

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS**

**Tese de Doutorado**

**ARQUITETURA DE INTERFACES FUNCIONAIS  
EM ARGILAS E ADOBES**

**Autora: Juliana Calabria A.**

**Orientador: Prof. Wander L. Vasconcelos**

**Co-orientador: Aldo R. Boccaccini**

**Fevereiro/2008**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS**

**Juliana Calabria de Azevedo**

**ARQUITETURA DE INTERFACES FUNCIONAIS EM ARGILAS E ADOBES**

**Tese de Doutorado Apresentada ao Curso de Pós Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais**

**Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais**

**Orientador: Wander Luiz Vasconcelos**

**Co-orientador: Aldo R. Boccaccini**

**Belo Horizonte**  
**Escola de Engenharia da UFMG**  
**2008**

Ao meu amado pai,  
com carinho.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Wander Vasconcelos pela dedicação, paciência, incentivo, pela orientação precisa, por todos os conhecimentos adquiridos e principalmente por me ajudar a realizar um sonho!

Ao Pesquisador Richard Chater (Imperial College London) pelos ensinamentos e pela amizade.

Ao Professor Aldo Boccaccini (Imperial College London) pela oportunidade.

Ao Professor David McPhail (Imperial College London) pelo apoio.

Ao Professor Bill Lee (Imperial College London) pela oportunidade.

Ao pesquisador Eduardo H. Martins Nunes por sua colaboração nos ensaios de FTIR.

Ao Doutor Guilherme Lenz pelos ensinamentos e pela amizade.

Ao pesquisador Rafael Sá pela colaboração e amizade.

À Maria Clara Valinhas por sua colaboração na revisão bibliográfica.

A todos os colegas e amigos do LMC (UFMG) e do Imperial College London pelo companheirismo e amizade.

Ao Peter Holley pelo companheirismo, incentivo e carinho!

Ao meu pai por seu apoio incondicional e pela amizade calorosa que sempre manifestou, tanto em momentos alegres, como naqueles mais difíceis!

À minha mãe pela atenção e preocupação com meu bem estar!

À minha família pelo carinho e amizade!

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Por fim meu profundo agradecimento a Deus por todas as situações vividas e por todas as pessoas presentes nesse período de minha vida que será, para sempre, inesquecível!

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>IV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Justificativa.....	6
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>7</b>
<b>3. ARGILA.....</b>	<b>8</b>
3.1. Cargas Superficiais.....	8
3.2. Seletividade da Argila.....	11
3.3. Influência de Íons Dissolvidos.....	18
3.4. Potencial Zeta.....	21
3.5. O Processo de Adsorção.....	29
3.6. Bioatividade.....	36
<b>4. ADOBE.....</b>	<b>40</b>
4.1. Fundamentos.....	40
4.2. Lixiviação.....	47
<b>5. SUPERFÍCIES E INTERFACES.....</b>	<b>52</b>
5.1. Espectrômetro de Massa de Íons Secundários (SIMS).....	52
5.2. Preparação da Superfície.....	55
<b>6. PROCESSO SOL-GEL.....</b>	<b>58</b>
6.1. Filmes Finos.....	60
6.2. Membranas à Prova D'água.....	66
6.3. Membranas Bactericidas.....	76
<b>7. METODOLOGIA.....</b>	<b>80</b>
7.1. Seleção de Materiais.....	80
7.2. Preparação dos Corpos de Prova.....	80
7.3. Caracterizações.....	80
7.3.1. Composição química.....	80
7.3.2. Identificação de fases.....	81
7.3.3. Análise da estrutura.....	81
7.4. Modificações Interfaciais.....	82
7.4.1. Recobrimento hidrofóbico.....	83
7.4.2. Recobrimento com função biológica.....	84
7.4.3. Mecanismos de adsorção física e química.....	85
7.4.4. Degradação ambiental.....	87

<b>8. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>89</b>
8.1. Caracterização do Adobe em Estado Natural.....	89
8.1.1. Caracterização da estrutura.....	89
8.2. Resultados do Processo de Lixiviação.....	91
8.2.1. Identificação de fases.....	91
8.2.2. Avaliação de composição.....	92
8.3. Caracterização do Caulim.....	93
8.3.1. Identificação de fases.....	93
8.4. Modificações Interfaciais.....	94
8.4.1. Avaliação de compatibilidade.....	95
8.5. Sistema de Membrana Monocamada.....	95
8.5.1. Evolução de isothermas e histereses.....	101
8.6. Otimizando os Sistemas de Membranas.....	112
8.7. Sistema de Membranas Multicamadas.....	121
8.8. Ensaio de Degradação Ambiental.....	171
<b>9. CONCLUSÕES.....</b>	<b>197</b>
<b>10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>202</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - A mesquita Djenne em Mali, a segunda maior mesquita do mundo e construída inteiramente de terra ( <a href="http://www.danheller.com/djenne.html">http://www.danheller.com/djenne.html</a> , 2005). ..	1
Figura 1.2 – Casa Andrilil – Fayyum 1984 ( <a href="http://www.egyptarch.com/egyptarchitect1/hasanfathi/hfmain.htm">www.egyptarch.com/egyptarchitect1/hasanfathi/hfmain.htm</a> , 2005).....	2
Figura 1.3 – O palácio de Potala em Lhasa, Tibet. A casa do Dalai Lama até a ocupação chinesa. O edifício mais alto do mundo antes do advento dos arranha-céu. Construído em parte por <i>terra prensada (taipa de pilão)</i> e parte por tijolos de adobe ( <a href="http://www.chinaculture.org">www.chinaculture.org</a> , 2005). .....	2
Figura 1.4 – Mapa de localização das construções com tijolos de terra crua no Reino Unido (BOUWENS, 1997). .....	3
Figura 1.5 – A casa Split localizada ao norte de Beijing, na China. Sua estrutura é feita madeira laminada e paredes de <i>rammed earth</i> . Produzindo um mínimo impacto ao meio ambiente ( <a href="http://archrecord.construction.com/china">http://archrecord.construction.com/china</a> , 2005). .....	5
Figura 3.1 - Modelo de interação íon-água.....	18
Figura 3.2 - Mecanismos possíveis de adsorção de água pela superfície da argila (MITCHELL, 1976). .....	19
Figura 3.3 – Definição de potencial zeta ( <a href="http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/pmpl/arquivos/pmp1-4%20Aditivos.ppt">www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/pmpl/arquivos/pmp1-4%20Aditivos.ppt</a> , 2005).....	22
Figura 3.4 – Definição de dupla camada elétrica ( <a href="http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/pmpl/arquivos/pmp1-4%20Aditivos.ppt">www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/pmpl/arquivos/pmp1-4%20Aditivos.ppt</a> , 2005).....	22
Figura 3.5 – Efeito da camada de Stern na concentração de cátions e do potencial de dupla camada (MITCHELL, 1976). .....	23
Figura 3.6 – Distribuição de cargas da caulinita (DANA, 1969). .....	24
Figura 3.7 – O potencial zeta da caulinita na presença de LiCl, NaCl, CaCl <sub>2</sub> e MgCl <sub>2</sub> a uma concentração de 10 <sup>-2</sup> e 10 <sup>-4</sup> M. Ocorrem diferenças nos valores de potencial zeta quando as concentrações iônicas aumentam de 10 <sup>-4</sup> para 10 <sup>-2</sup> . Tanto o Li <sup>+</sup> quanto o Na <sup>+</sup> apresentam valores de potencial zeta maiores que a água (YUKSELEN e KAYA, 2003).....	27
Figura 3.8 – Isoterma Tipo I. ....	31
Figura 3.9 – Isoterma do Tipo II.....	31
Figura 3.10 – Isoterma Tipo III. ....	32
Figura 3.11 – Isoterma do Tipo IV. ....	32
Figura 3.12 – Isoterma do Tipo V. ....	33

