina de Moura
UFRJ

José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de setembro de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Renato Moutinho da Rocha

Graduou-se em Química Industrial pela Universidade Federal do Rio de Janeiro em 2003, e em Licenciatura em Química pela Fundação Técnico-Educacional Souza Marques, no mesmo ano. Concluiu Mestrado em Química Inorgânica pela PUC-Rio em 2005, Tem experiência na área de catálise e em síntese e caracterização de óxidos metálicos. Atualmente, é Analista em Geociências do Serviço Geológico do Brasil - CPRM.

Ficha catalográfica

Rocha, Renato Moutinho da

Estudo comparativo de sistemas de microemulsão e de precipitação na síntese de SnO₂ e da influência de métodos de preparação de catalisadores em propriedades físico-químicas de óxidos comerciais / Renato Moutinho da Rocha ; orientadora: Isabel Maria Neto da Silva Moreira. – 2009.

126 f. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Dióxido de estanho. 3. Dióxido de titânio. 5. Dióxido de de silício. 6. Trióxido de alumínio. 7. Síntese. 8. Microemulsão. 9. Nanopartículas. 10. Propriedades físico-químicas. I. Moreira, Isabel Maria Neto da Silva. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Aos meus adoráveis pais, Antonio (in memorian) e
Conceição, pelo amor e carinho.

Agradecimentos

Aos meus amados pais, que sempre me apoiaram e incentivaram nos momentos mais difíceis dessa longa trajetória.

A Sabrina, por todo apoio, carinho e compreensão.

À Dra Silvana Braun, pela oportunidade, dedicação, paciência, confiança e amizade.

A todos os integrantes da Secretaria do Departamento de Química da PUC-Rio, em especial à Secretária Fátima Almeida, com quem mantive maior contato.

Aos Técnicos do NUCAT: Ricardo, Carlos André e Leila, pelas análises de DRS, Adsorção de N₂ e Difração de raios X.

À Engenheira Química e também tia, Nilza Oliveira Moutinho, pelas análises de DRX, dicas e sugestões.

Ao Prof. Guillermo Solórzano, pelas imagens de MET.

A todos os colegas de turma da PUC-Rio e às companheiras do Laboratório de Reatividade de Sólidos, Raquel, Larissa, Mayara e Izabel, pelo apoio.

Aos Técnicos Anselmo (in memorian), Charles, Carlão, Jorge, Marcelo e Valdeto, da PUC-Rio, por toda ajuda e apoio logístico.

À minha querida tia e madrinha Nília, a quem posso atribuir meus primeiros flertes com a química.

A toda minha família, que de uma forma ou de outra sempre contribuiu para minha formação.

Ao amigo Noberto, sempre animando os passeios de elevador.

Ao Doutorando Eduardo Novaes Hering do CBPF/PUC-Rio e aos Doutores Maurício Pamplona do LABSEM/PUC-Rio e José Geraldo de Melo Furtado, do CEPEL, pelos esforços na tentativa de medição de condutividade elétrica das amostras de SnO₂.

A Dra Isabel Moreira, pela confiança e disponibilidade.

A todos os colegas do LAMIN e da CPRM, em especial a Gerda Gouvea, a Dra. Maria Alice, ao Dr. Sabino Loguercio, ao Dr. Fernando de Carvalho, a CAPTEC, e a Presidência, que me apoiaram desde minha admissão junto a Empresa e permitiram a conclusão dessa importante etapa da minha carreira profissional.

À banca examinadora composta pelos Doutores Ricardo Silva Aderne, Isabela Caldeira Leite Leocadio, Fatima Maria Zanon Zotin, Lucia Raddi de Araújo e Luíza Cristina de Moura.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

A Deus.