Figura 3.13 – Isoterma de adsorção com vapor d'água a 303 K (PIRES et al., 2003).	35
Figura 3.14 – Adsorção de água a 303 K para diferentes materiais, expressos por unidade de área superficial (avaliada com nitrogênio a 77 K). A linha sólida representa a quantidade correspondente a uma monocamada de água líquida a 303 K em 1 metro quadrado (PIRES et al., 2003).....	36
Figura 4.1 - Espectros da difração de raios X para a argila e o adobe (CALÁBRIA A., 2004).....	41
Figura 4.2 – Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o adobe e sua matéria-prima (argila) (CALÁBRIA A., 2004).....	42
Figura 4.3 - Fotomicrografia do adobe. Técnica utilizada: ceramografia (CALÁBRIA A. e VASCONCELOS, 2004a). ....	43
Figura 4.4 - Evolução estrutural do adobe no processo de lixiviação em um meio aquoso (H <sub>2</sub> O) e um meio simulador de chuva ácida (M.A.) (CALÁBRIA A., 2004). ....	50
Figura 4.5 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier. Evolução do processo de lixiviação com água (ADSJ1-1 e ADSJ1-3) e com Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ADSJ1-5 e ADSJ1-7) para a superfície do adobe (CALÁBRIA A., 2004).....	51
Figura 5.1 - Esquema das interações íon-sólido e do processo <i>sputtering</i> (FELDMAN et al. 1986). ....	54
Figura 6.1 – Esquema geral do processo sol-gel.....	58
Figura 6.2 – Espectros de FTIR de argilas intercaladas preparadas com diferentes quantidades de APTEOS: (a) 0 mL, (b) 0,52 mL, (c) 0,78 mL, (d) 3,6 mL, (e) 6.0 mL, (f) 7,2 mL (UCHIDA et al., 2000).....	61
Figura 6.3 – Espectros de FTIR de argilas intercaladas com diferentes tempos de preparação e duas quantidades diferentes de APTEOS: (a) 0,52 mL de APTEOS e (b) 1,3 mL de APTEOS (UCHIDA et al., 2000).....	62
Figura 6.4 – Espectro de infravermelho para as amostras (a) NC e (b) MC (JITIANU et al., 2003). ....	64
Figura 6.5 – O molhamento ocorre se $\theta < 90^\circ$ ; o espalhamento ocorre se $\theta \sim 0^\circ$ : O aditivo no líquido diminui a tensão interfacial sólido-líquido ( $\gamma_{LV}$ ),.....	67
Figura - 6.6 – A fotografia mostra uma gota de água na superfície dos géis de sílica com a razão molar de TMES/TEOS (A) = 0,4 (RAO et al., 2003).....	69
Figura 6.7 – Tempo de gelificação em função da razão molar do TMES/TEOS (RAO et al., 2003). ....	70

Figura 6.8 – Retração do volume em função da razão molar TMES/TEOS (RAO et al., 2003).....	70
Figura 6.9 – Espectro de FTIR para os géis hidrofóbicos para diferentes valores da razão molar de A (TMES/TEOS) - (a) A= 0; (b) A= 0,3 e (c) A= 0,6 (RAO et al., 2003).....	73
Figura 6.10 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura dos géis de sílica modificados, para A= 0,3 (RAO et al., 2003). ....	75
Figura 6.11 - Fotomicrografia (MEV) da microestrutura dos géis de sílica modificados, para A= 0,6 (RAO et al., 2003). ....	75
Figura 6.12- Fotografia do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> embebidas na matriz de SiO <sub>2</sub> (ZHANG, 2005).....	77
Figura 6.13 – Difratoograma de raios X para TiO <sub>2</sub> (“bulk”) na fase anatásio, da matriz PVG e TiO <sub>2</sub> @PVG obtido com 10 CIDs (NETO, 2006). ....	78
Figura 6. 14 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de nanocristais de TiO <sub>2</sub> @PVG. O tamanho médio do nanocristal encontrado foi de aproximadamente 5.0 nm (NETO, 2006). ....	79
Figura 8.1 – A curva de adsorção e dessorção de água para o adobe.....	89
Figura 8.2 – Curva de adsorção-dessorção com nitrogênio (N <sub>2</sub> ). ....	90
Figura 8.3 – Curva de adsorção química com hidrogênio (H <sub>2</sub> ) para o adobe.....	91
Figura 8.4 – Gráfico comparativo entre os principais componentes do caulim beneficiado e do adobe. ....	94
Figura 8.5 - a) Gráfico oblíquo do adobe e b) perfil da superfície correspondente à mesma área. ....	98
Figura 8.6 - a) Gráfico oblíquo da caulinita e b) perfil da superfície correspondente à mesma área. ....	99
Figura 8.7 – Sistema A, membrana com DMF.....	101
Figura 8.8 – Sistema B, membrana com VTs.....	102
Figura 8.9 – Sistema C, membrana com TiCl <sub>3</sub> .....	102
Figura 8.10 – Sistema D, membrana com MTMS.....	102
Figura 8.11 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, membrana com TiCl <sub>3</sub> no substrato adobe. ....	103
Figura 8.12 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, membrana com TiCl <sub>3</sub> no substrato adobe. ....	104
Figura 8.13 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, membrana com TiCl <sub>3</sub> no substrato adobe. ....	104

Figura 8.14 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, monolito sol-gel SiO <sub>2</sub> com adição de TiCl <sub>3</sub> .....	105
Figura 8.15 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, monolito sol-gel SiO <sub>2</sub> com adição de TiCl <sub>3</sub> .....	105
Figura 8.16 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, monolito sol-gel SiO <sub>2</sub> com adição de TiCl <sub>3</sub> .....	106
Figura 8.17 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, monolito sol-gel SiO <sub>2</sub> com adição de TiCl <sub>3</sub> .....	106
Figura 8.18 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, monolito sol-gel SiO <sub>2</sub> com adição de TiCl <sub>3</sub> .....	107
Figura 8.19 – Comparativo de espectros de massa (SIMS) das amostra de caulinita natural e da amostra de caulinita de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana A.....	108
Figura 8.20 – Comparativo de espectro de massa (SIMS) das amostra de caulinita natural e da caulinita de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana B.....	108
Figura 8.21 – Comparativo de espectro de massa (SIMS) das amostra de caulinita natural e da caulinita de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana C.....	109
Figura 8.22 – Comparativo de espectro de massa (SIMS) das amostra de caulinita natural e da caulinita de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana D.....	109
Figura 8.23 – Comparativo de espectros de massa (SIMS) das amostra de adobe natural e de adobe de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana A.....	110
Figura 8.24 – Comparativo de espectros de massa (SIMS) das amostra de adobe natural e de adobe de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana B.....	110
Figura 8.25 – Comparativo de espectros de massa (SIMS) das amostra de adobe natural e de adobe de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana C.....	111
Figura 8.26 – Comparativo de espectros de massa (SIMS) das amostra de adobe natural e de adobe de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana D.....	111

Figura 8.27 – Difratoograma de raios X da amostra de adobe natural, sem aplicação de filme sol-gel. ....	115
Figura 8.28 – Difratoogramas de raios X comparativos de três rotas do recobrimento sol-gel à base de titânia.....	115
Figura 8.29 – Difratoogramas de raios X da amostra de adobe com membrana sol-gel de titânia aplicada à sua superfície.....	116
Figura 8.30 – Difratoogramas de raios X comparativos das amostra de adobe natural e do adobe com membrana sol-gel de titânia aplicada à sua superfície. ....	117
Figura 8.31 – Espectros de FTIR comparativos das amostra de adobe com aplicação da membrana funcional simples, bactericida (F), e amostra de adobe com aplicação da membrana de dupla funcionalidade, hidrofóbica – bactericida (EF). .....	118
Figura 8.32 – Espectros de FTIR comparativos das amostra de caulinita com aplicação da membrana funcional simples, bactericida (F), e amostra de caulinita com aplicação da membrana bifuncional, hidrofóbica – bactericida (EF).....	118
Figura 8.33 – Espectros de FTIR comparativos entre as amostras adobe e de caulinita com aplicação da membrana bifuncional, hidrofóbica – bactericida (EF).....	119
Figura 8.34 – Isoterma do adobe natural.....	122
Figura 8.35 – Isoterma do adobe com aplicação da membrana sol-gel $E^2$ . ....	122
Figura 8.36 – Isoterma do adobe com aplicação da membrana sol-gel $F^2$ .....	123
Figura 8.37 – Isoterma do adobe com aplicação da membrana sol-gel $E^2 F^2$ . ....	123
Figura 8.38 – Isoterma do adobe com aplicação da membrana sol-gel $G^2$ . ....	124
Figura 8.39 – Isoterma do adobe com aplicação da membrana sol-gel $E^2 G^2$ . ....	124
Figura 8.40 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe natural.....	125
Figura 8.41 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe modificado com a aplicação da membrana $E^2$ . ....	125
Figura 8.42 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe modificado com a aplicação da membrana $F^2$ . ....	126
Figura 8.43 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe modificado com a aplicação da membrana $E^2 F^2$ . ....	126
Figura 8.44 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe modificado com a aplicação da membrana $G^2$ . ....	127
Figura 8.45 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe modificado com a aplicação da membrana $E^2 G^2$ . ....	127

Figura 8.46 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe natural.....	129
Figura 8.47 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície , vista de topo, da amostra de adobe natural.....	130
Figura 8.48 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe natural.....	130
Figura 8.49 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> .....	130
Figura 8.50 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície , vista de topo, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> .....	131
Figura 8.51 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> .....	131
Figura 8.52 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> .....	132
Figura 8.53 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície , vista de topo, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> .....	132
Figura 8.54 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> .....	133
Figura 8.55 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> .....	133
Figura 8.56 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície , vista de topo, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> .....	134
Figura 8.57 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> .....	134
Figura 8.58 – Espectros de massa (SIMS) comparativos entre as amostras adobe e de caulinita naturais e do gel da membrana monofuncional bactericida (G <sup>2</sup> ).....	136
Figura 8.59 – Fotomicrografia (MEV) da superfície do adobe natural.....	137
Figura 8.60 – Fotomicrografia (MEV) da superfície do adobe natural.....	137
Figura 8.61 – Fotomicrografia (MEV) da superfície do adobe natural.....	138
Figura 8.62 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura do adobe natural.....	138
Figura 8.63 – Fotomicrografia (MEV) da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membranas monofuncionais G <sup>2</sup> .....	139
Figura 8.64 – Fotomicrografia (MEV) da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membranas monofuncionais G <sup>2</sup> .....	139

Figura 8.65 – Fotomicrografia (MEV) da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membranas monofuncionais $G^2$ .....	140
Figura 8.66 Fotomicrografia (MEV) da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membranas monofuncionais $G^2$ .....	140
Figura 8.67 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membranas monofuncionais $G^2$ .....	141
Figura 8. 68 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membranas monofuncionais $G^2$ .....	141
Figura 8.69– Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	142
Figura 8.70 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	142
Figura 8.71 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	143
Figura 8.72 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	143
Figura 8.73 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	144
Figura 8.74 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	144
Figura 8.75 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	145
Figura 8.76 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	145
Figura 8.77 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	146
Figura 8.78 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	146
Figura 8.79 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	147
Figura 8.80 – a) e b) Fotomicrografias por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da localização do corte na amostra de caulinita sem recobrimento. ....	148

Figura 8.81 – a) e b) Fotomicrografias por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da deposição de platina sobre a amostra de caulinita para obtenção do perfil superfície -volume sem recobrimento.....	148
Figura 8.82 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento. b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membranas $E^2G^2$ . .....	149
Figura 8.83 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento. b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membranas $E^2G^2$ . .....	149
Figura 8.84 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento. b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membranas $E^2G^2$ . .....	150
Figura 8.85 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento. b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membranas $E^2G^2$ . .....	150
Figura 8.86 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento. b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membranas $E^2G^2$ . .....	151
Figura 8.87 – a) e b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento, mostrando a presença de estruturas em forma de bastonetes. ....	151
Figura 8.88 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento e sua estrutura lamelar. b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via feixe de íons da caulinita sem recobrimento da mesma região. ....	152
Figura 8.89 – a) e b) Fotomicrografias por meio do equipamento FIB via feixe de íons da caulinita modificada pelo sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ . ....	152
Figura 8.90 – Fotomicrografia da amostra de adobe sem recobrimento por meio do equipamento FIB via elétrons secundários na região do corte.....	153

- Figura 8.91 – Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via feixe de íons da localização do corte na amostra de adobe sem recobrimento. A porosidade na região seccionada da amostra não pôde ser observada pela imagem..... 154
- Figura 8.92 – a) Fotomicrografia da amostra de adobe por meio do equipamento FIB via elétrons secundários, modificada pelo sistema de membranas  $E^2G^2$ . b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via feixe de íons da amostra de adobe sem recobrimento..... 154
- Figura 8.93 –Fotomicrografia da amostra de adobe por meio do equipamento FIB via elétrons secundários amostra de adobe sem recobrimento com um aumento de 50.000 vezes..... 155
- Figura 8.94 – a) Fotomicrografia (FIB) da deposição de platina sobre a amostra de caulinita modificada pelo sistema membrana bifuncional  $E^2G^2$ . b) Fotomicrografia (FIB), inclinada de  $45^0$ , da deposição de platina sobre a amostra de caulinita modificada pelo sistema membrana bifuncional  $E^2G^2$ ..... 156
- Figura 8.95 – Fotomicrografia (FIB), com uma inclinação de 45 graus, da seção da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$  momentos antes de ser removida..... 157
- Figura 8.96 – a) Fotomicrografia (FIB), vista de topo, da seção da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$  momentos antes de ser removida. b) Fotomicrografia (FIB), vista de topo, do rompimento de um dos lados da secção da caulinita modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$  ..... 157
- Figura 8.97 – a) Fotomicrografia (FIB) da deposição de platina sobre a amostra de adobe modificada pelo sistema membrana bifuncional  $E^2G^2$ . b) Fotomicrografia (FIB), inclinada de  $45^0$ , da deposição de platina sobre a amostra de adobe modificada pelo sistema membrana bifuncional  $E^2G^2$ ..... 157
- Figura 8.98 – Fotomicrografia (FIB), com uma inclinação de 45 graus, da seção da amostra de adobe modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$  momentos antes de ser removida..... 158
- Figura 8.99 – a) Fotomicrografia (FIB), vista de topo, da seção da amostra de adobe modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$  momentos antes de ser removida. b) Fotomicrografia (FIB), vista de topo, do rompimento de um dos lados da secção da amostra de adobe modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$  ..... 158

Figura 8.100 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da amostra de adobe modificado com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ . b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via feixe de íons da mesma região da amostra de adobe com o mesmo sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	159
Figura 8.101 – Fotomicrografia (FIB) da localização do corte na amostra de adobe modificado com o sistema de membrana bifuncional $E^2G^2$ .....	159
Figura 8.102 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da seção da amostra de adobe modificada com o sistema de membranas bifuncional $E^2G^2$ . .....	161
Figura 8.103 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional $E^2G^2$ no substrato de adobe.....	162
Figura 8.104 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional $E^2G^2$ no substrato de adobe.....	163
Figura 8.105 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional $E^2G^2$ no substrato de adobe.....	164
Figura 8.106 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da seção do sistema de membranas bifuncional $E^2G^2$ no substrato da caulinita.....	165
Figura 8.107 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional $E^2G^2$ no substrato de caulinita.....	166
Figura 8.108 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional $E^2G^2$ no substrato de caulinita.....	167
Figura 8.109 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional $E^2G^2$ no substrato de caulinita.....	168
Figura 8.110 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional $E^2G^2$ no substrato de caulinita.....	169
Figura 8.111 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional $E^2G^2$ no substrato de caulinita.....	170
Figura 8.112 – Adobe natural (N-TL) t = 0 hora, a) vista de frente e b) vista de topo. .....	171
Figura 8.113 – Adobe ( $E^2$ -TL) t = 0 hora, a) vista de frente e b) vista de topo. ....	172
Figura 8.114 – Adobe ( $F^2$ -TL) t = 0 hora, a) vista de frente e b) vista de topo.....	172
Figura 8.115 – Adobe ( $E^2F^2$ -TL) t = 0 hora, a) vista de frente b) vista de topo.....	172
Figura 8.116 – Adobe ( $G^2$ -TL) t = 0 hora, a) vista de frente e b) vista de topo.....	173
Figura 8.117 – Adobe ( $E^2G^2$ -TL) t = 0 hora, a) vista de frente e b) vista de topo. ....	173

Figura 8.118 – Adobe t = 0 hora para as seis amostras, E <sup>2</sup> -TL, F <sup>2</sup> -TL, E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> -TL, G <sup>2</sup> -TL, E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> -TL, N-TL, respectivamente (vista de frente).....	173
Figura 8.119 – Adobe t = 3 horas para as seis amostras, E <sup>2</sup> -TL, F <sup>2</sup> -TL, E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> -TL, G <sup>2</sup> -TL, E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> -TL, N-TL, respectivamente (vista de frente).....	174
Figura 8.120 – Adobe t = 6 horas para as seis amostras, E <sup>2</sup> -TL, F <sup>2</sup> -TL, E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> -TL, G <sup>2</sup> -TL, E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> -TL, N-TL, respectivamente (vista de frente).....	174
Figura 8.121 – Adobe t = 24 horas para as seis amostras, E <sup>2</sup> -TL, F <sup>2</sup> -TL, E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> -TL, G <sup>2</sup> -TL, E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> -TL, N-TL, respectivamente (vista de frente).....	175
Figura 8.122 – Adobe t = 96 horas para as seis amostras, E <sup>2</sup> -TL, F <sup>2</sup> -TL, E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> -TL, G <sup>2</sup> -TL, E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> -TL, N-TL, respectivamente (vista de frente).....	175
Figura 8.123 – Adobe t = 120 horas para as seis amostras, E <sup>2</sup> -TL, F <sup>2</sup> -TL, E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> -TL, G <sup>2</sup> -TL, E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> -TL, N-TL, respectivamente (vista de frente).....	176
Figura 8.124 – Isotermas do adobe natural sob o efeito do teste de lixiviação (TL) e em seu estado natural (ATL). .....	178
Figura 8.125 – Isotermas do adobe com aplicação da membrana E <sup>2</sup> antes do teste de lixiviação (ATL) e após o teste de lixiviação (TL). .....	178
Figura 8.126 – Isotermas do adobe com aplicação da membrana F <sup>2</sup> antes do teste de lixiviação (ATL) e após o teste de lixiviação (TL). .....	179
Figura 8.127 – Isotermas do adobe com aplicação da membrana E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> antes do teste de lixiviação (ATL) e após o teste de lixiviação (TL). .....	179
Figura 8.128 – Isotermas do adobe com aplicação da membrana G <sup>2</sup> antes do teste de lixiviação (ATL) e após o teste de lixiviação (TL). .....	180
Figura 8.129 – Isotermas do adobe com aplicação da membrana F <sup>2</sup> G <sup>2</sup> antes do teste de lixiviação (ATL) e após o teste de lixiviação (TL). .....	180
Figura 8.130 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe natural, antes (ATL) e após (LT) o teste de lixiviação. ....	182
Figura 8.131 – Distribuição de tamanhos de poros por volume da amostra do adobe com aplicação de membrana E <sup>2</sup> antes (ATL) e após (LT) o teste de lixiviação. ....	182
Figura 8.132 – Distribuição de tamanhos de poros por volume da amostra do adobe com aplicação de membrana F <sup>2</sup> antes (ATL) e após (LT) o teste de lixiviação... ..	183
Figura 8.133 – Distribuição de tamanhos de poros por volume da amostra do adobe com aplicação de membrana E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> antes (ATL) e após (LT) o teste de lixiviação. ....	183
Figura 8.134 – Distribuição de tamanhos de poros por volume da amostra do adobe com aplicação de membrana G <sup>2</sup> antes (ATL) e após (LT) o teste de lixiviação. ....	184