Resumo

Rocha, Renato Moutinho da; Moreira, Isabel Maria Neto da Silva (Orientadora). **Estudo comparativo de sistemas de microemulsão e de precipitação na síntese de SnO₂ e da influência de métodos de preparação de catalisadores em propriedades físico-químicas de óxidos comerciais.** Rio de Janeiro, 2009. 126p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nanopartículas de dióxido de estanho foram obtidas a partir da reação de soluções aquosas de sais de estanho em sistemas de microemulsão e comparadas, em relação às suas propriedades texturais, estruturais e de condutividade elétrica, com nanopartículas do mesmo óxido obtidas pelo método convencional de precipitação. Foram realizadas alterações nos métodos utilizados a fim de se verificar a influência dos parâmetros de síntese, tais como: natureza da fase orgânica e do surfactante, tempo e temperatura de reação. Paralelamente, óxidos comerciais de titânio, alumínio e silício foram submetidos aos métodos de impregnação seca e de microemulsão. A influência desses métodos nas propriedades texturais, estruturais e no comportamento térmico desses óxidos foi estudada. As amostras obtidas foram caracterizadas por adsorção de N₂, difração de raios X, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível e microscopia eletrônica de transmissão. Também foram realizadas análises de condutividade elétrica e de densidade aparente. As análises mostraram, no caso do óxido de estanho, que o método envolvendo microemulsões, apesar da grande dificuldade experimental, apresentou resultados semelhantes ao método convencional em relação ao tamanho de cristalito, à condutividade elétrica e à diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO. Entretanto, o método de precipitação gerou o óxido de estanho com maior área superficial, 245 m²g⁻¹. Para os óxidos comerciais, diferenças significativas na textura das amostras foram encontradas. No caso do óxido de titânio, os resultados indicam que o método de impregnação afeta a estrutura desse óxido de forma a permitir a transformação da fase (anatásio/rutilo) em temperaturas mais baixas.

Palavras-chave

Dióxido de estanho, dióxido de titânio, dióxido de silício, trióxido de alumínio, síntese, microemulsão, nanopartículas, propriedades físico-químicas.

Abstract

Rocha, Renato Moutinho da; Moreira, Isabel Maria Neto da Silva (Advisor). **Comparative study of microemulsion and precipitation procedures on SnO₂ synthesis and the influence of catalysts preparation methods on the physicochemical properties of commercial oxides.** Rio de Janeiro, 2009. 126p. Doctor Thesis - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Tin oxide nanoparticles have been obtained from the reaction of aqueous solutions of tin salts in microemulsion systems and compared with the same oxide nanoparticles obtained by the precipitation conventional method. Changes have been made in the methods used in order to verify the influence of synthesis parameters, such as: organic phase and surfactant nature, reaction time and temperature. In addition, titanium, aluminum and silicon commercial oxides have been subjected to dry impregnation and microemulsion methods. The influence of the method used in the textural and structural properties, and thermal behavior of these oxides have been studied. The samples have been characterized by adsorption of N₂, X-ray diffraction, diffuse reflectance spectroscopy in the UV-visible range, and transmission electron microscopy. Furthermore, electrical conductivity and apparent density analysis have been performed. Despite difficult encountered in microemulsion systems experiments, tin oxide thus obtained is similar to the conventional method on crystallites size, electrical conductivity and the difference of energy between HOMO-LUMO orbitals results. However, precipitation method generated tin oxide with larger surface area, approximately 245 m²g⁻¹. For commercial oxides, significant differences on texture of the samples have been found. In the case of TiO₂, the results also indicate that the dry impregnation method affects the structure so that phase transformation (anatase to rutile) occurs at lower temperatures.

Keywords

Tin dioxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum trioxide, synthesis, microemulsion, nanoparticles, physicochemical properties.

Sumário

1	Introdução e Justificativa	20
2	Revisão Bibliográfica	22
2.1.	Alguns conceitos sobre a química dos sistemas coloidais	22
2.1.1.	Forças entre as unidades da fase dispersa	24
2.1.2.	Efeito da interação fase dispersa / meio dispersante	24
2.1.3.	Forças eletrostáticas	24
2.1.4.	Repulsão estérica	25
2.1.5.	Sistemas Micelares e Microemulsões	25
2.2.	Obtenção de óxidos pelo método de microemulsão	28
2.3.	Obtenção de SnO ₂	34
2.3.1.	Síntese do SnO ₂ a partir do ataque do Sn ⁰ com HNO ₃	48
2.3.2.	Resultados da síntese do SnO ₂ a partir do ataque do Sn ⁰ com HNO ₃	50
2.3.3.	Síntese de SnO ₂ a partir de Sn ⁺⁴ e NH ₄ OH	52
2.3.4.	Resultados da Síntese de SnO ₂ a partir de Sn ⁺⁴ e NH ₄ OH	55
2.3.5.	Síntese a partir de Sn ⁺⁴ e dodecilamina	57
2.3.6.	Resultados da síntese a partir de Sn ⁺⁴ e dodecilamina	59
3	Objetivos	63
4	Materiais e Métodos	64
4.1.	Síntese de SnO ₂	64
4.1.1.	Sínteses por precipitação	64
4.1.2.	Sínteses por microemulsão	68
4.1.2.1.	Síntese de SnO ₂ por microemulsão, com base no método de Chen e Gao (2004)	68
4.1.2.2.	Síntese de SnO ₂ por microemulsão, com base no método de Song e Kim (2000)	71
4.2.	Verificação dos efeitos dos métodos de preparação de	