Figura 8.135 – Distribuição de tamanhos de poros por volume da amostra do adobe com aplicação de membrana E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> antes (ATL) e após (LT) o teste de lixiviação. ....	184
Figura 8.136 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros por volume e por área respectivamente do adobe natural antes (ATL) e após (TL) o teste de lixiviação. ....	185
Figura 8.137 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros por volume e por área respectivamente da amostra de adobe com aplicação da membrana E <sup>2</sup> antes (ATL) e após (TL) o teste de lixiviação. ....	186
Figura 8.138 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros por volume e por área respectivamente da amostra de adobe com aplicação da membrana F <sup>2</sup> antes (ATL) e após (TL) o teste de lixiviação. ....	186
Figura 8.139 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros por volume e por área respectivamente da amostra de adobe com aplicação da membrana E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> antes (ATL) e após (TL) o teste de lixiviação. ....	187
Figura 8.140 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros por volume e por área respectivamente da amostra de adobe com aplicação da membrana G <sup>2</sup> antes (ATL) e após (TL) o teste de lixiviação. ....	187
Figura 8.141 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros por volume e por área respectivamente da amostra de adobe com aplicação da membrana E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> antes (ATL) e após (TL) o teste de lixiviação. ....	188
Figura 8.142 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação. ....	191
Figura 8.143 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista de topo, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação. ....	192
Figura 8.144 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação. ....	192
Figura 8.145 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação. ....	193

Figura 8.146 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície , vista de topo, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação. ....	193
Figura 8.147 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação.....	194
Figura 8.148 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação. ....	194
Figura 8.149 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície , vista de topo, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação. ....	195
Figura 8.150 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação.....	195
Figura A.1 – Difratoograma de raios X para o adobe após 1 dia de lixiviação. ....	211
Figura A. 2 - Difratoograma de raios X para o adobe após 10 dias de lixiviação. ....	211
Figura A. 3 – Difratoograma de raios X para o adobe após 30 dias de lixiviação. ....	212
Figura A. 4 - Difratoograma de raios X para o adobe após 100 dias de lixiviação. ....	212
Figura A. 5 – Variação de razão de picos das fases quartzo e caulinita durante o processo de lixiviação.....	213
Figura A. 6 – Espectro de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier para o adobe depois do processo de lixiviação. (A - antes do processo, B - 1 dia, C - 10 dias, D - 30 dias, E - 100 dias em água).....	213
Figura A. 7 - Espectro de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier para o adobe depois do processo de lixiviação. (F- antes do processo, G - 1 dia, H - 10 dias, I - 30 dias, J - 100 dias em água).....	214
Figura A. 8 - Variação de concentração para o Na e o K em um meio aquoso de água deionizada.....	215
Figura A. 9 - Variação de concentração para o Na e o K em um meio aquoso de água deionizada.....	215

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Comparação entre os pontos isoelétricos encontrados na literatura e potencial zeta máximo e o mínimo da caulinita (YUKSELEN e KAYA, 2003). ....	25
Tabela 3.2 – Propriedades físico química da caulinita ( <i>Evans Clay</i> ) (YUKSELEN e KAYA, 2003).....	25
Tabela 3.3 – Alguns raios de íons hidratados(YUKSELEN e KAYA, 2003).. ....	28
Tabela 3.4 – Comparação entre as propriedades da adsorção física e da adsorção química (QUANTACHROME, 2005). ....	33
Tabela 4.1 – Composição química da argila (matéria-prima) e do adobe (CALÁBRIA A., 2004).....	40
Tabela 4.2 – Área superficial específica ( $S_p$ ), volume específico de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_p$ ) para o adobe (CALÁBRIA A., 2004). ....	50
Tabela 6.1- Análises químicas de géis (JITIANU et al., 2003). ....	63
Tabela 6.2 – Valores de ângulos de contato de géis de sílica hidrofóbicos, preparados a partir de diferentes valores de (A) (RAO et al., 2003). ....	72
Tabela 7.1 – Nomenclatura das amostras de adobe e de caulinita modificadas pelos sistema de membranas sol-gel de monocamadas e multicamadas. ....	86
Tabela 8.1 – Composição química via úmida do caulim beneficiado e do caulim bruto. ....	93
Tabela 8.2 – Composição química da argila caulinitica e do adobe. ....	96
Tabela 8.3 – Lista dos quatro sistemas desenvolvidos. ....	96
Tabela 8.4 – Porosidade das amostras de adobe pelo método BET. Área superficial específica, volume específico de poros e diâmetro médio de poros para o adobe recoberto com membrana sol-gel. ....	97
Tabela 8.5 – Porosidade das amostras de adobe pelo método BET. Área superficial específica, volume específico de poros e diâmetro médio de poros para a caulinita recoberta com membrana sol-gel. ....	97
Tabela 8.6 - Análise da rugosidade das amostras de adobe pelo modo Microscópio do Zygo®.....	100
Tabela 8.7 - Análise da rugosidade das amostras de caulinita pura pelo modo Microscópio do Zygo®.....	100
Tabela 8.8 - Dados de área superficial, número e área dos picos e vales das amostras de adobe pelo modo <i>Advanced Texture Application</i> do Zygo®.....	100

Tabela 8.9 - Dados de área superficial, número e área dos picos e vales das amostras de caulinita pura pelo modo <i>Advanced Texture Application</i> do Zygo®.....	100
Tabela 8.10 – Análise de estrutura de poros das amostras de adobe modificadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel.....	128
Tabela 8.11 – Análise da rugosidade superficial por meio dos dados de área superficial (Zygo®) das amostras de adobe natural e funcionalizadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel E <sup>2</sup> , E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> e E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> .....	135
Tabela 8.12 – Nomenclatura das amostras de adobe para o teste de lixiviação.....	171
Tabela 8.13 – Análise da estrutura de poros das amostras de adobe modificadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel avaliadas após o teste de lixiviação.....	189
Tabela 8.14 – Perfil da área superficial gerado por diferentes métodos das amostras de adobe modificadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel...	189
Tabela 8.15 – Perfil da área superficial gerado por diferentes métodos das amostras de adobe modificadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel avaliadas após o teste de lixiviação.....	189
Tabela 8.16 – Dimensão Fractal das amostras de adobe modificadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel.....	190
Tabela 8.17 – Dimensão Fractal das amostras de adobe modificadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel avaliadas após o teste de lixiviação. ....	190
Tabela 8.18 – Análise da rugosidade superficial por meio dos dados de área superficial (Zygo®) das amostras de adobe natural e funcionalizadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel E <sup>2</sup> - TL, E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> - TL e E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação. ....	196
Tabela A. 1 – Tabela de área superficial específica, volume e tamanho de poros para o adobe. ....	214

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 01 Potencial zeta.....	21
Equação 02 Acidificação do meio.....	26
Equação 03 Hidratação de íons.....	26
Equação 04 Hidratação de íons.....	26
Equação 05 Espessura da dupla camada.....	28
Equação 06 Variação da entalpia de reação.....	29
Equação 07 <i>Sputtering</i> (Y).....	53
Equação 08 Índice de refração.....	68
Equação 09 Ângulo de contato.....	68
Equação 10 Hidrólise e condensação do TEOS.....	71
Equação 11 Hidrólise e condensação do TEOS.....	71
Equação 12 Reação de hidrólise.....	71
Equação 13 Reação de condensação.....	72
Equação 14 Reação de condensação.....	72
Equação 15 Reação de hidrólise de alcóxidos metálicos.....	85
Equação 16 Reação de condensação de alcóxidos metálicos.....	85
Equação 17 Reação de condensação de alcóxidos metálicos.....	85
Equação 18 Fator de rugosidade.....	135

## LISTA DE ABREVIações

ADP - Adenina Difosfato

ATP - Adenina Trifosfato

AMP - Adenina Monofosfato

CID - Ciclos de Impregnação-Deposição

DCCA - Aditivo Químico de Controle de Secagem

DMF - N,N- Dimetilformamida

EtOH - Etanol

FEGSEM - Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

HA - Hidroxapatita

Membrana A - membrana monocamada de sol-gel à base de TEOS e DMF

Membrana B - membrana monocamada sol-gel à base de TEOS e Vtsilane

Membrana C - membrana monocamada sol-gel à base de TEOS e  $TiCl_3$

Membrana D - membrana monocamada sol-gel à base de TEOS e MTMS

Membrana E - membrana monocamada sol-gel à base de TEOS e MTES

Membrana E<sup>2</sup> - membrana multicamada sol-gel à base de TEOS e MTES

Membrana F - membrana monocamada sol-gel à base de  $Ti^4$

Membrana F<sup>2</sup> - membrana multicamada sol-gel à base de  $Ti^4$

Membrana E<sup>2</sup>F<sup>2</sup> - membrana bifuncional multicamada sol-gel à base de TEOS, MTES e  $Ti^4$

Membrana G - membrana monocamada sol-gel à base de  $Ti^4$  e DCCA

Membrana G<sup>2</sup> - membrana multicamada sol-gel à base de  $Ti^4$  e DCCA

Membrana E<sup>2</sup>G<sup>2</sup> - membrana bifuncional multicamada sol-gel à base de TEOS, MTES,  $Ti^4$  e DCCA

PVG - Matriz de Vidro Poroso.