catalisadores em suportes comerciais de SiO ₂ e de TiO ₂ .	73
4.2.1. Método de impregnação seca	75
4.2.2. Método de microemulsão	75
4.2.3. Verificação do comportamento Térmico	77
4.3. Técnicas de Caracterização	77
4.3.1. Adsorção de N ₂	78
4.3.2. Difração de raios X	78
4.3.3. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível	79
4.3.4. Medições de condutividade elétrica	79
4.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão	79
4.3.6. Medições de densidade aparente	80
5 Resultados e Discussão	81
5.1. Sínteses por precipitação	81
5.2. Sínteses por microemulsão	84
5.3. Comparação entre métodos de obtenção de SnO ₂	87
5.4. Verificação do efeito dos métodos de preparação de catalisadores em suportes comerciais de SiO ₂ , e de TiO ₂	94
5.4.1. Sílica OX 50	94
5.4.2. Sílica Aerosil 200	101
5.4.3. Dióxido de Titânio	107
6 Conclusões	117
7 Referências Bibliográficas	118

Lista de figuras

Figura 1 – Esquema simplificado de unidade de fase dispersa adsorvida por uma camada polimérica compacta.	25
Figura 2 - Esquema simplificado de uma microemulsão em função da temperatura e da concentração de água (Eriksson, 2004).	27
Figura 3 - Mudanças na área específica em função da temperatura de calcinação para os óxidos obtidos pelos diferentes métodos: (a) microemulsão e (b) precipitação (Song e Kim, 2000).	32
Figura 4 - Esquema simplificado de reação em sistemas de microemulsão (Eriksson, 2004).	34
Figura 5 - Variação da condutividade elétrica dos sistemas (a) SnO ₂ e (b) Mo-Sn-O em função da pressão de O ₂ a 270 °C (Herrmann et al., 2002)	36
Figura 6 – Variação da área superficial do SnO ₂ em função do tempo de calcinação (Grass e Lintz, 1995)	36
Figura 7 - Desidratação do SnO ₂ em função do tempo de calcinação (Grass e Lintz, 1995)	37
Figura 8 - Desidratação do SnO ₂ em função da temperatura de calcinação (Grass e Lintz, 1995)	37
Figura 9 - Variação da área superficial do SnO ₂ em função da temperatura de calcinação (Grass e Lintz, 1995)	38
Figura 10 - Distribuição do tamanho de partículas da amostra	

- preparada a partir de grãos de estanho metálico (a) e a partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b) (Popescu et al., 2001) 40
- Figura 11 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras secas, preparada a partir de Sn^0 (a) e preparada a partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b). E das amostras calcinadas, preparada a partir de Sn^0 (c) e preparada a partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (d) (Sergent et al., 2002) 41
- Figura 12 - Diâmetro dos cristalitos em função da temperatura de calcinação para as amostras preparadas a partir do ataque ácido do Sn^0 com ácido nítrico (a) e a partir da reação do SnCl_4 com hidrazina (b) (Sergent et al., 2002). 42
- Figura 13 - Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para as amostras calcinadas preparadas a partir de Sn^0 (a) e a partir de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b) (Sergent et al., 2002). 42
- Figura 14 - Variação da E_g em função da temperatura de calcinação para as amostras preparadas a partir do ataque do Sn^0 com HNO_3 (a) e da reação entre SnCl_4 e hidrazina (b) em função da temperatura de calcinação (Sergent et al., 2002) 43
- Figura 15 - Tamanho de partícula e distribuição de partícula do SnO_2 (Wang, Y et al., 2002) 44
- Figura 16 - Isotermas de adsorção de N_2 para o SnO_2 calcinado a 300°C (\blacktriangle), 350°C (\blacksquare) e a 400°C (\bullet) (Zhou et al., 2003) 46
- Figura 17 – Difractogramas do SnO_2 mesoporoso da amostra: (a) sem calcinação; (b) calcinada a 300°C , (c) Calcinada a 350° e (d) calcinada a 400°C (Zhou et al., 2003) 46
- Figura 18 – Fluxograma simplificado da síntese de SnO_2 a partir