SMP - Metafosfato de Sódio

SIMS - Espectroscopia de massa de Íons Secundários

TEOS - Tetraetilortossilicato

$Ti^4$  - Isopropóxido de Titânio IV

TMES - Metiltrietoxissilano

TMOS - Tetrametoxissilano

Vts - Viniltrietoxissilano

Zygo® - Interferômetro de Luz Branca

## PREFÁCIO

*“...all the new houses are built to consume energy. They are hot in summer and cold in winter. But not our old houses... We should take another look at the old technology. There is much logic in what people have been doing throughout the years, in accordance with their climate, their environment, their lifestyle. We cannot conserve all of it, because our way of life has changed, but I do believe we can conserve a great deal, adapting it and making it more efficient”*

*Indira Gandhi,  
during a personal interview with Earthscan in 1980.*

## RESUMO

A argila é um material largamente utilizado e estudado em várias áreas da ciência. Ela pode ser intitulada de “barro” e também pode ser utilizada em aplicações avançadas como na indústria farmacêutica, de compósitos, como adsorventes especiais etc. O adobe é constituído basicamente por argila e conserva algumas características morfológicas e funcionais dessa matéria-prima. Assim foi possível implementar modificações superficiais, funcionalizando a arquitetura de superfície do adobe de forma a se adequar a diferentes ambientes e solicitações. Foram estudadas características que puderam conferir tecnicidade ao adobe: a deposição de filmes finos a partir da tecnologia sol-gel de baixas temperaturas, principalmente através dos precursores TEOS, MTES e isopropóxido de titânio VI ( $Ti^{4+}$ ). Na seleção de materiais, a argila e os tijolos de adobe escolhidos foram os comercialmente ativos em Minas Gerais. Para auxiliar no entendimento das propriedades desse material, foi utilizada uma argila de alto grau de pureza. As modificações interfaciais de interesse desse trabalho visaram às seguintes funcionalizações: membranas via sol-gel de caráter hidrofóbico e membranas sol-gel com função bactericida contendo  $TiO_2$ . Pela técnica de FTIR, o efeito hidrofóbico para o adobe do precursor MTES pode ser evidenciado pela ausência de picos na região de característica de  $H_2O$  livre para argilas do tipo caulinitica, região compreendida entre  $3700\text{ cm}^{-1}$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Já para a superfície da caulinita, por meio da técnica de FTIR, não foi observado o efeito hidrofóbico do MTES. Os resultados de difração de raios X para as amostras sintetizadas com  $Ti^{4+}$  indicam que o filme obtido, a baixas temperaturas, possui bandas características do  $TiO_2$  na fase anatásio. Os resultados de SIMS estático sugerem a presença de  $TiO_2$ . Por meio de MET foi possível observar na superfície do adobe a formação da membrana sol-gel bifuncional de caráter hidrofóbico-bactericida variando entre 20 nm e 50 nm de espessura. Os resultados mostram que a superfície do adobe é bastante irregular e que a membrana sol-gel aplicada acompanha a morfologia de superfície. A membrana sol-gel bifuncional não apresentou rachaduras nem mesmo sinais de descolamento. As amostras que conservaram sua integridade física e aparentemente uma boa aderência das membranas foram as que possuíam membranas de caráter hidrofóbico, seja na versão mono ou bifuncional. Os dados de rugosidade de superfície obtidos por meio do interferômetro de luz Zygo® para as amostras de adobe funcionalizadas por membranas após o teste de lixiviação, mostram reduções da rugosidade superficial de 22% a 35%.

## ABSTRACT

Clay is a widely used and studied material in many scientific areas. It can be called “mud” and it also can be used in advanced applications such as the pharmaceutical industry composites, special adsorbents etc. Adobe is basically composed of clay and it retains some of its morphological characteristics and functions. It was possible in this work to develop surface modifications for adobe which made the architecture of the adobe surface functional and capable of adapting to different environments and solicitations. Characteristics were studied in order to add technical features to the adobe brick: sol-gel thin films deposition at low temperatures, based mainly on TEOS, MTES and titanium IV isopropoxide ( $Ti^{4+}$ ). The selection of clays and adobe bricks was carried out considering those commercialized in the Minas Gerais region. For a better understanding of the properties of adobe, we used kaolin samples with a high degree of purity, also found in Minas Gerais. The interface modifications of interest in this study presented the following functionalizations as goals: sol-gel hydrophobic membranes and sol-gel bactericide membranes with  $TiO_2$ . The FTIR analyses for the adobe samples showed the hydrophobic effect of the MTES precursor by the absence of the free water bands in the region of  $3700\text{ cm}^{-1}$  to  $3600\text{ cm}^{-1}$ . The hydrophobic effect of the MTES could not be observed for the kaolinite sample at same conditions (FTIR). The X-ray diffraction results for the synthesized samples with  $Ti^{4+}$  demonstrate that the film obtained has characteristic bands of the anatase phase. The static SIMS results suggest the presence of the  $TiO_2$ . It was possible by using the TEM to observe the double functional sol-gel membrane hydrophobic-bactericide on the adobe surface which the thickness in the range between 20 nm and 50 nm. The results demonstrate that the surface of the adobe is rough and the sol-gel membrane applied followed the topography of the surface. The double functional sol-gel membrane didn't exhibit cracks neither signs of peeling off on the surface of adobe. The adobe sample which preserved their physical integrity and apparently good attachment to the membranes were the ones coated by the hydrophobic thin films in either versions, single and double functional. After the leaching test the obtained surface roughness data, by Zygo® white light interferometer, for the functionalised adobe samples (coated) showed a decreasing of the roughness of the surface in the range of 22% to 35%.

## 1. INTRODUÇÃO

Há mais de 10.000 anos a terra tem sido utilizada para levantar monumentos, sendo um material que confere prestígio e desenvolvimento material e também espiritual para as comunidades. A terra é utilizada na construção de artigos para casas, zigurates, pirâmides, igrejas, mesquitas, monastérios e palácios (ver Figuras 1.1,1.2,1.3). Todos procurando utilizar as maiores vantagens e recursos desse material e, projetar as mais variadas formas arquitetônicas, sem sentir constrangimento por sua natureza, com freqüência considerada pobre e fraca.

O adobe foi um material largamente utilizado pelas civilizações antigas, principalmente pelo antigo Egito. Os grandes feitos dessa antiga civilização permanecem velados aos homens da atualidade, principalmente aos do ocidente. Esse material, o adobe, desprezioso e negligenciado, guarda potencialidades desconhecidas. Podendo ainda nos levar a tempos mais remotos, aos tempos da criação. Como a Bíblia citou, e do “barro” foi feito o homem.



Figura 1.1 - A mesquita Djenne em Mali, a segunda maior mesquita do mundo e construída inteiramente de terra (<http://www.danheller.com/djenne.html>, 2005).

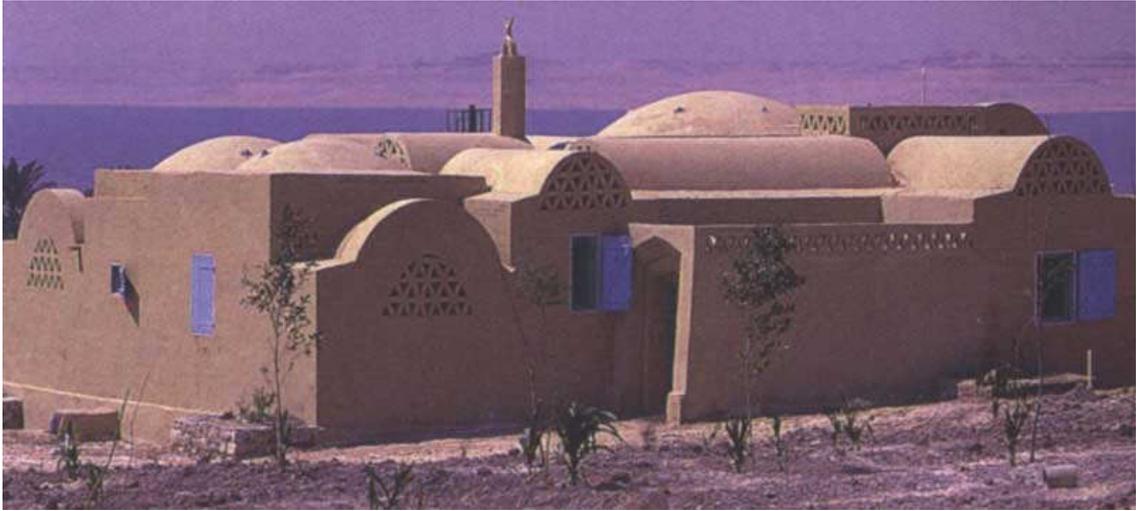


Figura 1.2 – Casa Andriil – Fayyum 1984  
([www.egyptarch.com/egyptarchitect1/hasanfathi/hfmain.htm](http://www.egyptarch.com/egyptarchitect1/hasanfathi/hfmain.htm), 2005).

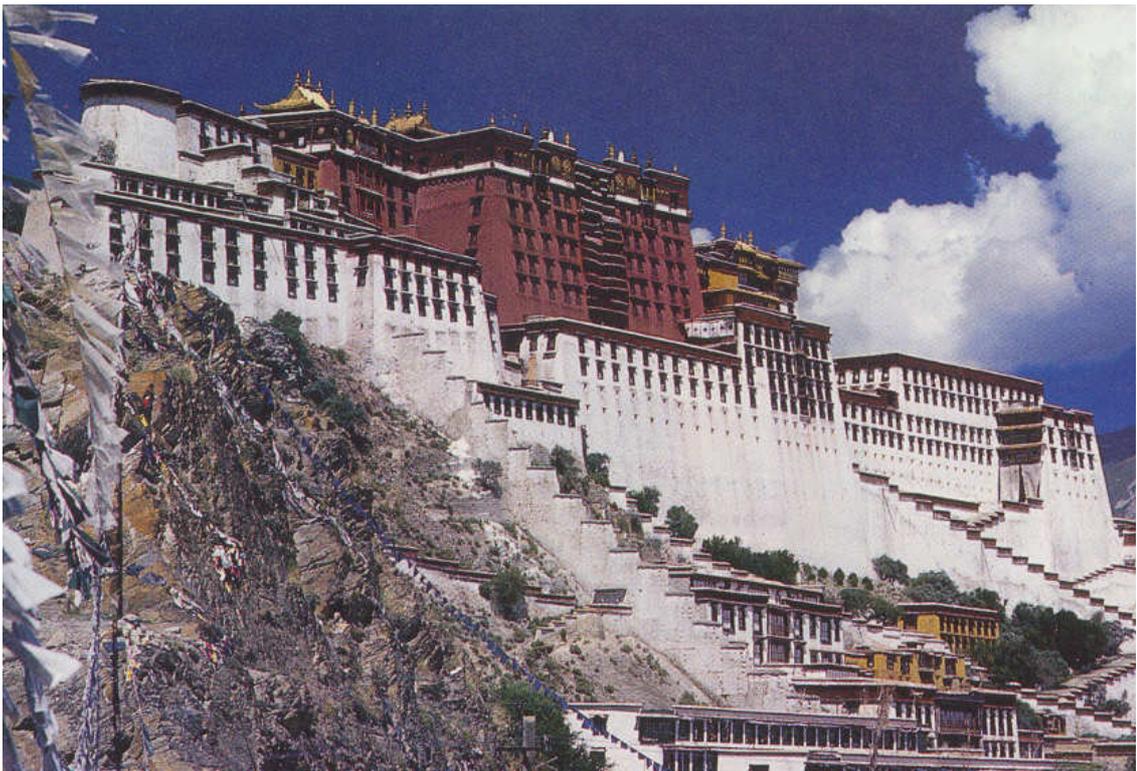


Figura 1.3 – O palácio de Potala em Lhasa, Tibet. A casa do Dalai Lama até a ocupação chinesa. O edifício mais alto do mundo antes do advento dos arranha-céu. Construído em parte por *terra prensada (taipa de pilão)* e parte por tijolos de adobe ([www.chinaculture.org](http://www.chinaculture.org), 2005).

O adobe funciona como regulador de umidade, é permeável e atua como um filtro de ar. As edificações em adobes podem durar centenas de anos e são totalmente recicláveis (CONSTRUDOBE, 2003). O adobe possui em sua constituição a argila como componente majoritário e guarda suas principais características, tais como: microestruturais, morfológicas e comportamentais (físicas e químicas) (CALÁBRIA A. et al, 2003; CALÁBRIA A., 2004). Em função dessa característica o adobe possui baixa resistência à água, e seus exemplares arquitetônicos são encontrados com maior frequência em regiões desérticas ou com baixa incidência pluviométrica.

O adobe ainda pode atuar na conservação da madeira. Uma vez em contato ou perto da madeira, o adobe possui a propriedade de extrair a umidade presente na madeira. Dessa forma evita a proliferação de fungos e bactérias. Além disso, a produção do adobe necessita de pouca energia, comparativamente a outros materiais de construção, o que contribui para preservar os recursos naturais. No caso de uma casa, construída com adobe, necessitar ser demolida, os rejeitos podem ser reciclados ou mesmo depositados sem efeito negativo para o meio ambiente. Além de todas essas características a produção de adobe é ecologicamente correta e não passa pelo processo de queima. Os materiais de argila crua são produzidos com relativamente pouco consumo de energia e geração de CO<sub>2</sub> (MORTON, 2006).

A maioria das pessoas associa as construções à base de argila crua com a África, Arábia e América do Sul, regiões onde predomina o clima quente e seco. Mesmo em regiões de clima muito úmido pode-se encontrar centenas desses tipos de construções como, por exemplo, no Reino Unido (Figura 1.4), onde se pode encontrar exemplares de mais de quatrocentos anos (BOUWENS, 1997).



Figura 1.4 – Mapa de localização das construções com tijolos de terra crua no Reino Unido (BOUWENS, 1997).

O processo de fabricação do adobe difere de país para país. A fabricação está diretamente correlacionada com a disponibilidade da matéria-prima bem como com a incidência da luz solar. Por exemplo, o impacto ambiental e o processo de produção do adobe no Reino Unido se dão da seguinte forma: A energia envolvida na construção de uma casa com tijolos de argila crua é de 146 kWh/tonelada com uma liberação de carbono associada de 44,6 kg CO<sub>2</sub>/tonelada. Essa quantidade equivale a 14% se for comparado com o tijolo queimado e 24% quando comparado com o bloco de concreto de baixa densidade. Embora os tijolos de adobe dispensem o processo de queima, eles necessitam de um sistema de secagem artificial por dois dias. Quando se compara o adobe com os tijolos queimados tradicionais, a economia de energia estimada para as edificações de adobe gira em torno de 24,9 MWh e 7.036 kg de CO<sub>2</sub>. Quando comparado com os blocos de concreto de baixa densidade a economia de energia é da ordem de 14,5 MWh e 4.104 kg CO<sub>2</sub> (MORTON, 2006).

Uma das maiores vantagens do processo de produção do adobe no Brasil se dá pelo fato de ser completamente livre de emissão de CO<sub>2</sub>, uma vez que a secagem é feita ao Sol. O processo de fabricação do adobe no Brasil é predominantemente artesanal e o controle de processo, quando existe, é bastante acanhado.

Mesmo nos países em que a produção de adobe não é completamente livre de emissão de gás carbônico, a quantidade de poluente liberados na atmosfera é nitidamente inferior quando comparado com os processos de produção do tijolo queimado e do concreto.

A argila, esse material complexo, simbolicamente foi capaz de criar o homem. E o homem, o que é capaz de criar com ela? Muitas finalidades foram dadas à argila, e muitas ainda serão descobertas.

Esse trabalho procura contribuir na medida em que investiga a argila, material rico em finalidades das mais diversas, aplicado na área biomédica indo até a construção civil. É nessa última que se pretende contribuir um pouco mais.

Configura-se assim uma situação de natureza conflitante, a argila é um material abundante, de baixo custo quando comparado com outros materiais da construção civil e a fabricação do adobe é ecologicamente correta, pois não necessita da etapa de queima. Por que o adobe com tantas características positivas é tão pouco estudado e muitas vezes desconhecido do senso comum? A despeito disso estima-se

que metade da população da Terra, cerca de 3 bilhões de pessoas nos 6 continentes, vive ou trabalha em construções feitas de terra ([www.eartharchitecture.org/](http://www.eartharchitecture.org/), 2005).

Uma das possíveis respostas diz respeito à revolução industrial, onde foi lançada a idéia e o preconceito de que casa de terra crua era sinônimo de falta de recursos financeiros. A revolução industrial trouxe com ela o tijolo queimado, a produção em série, o “progresso” e que com o passar dos anos trouxe a destruição das matas e a poluição da atmosfera.