do ataque do Sn^0 com HNO_3 .	49
Figura 19 - Difractogramas das amostras preparadas a partir do ataque de Sn^0 com HNO_3 : $\text{Sn}(0)\text{-A-1}$ (a), $\text{Sn}(0)\text{-A-2}$ (b), $\text{Sn}(0)\text{-A-3}$ (c) e $\text{Sn}(0)\text{-A-4}$ (d)	51
Figura 20 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV / d\log(D) \times D$ relativas às amostras $\text{Sn}(0)\text{-A-1}$ (■), $\text{Sn}(0)\text{-A-2}$ (●), $\text{Sn}(0)\text{-A-3}$ (▼) e $\text{Sn}(0)\text{-A-4}$ (▲)	52
Figura 21 - Fluxograma simplificado da síntese de SnO_2 a partir da reação de Sn^{+4} com NH_4OH	53
Figura 22 - Difractogramas das amostras preparadas a partir da reação entre Sn^{+4} e NH_4OH : Sn(IV)-B-1 (a), Sn(IV)-B-2 (b), Sn(IV)-B-3 (c)	56
Figura 23 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV / d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn(IV)-B-1 (□), Sn(IV)-B-2 (○) e Sn(IV)-B-3 (△).	56
Figura 24 - Fluxograma simplificado da síntese de SnO_2 a partir da reação de Sn^{+4} com dodecilamina	58
Figura 25 - Difractogramas das amostras preparadas a partir da reação entre Sn^{+4} e DDA: Sn(IV)-D-1 (a) e Sn(IV)-D-2 (b)	60
Figura 26 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn(IV)-D-1 (△) e Sn(IV)-D-2 (○).	60
Figura 27 - Esquema simplificado da preparação das amostras AI, BI e Til.	75

Figura 28 - Esquema simplificado da preparação das amostras AM, BM e TiM.	76
Figura 29 - Difrátogramas das amostras Sn(II)-A-T1 (a) e Sn(II)-A-T2 (b).	81
Figura 30 - Difrátogramas das amostras Sn(II)-A-96h (a) e Sn(IV)-B-96h (b).	83
Figura 31 - Espectros de DRS das amostras Sn(II)-A-96h (a) e Sn(IV)-B-96h (b)	84
Figura 32 - Curvas de distribuição do volume de poros na forma $dV / d\log(D) \times D$ relativas às amostras: Sn(II)-A-96h (a) e Sn(IV)-B-96h (b).	84
Figura 33 – Curvas de distribuição do volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras ME-1 (a) e ME-2 (b).	85
Figura 34 - Difrátogramas das amostras ME-1 (a) e ME-2 (b)	86
Figura 35 - Espectros de DRS das amostras ME-1(a) e ME-2 (b)	87
Figura 36 - Curvas de distribuição do volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras Sn(0)-A-1 (a), ME-2 (b) e Sn(IV)-B-96h (c).	88
Figura 37 - Difrátogramas das amostras Sn(0)-A-1 (a), Sn(IV)-B-96h (b) e ME-2 (c).	89
Figura 38 - Sequência de imagens, mostrando o padrão de difração (a), imagem em campo claro (b), e imagem em alta	

resolução (c) da amostra Sn(0)-A-1	90
Figura 39 - Padrão de difração (a), imagem em campo claro (b), e imagem em alta resolução (c) da amostra Sn(IV)-B-96h.	90
Figura 40 - Comparação de quatro padrões de difração obtidos sequencialmente de uma mesma região da amostra Sn(IV)-B-96h mostrando a formação de anéis difusos e de “spots”.	91
Figura 41 - Padrão de difração (a), imagem em campo claro (b), e imagem em alta resolução (c) da amostra ME-2.	92
Figura 42 - Espectros de DRS das amostras Sn(0)-A-1 (a), Sn(IV)-B-96h (b) e ME-2 (c).	92
Figura 43 - Posições dos limites de absorção de energia determinados pela construção das curvas $[F(R) \times hv]^2$ vs hv para as amostras Sn(0)-A-1 (a), Sn(IV)-B-96h (b) e ME-2 (c).	94
Figura 44 - Difrátogramas das amostras A (a), AI (b) e AM (c)	95
Figura 45 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras A (■), AI (●) e AM (▲)	96
Figura 46 - Difrátogramas das amostras A (a) e AT (b)	97
Figura 47 - Difrátogramas das amostras AI (a) e AIT (b)	97
Figura 48 - Difrátogramas das amostras AM (a) e AMT (b)	98
Figura 49 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras A (■) e AT (▲)	98