Hoje o homem está à procura de novos materiais que poluam menos e sejam produzidos a baixo custo.

O conceito de terra crua está sendo revisto nos dias de hoje. A argila que sempre esteve a serviço do homem, se apresenta novamente, (ver Figura 1.5).



Figura 1.5 – A casa Split localizada ao norte de Beijing, na China. Sua estrutura é feita madeira laminada e paredes de *rammed earth*. Produzindo um mínimo impacto ao meio ambiente (<http://archrecord.construction.com/china>, 2005).

A vantagem de projetar construções com terra nos dias de hoje, por oposição às épocas de crise ou ao período pré-industrial, é que a sociedade não está limitada pela

disponibilidade econômica ou de materiais. É nas oportunidades criadas pela economia de mercado, pela consciência relativa às questões ecológicas e à reapreciação da tradição enquanto material manipulável, que a construção em terra tem lugar. É esta realidade que é interessante investigar e que permite que a terra seja apenas um material e não um argumento contra a sociedade contemporânea (CARVALHO et al., 2005).

Esse trabalho proporciona e apresenta uma nova visão desse antigo material e ou de sua essência, sua matéria-prima. Uma aplicação contemporânea, a fusão de tecnologias avançadas com a sabedoria herdada de antigas civilizações.

### **1.1. Justificativa**

O tijolo de adobe com uma “pele” obtida pelo método sol-gel pode parecer em um primeiro momento um tanto quanto ousado e realmente o é. É ousado, porém não é contraditório, pois o sol-gel vem resgatar o adobe dos tempos remotos e o conduz a uma viagem ao presente, onde os materiais funcionais deixaram de ser “coisa do futuro” e passaram a ser um fato contemporâneo. Da biologia podemos resgatar a palavra simbiose e utilizá-la na definição do vem a ser a relação dos materiais de terra crua com o recobrimento sol-gel. Quando se mencionou que a tecnologia sol-gel traz contemporaneidade ao tijolo de adobe, ela também atua de modo a respeitar o legado de toda uma civilização que ainda permanece em mistério para a nossa sociedade. E a beleza dessa relação simbiótica está no respeito à identidade de cada material, preservando, nos mesmos, as suas características mais importantes. No que diz respeito às questões de engenharia, a surpresa é ainda maior por esse material ser biodegradável, por ser isolante térmico e conseqüentemente reduzir o consumo de energia no interior das edificações no que diz respeito ao aquecimento ou refrigeração, por ser um material fabricado com pouco consumo de energia, pois não há processo de queima na sua produção. Economiza-se, portanto, em gasto de energia e em emissão de CO<sub>2</sub>. Os principais precursores sol-gel utilizados nesse trabalho já são encontrados no mercado para venda em larga escala. A escolha do processo sol-gel e dos precursores utilizados se baseou também na compatibilidade de composição do substrato, a maioria dos componentes formadores e formados nas membranas está presente na composição natural dos adobes em uma escala maior ou menor. Outro fator importante é a abundância da matéria-prima e seu relativo baixo custo quando comparada com as demais matérias primas para a construção civil.

## 2. OBJETIVO

O objetivo desse trabalho é estudar a modificação interfacial de argilas e adobes através do rearranjo de sua arquitetura molecular, possibilitando o desenvolvimento de funções, através do entendimento e controle da microestrutura, superfície, processos de adsorção e de funcionalização.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) caracterizar a estrutura de argilas e adobes provenientes de Minas Gerais,
- b) avaliar o comportamento de adobes quando submetidos a condições de degradação em meios aquosos,
- c) utilizar o método sol-gel para desenvolver hidrofobia na superfície dos adobes,
- d) produzir recobrimentos com funções biológicas em adobes.

### **3. ARGILA**

#### **3.1. Cargas Superficiais**

A troca iônica pode ocorrer por meio de uma reação química por outros íons em solução aquosa. No entanto, para que isso ocorra, é necessário que o material possua íons em sua superfície.

Os argilominerais possuem capacidade de troca iônica sem que ocorram mudanças na sua estrutura cristalina. Essa propriedade de troca iônica é extremamente importante, pois os íons permutáveis têm influência direta nas propriedades físico-químicas e tecnológicas, mudando de acordo com a permuta do íon adsorvido, o qual pode ser orgânico ou inorgânico (SANTOS, 1989; KONTA, 1995; EVTUSHENKO et al, 2004).

A capacidade de troca de cátions de um argilomineral pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas resultante da substituição isomórfica, na própria estrutura cristalina, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas (SANTOS, 1989; KONTA, 1995). A reação química de troca iônica pode ocorrer não somente em um meio líquido, como também entre faces contíguas e entre partículas do argilomineral e de outro mineral qualquer.

Muitos estudos têm sido realizados a respeito do comportamento coloidal de argilas puras, misturas de argilas e argilas naturais de solos. Observa-se comumente que colóides naturais de argila possuem estabilidade coloidal muito maior quando comparadas à sua argila pura de referência. Essa maior estabilidade tem sido atribuída principalmente à presença de substâncias húmicas adsorvidas nas superfícies de argilas naturais (ALTIN et al, 1999; JUANG et al 2002; KRETZSCHMAR et al, 1998).

Substâncias húmicas estão presentes em praticamente todos os solos próximos das superfícies e ambientes aquáticos. Elas são poli-eletrólitos com carga negativa, de peso molecular variado e podem ser fortemente adsorvidas em superfícies de óxidos e minerais de argilas. A adsorção de substâncias húmicas aumenta a carga superficial negativa e a estabilidade coloidal do óxido de ferro e colóides de argila. Em concordância com esses estudos, foi mostrado que a remoção de matéria orgânica adsorvida de argilas naturais de solo reduz a estabilidade coloidal. Tem-se

especulado que uma combinação de estabilização eletrostática e estérica seja responsável pelo aumento da estabilidade coloidal de complexos argila-húmicos. Entretanto, não há evidências indiscutíveis para a estabilização estérica de colóides de minerais de argila através da adsorção de substâncias húmicas, e é difícil obtê-las sem medidas diretas da cinética de coagulação de partículas de argila. A dispersão dinâmica de luz é provavelmente a técnica mais promissora para estudar essa cinética (KRETZSCHMAR et al, 1998).

Na literatura são encontradas várias referências de preparação de amostras de argila. KRETZSCHMAR et al (1998) utilizaram porções de caulinita misturadas com água deionizada, e o pH da suspensão foi elevado até 9,5 por adição de NaOH, resultando em completa dispersão de partículas. A fração de partículas  $<1 \mu\text{m}$  foi separada por várias etapas de centrifugação e nova dispersão. Após ser lavada com NaCl e com água deionizada, a argila obtida apresentou morfologia típica da caulinita e área superficial específica de  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Segundo a teoria DeJarguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), a energia de interação entre duas partículas coloidais de cargas similares é determinada pela soma das energias eletrostáticas repulsiva e atrativa resultantes das interações de van der Waals. A magnitude das forças eletrostáticas repulsivas entre duas partículas é função da distância de separação, da valência e concentração dos contra-íons e da densidade líquida total de cargas na superfície. Substâncias húmicas são polieletrólitos de carga negativa com grupos funcionais predominantemente dos tipos carboxílico e fenólico. Elas adsorvem em superfícies de argila através de vários mecanismos, inclusive forças eletrostáticas atrativas, adsorção específica via troca de ligantes com grupos hidroxila protonados na superfície, pontes de cátion, pontes de água na presença de cátions hidratados na superfície e adsorção hidrofóbica de partes não carregadas das moléculas de ácido húmico. Sob condições ácidas, a adsorção de ácido húmico às extremidades das partículas de caulinita pode causar inversão da carga de positiva para negativa. Isso evitaria heterocoagulação extremidade-face, similar à estabilização da caulinita por aumento de pH acima do ponto de carga nula (PZC). Assim, a adsorção de ácido húmico à caulinita pode resultar em um aumento da estabilidade coloidal devido à inversão da carga da extremidade e um aumento na carga negativa da superfície (estabilização eletrostática). Além disso, o ácido húmico adsorvido pode também fazer com que cadeias poliméricas adsorvidas cheguem ao seio da solução. Isso pode resultar em

estabilização estérica causada por uma repulsão termodinâmica que ocorre entre cadeias poliméricas interpenetrantes fixadas a superfícies coloidais. Entretanto, são raras as evidências da estabilização estérica, e, a importância relativa dos efeitos eletrostático e estérico na estabilização de complexos argila-húmicos ainda é desconhecida (KRETZSCHMAR et al, 1998; CANELLAS et al, 2001).