Figura 50 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras AI (■) e AIT (▲)	99
Figura 51 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras da AM (■) e AMT (▲)	100
Figura 52 - Difractogramas das amostras de B (a), BI (b) e BM (c)	101
Figura 53 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras B (■), BI (●) e BM (▲)	102
Figura 54 - Difractogramas das amostras B (a) e BT (b)	103
Figura 55 - Difractogramas das amostras BI (a) e BIT (b)	104
Figura 56 - Difractogramas das amostras BM (a) e BMT (b)	104
Figura 57 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas às amostras B (■) e BT (▲).	105
Figura 58 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras BI (■) e BIT (▲).	106
Figura 59 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras BM (■) e BMT (▲).	106
Figura 60 - Ficha cristalográfica do TiO_2 relativas aos planos cristalinos da fase anatásio	108
Figura 61 - Ficha cristalográfica do TiO_2 relativas aos planos cristalinos da fase rutilo.	109
Figura 62 - Difractogramas das amostras Ti (a), Til (b), e TiM(c)	109

Figura 63 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas as amostras Ti (■), Til (●) e TiM (▲)	110
Figura 64 - Células unitárias das fases Rutilo e Anatásio. (ZIOILLI e JARDIM., 1998)	111
Figura 65 - Difrátogramas das amostras Ti (a), Ti700 (b) e Ti900 (c).	112
Figura 66 - Difrátogramas as amostras Til (a), Til700 (b) e Til900 (c).	113
Figura 67 - Difrátogramas das amostras TiM (a) e TiM700 (b).	114
Figura 68 - Difrátogramas das amostras de Ti700 (a), Til700 (b), e TiM700 (c).	114
Figura 69 - Difrátogramas das amostras Ti (a), Ti1h500 (b), Ti1h600 (c) e Ti1h700 (d).	115
Figura 70 - Difrátogramas das amostras Til (a), Til1h500 (b), Til1h600 (c), Til1h700 (d).	116

Lista de tabelas

Tabela 1 – Classificação de sistemas coloidais	23
Tabela 2 - Variação da área superficial e tamanho médio de partícula do SnO ₂ com a temperatura de calcinação (Popescu et al., 2001)	39
Tabela 3 - Efeitos da recalcinação no tamanho da partícula (amostra 5 mol L ⁻¹) (Cirera et al., 1999)	47
Tabela 4 - Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO ₂ preparadas a partir do ataque do Sn ⁰ com HNO ₃ .	52
Tabela 5 - Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO ₂ preparadas a partir da reação de Sn ⁺⁴ com NH ₄ OH.	57
Tabela 6 - Parâmetros de síntese e resultados obtidos para as amostras de SnO ₂ preparadas a partir da reação de Sn ⁺⁴ com NaOH na presença de DDA.	61
Tabela 7 - Valores de condutividade elétrica	93
Tabela 8 - Densidade aparente, área específica, porcentagem de mudança da área específica para as amostras A, AI e AM.	96
Tabela 9 - Densidade aparente, área específica e diâmetro médio de poro para as amostras A e AT.	99

Tabela 10 - Densidade aparente, área específica e diâmetro médio de poro para as amostras AI e AIT.	100
Tabela 11 - Densidade aparente, área específica e diâmetro médio de poro para as amostras AM e AMT.	101
Tabela 12 - Densidade aparente e área específica para as amostras B, BI e BM	103
Tabela 13 - Densidade aparente e área específica de poro para as amostras B e BT.	105
Tabela 14 - Densidade aparente, área específica e diâmetro médio de poro para as amostras BI e BIT.	107
Tabela 15 - Densidade aparente e área específica e diâmetro médio de poro para as amostras BM e BMT700.	107
Tabela 16 - Densidade aparente e área específica para as amostras Ti, Til e TiM	110