A caulinita pura de mobilidade eletroforética positiva em pH baixo e mobilidade eletroforética negativa em valores de pH de moderado a alto, com um ponto isoelétrico perto do pH 4,8 apresenta variações quando pequenas quantidades de ácido húmico são adicionadas. A mobilidade eletroforética pode apresentar uma mudança acentuada para valores mais negativos, especialmente sob condições ácidas em que o ácido húmico é mais fortemente adsorvido à superfície da caulinita. Essa pequena adição de ácido à caulinita é suficiente para criar uma carga líquida negativa na superfície da partícula ao longo de toda a faixa de pH (4 a 11) (KRETZSCHMAR et al, 1998).

No caso da caulinita pura, o aumento no potencial zeta negativo é causado por dessorção de prótons da superfície da extremidade da caulinita com o decréscimo do pH. A resultante estabilização dos colóides de caulinita pode ser interpretada puramente como efeito eletrostático no qual a inversão da carga das superfícies da extremidade evita a coagulação extremidade-face e aumenta as interações repulsivas da dupla-camada (KRETZSCHMAR et al, 1998; CANELLAS et al, 2001).

Na literatura são encontrados estudos sobre a importância relativa da estabilização estérica e eletrostática de colóides de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) através de adsorção, modelos de polieletrólitos de carga negativa e matéria orgânica natural. Com base em simulações computacionais, pôde-se concluir que em força iônica de baixa a moderada ( $<0,1$  M), a espessura da camada de polieletrólito adsorvido era sempre pequena em comparação com a espessura da dupla-camada difusa. Apenas em alta força iônica ( $\geq 0,1$  M), a espessura prevista da camada adsorvida era da mesma ordem de magnitude que a espessura da dupla camada difusa. Sob tais condições as cadeias poliméricas interpenetrantes causam repulsão estérica adicional (KRETZSCHMAR et al, 1998).

A dispersão dinâmica de luz pode ser uma ferramenta valiosa para o estudo da cinética de coagulação de argilas como função do pH, concentração do eletrólito ou

polieletrólito adsorvido, como o ácido húmico. A partir das inclinações iniciais das curvas de coagulação (ou seja, o aumento inicial no raio hidrodinâmico médio com o tempo), a razão de estabilidade pode ser determinada para condições bem-definidas de força iônica e pH, ou na presença de diferentes quantidades de ácido húmico na superfície da argila. As razões de estabilidade assim obtidas podem ser diretamente relacionadas a medidas de potencial zeta dos colóides de argila.

Medidas de taxa de coagulação dependentes do pH da Na-caulinita pura em um eletrólito de  $\text{NaClO}_4$  indicam que as superfícies das extremidades têm um pzc (ponto de carga zero) por volta de um pH 5,8. Abaixo desse pH, a Na-caulinita pode coagular rapidamente mesmo em baixa concentração de eletrólito, devido à atração eletrostática entre extremidades com carga negativa e faces de carga positiva (coagulação extremidade-face). Esse tipo de interação entre partículas pode resultar em uma rápida cinética de coagulação, independente da força iônica na faixa de  $10^{-3}$  M a 1 M. Acima do pH 5,8, as suspensões de caulinita apresentam a carga estabilizada, e as taxas de coagulação são fortemente dependentes do pH e da força iônica (KRETZSCHMAR et al, 1998).

Sob condições ácidas, pequenas quantidades de ácido húmico adicionadas às suspensões de caulinita resultaram em aumentos significativos na estabilidade coloidal. Esse efeito parece ser essencialmente devido à inversão da carga na superfície da extremidade, de positiva para negativa, prevenindo assim interações extremidade-face. Relacionando taxas de coagulação e medidas de mobilidade eletroforética, pode ser sugerido que em uma força iônica de 0,01 M o efeito do ácido húmico na estabilidade coloidal é puramente eletrostático. Em altas concentrações de eletrólito, a estabilização estérica por adsorção de substâncias húmicas pode também ser relevante. A adsorção de ácido húmico pode apresentar uma diminuição significativa nas taxas de coagulação da caulinita mesmo em solução 1 M de  $\text{NaClO}_4$  (KRETZSCHMAR et al, 1998).

### **3.2. Seletividade da Argila**

A adsorção específica de íons metálicos, acompanhada da redução acentuada do potencial zeta da partícula, apresenta profunda influência na estabilidade coloidal, reologia e comportamento durante escoamento de suspensões de esmectita floculadas e não floculadas. A remoção do copolímero aniônico poliácrlato de

acrilamida (PAM) usado para floculação é fortemente dependente do grau inicial de dispersão, do tipo do íon metálico e sua concentração e do pH da polpa. O mecanismo de adsorção do floculante parece envolver ligações de hidrogênio entre o grupo funcional amida ( $-\text{CONH}_2$ ) do polímero e os grupos hidroxila da superfície da partícula de esmectita, como mostrado por análise espectroscópica. A adsorção de floculante e do íon metálico, que agem sinergicamente para reduzir o potencial zeta e a alta tensão resultante entre as partículas, produz taxas de clarificação rápidas e maior consolidação da dispersão (MPOFU et al, 2005).

A esmectita é um dos principais minerais de argila que é encontrada na maioria dos rejeitos do processamento de minerais. O cristal de esmectita carrega uma carga negativa permanente proveniente de substituição isomórfica de certos cátions dentro da estrutura dos cristais. Na estrutura tetraédrica, o  $\text{Si}^{+4}$  pode ser substituído por íons trivalentes como  $\text{Al}^{+3}$  ou  $\text{Fe}^{+3}$ , ou cátions bivalentes como  $\text{Mg}^{+2}$  ou  $\text{Fe}^{+2}$  podem substituir o  $\text{Al}^{+3}$  em estruturas octaédricas. Como resultado, há uma deficiência de carga e a superfície da partícula carrega uma carga negativa, que é compensada pela adsorção de cátions como o  $\text{Na}^+$  na superfície. Em suspensão aquosa, esses íons podem ser trocados com aqueles na solução. A quantidade total de cátions adsorvidos na argila, expressa em miliequivalentes por 100 g de argila seca, é chamada de capacidade de troca de cátions (CTC); para a esmectita, a CTC pode variar de 60 a 150 meq/100 g, devido à alta substituição isomórfica e carga da camada. Dependendo da extensão do aumento no espaço basal entre duas camadas de esmectita, determinadas pelos íons metálicos trocados ( $\text{Na}^+$  versus  $\text{Ca}^{+2}$ ), dois tipos de mecanismos de inchamento podem ocorrer. Quando a esmectita seca é colocada em contato com água, as camadas podem inchar de um espaçamento basal de 10 Å para 20 Å devido à inserção de até quatro camadas de água entre as camadas (tanto na superfície externa quanto na superfície entre as camadas). Isso é chamado inchamento intercristalino e é principalmente atribuído à hidratação dos cátions entre as camadas. Além da separação de 20 Å entre as camadas, pode ocorrer um inchamento osmótico, podendo resultar na separação completa das camadas (KAHLE et al, 2002; FERMEGLIA et al, 2003; MPOFU et al., 2005).

Muitos autores também postularam a existência de uma “estrutura de castelo de cartas” para levar em consideração o gel esmectita em baixos valores de pH e baixas concentrações de eletrólitos. Esse tipo de estrutura de “castelo de cartas,”

especialmente para argilas como caulinita e montmorilonita pode promover superfícies hidrofóbicas (LUËNSDORF et al, 2000).

A literatura relata estudos sobre a influência de eletrólitos e pH na estrutura das dispersões de esmectita, os quais mostram que, dependendo das condições de pH e da concentração dos sais, contatos aresta-aresta e aresta face basal entre partículas de esmectita podem ser formados em baixos valores de pH e baixas concentrações de eletrólitos. A rede tridimensional de argila resultante produz uma estrutura fracamente compressível que apresenta dificuldades na remoção de água, mesmo com adição de altas doses de flocculantes. O grau de inchamento na argila de esmectita pode ser significativamente limitado pelo aumento da força iônica da suspensão através da adição de cátions multivalentes para suprimir a dupla camada elétrica (MPOFU et al., 2005).

Já se relatou que o copolímero aniônico de poliácido de acrilamida (PAM) de alto peso molecular é efetivo na remoção de água das partículas de argila negativamente carregadas, como a esmectita. Também se relatou que, sem uma prévia supressão do inchamento através da adição de íons trivalentes ou bivalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  para substituir os íons  $\text{Na}^+$  na camada intermediária, as partículas de esmectita não são facilmente flocculadas com PAM aniônico. O papel desses íons metálicos é, primeiramente, de trocar de lugar com os íons de sódio na argila, e, em segundo lugar, de agir como coagulantes para as partículas de argila, após o processo de troca. Este último resulta do fato de que a repulsão entre as partículas é reduzida entre plaquetas como consequência da compressão da dupla camada elétrica sob alta força iônica (OLPHEN, 1977). Foi posteriormente relatado que a coagulação e a troca de íons resultam em uma agregação basal face-face das plaquetas de argila, levando a um volume efetivo reduzido da rede de argila e a um melhor comportamento na remoção de água (MPOFU et al., 2005).

Outros estudos, por outro lado, descreveram uma melhor flocculação e remoção de água de dispersões de argila usando polímeros catiônicos. A flocculação e a remoção de água de esmectita com troca de  $\text{Na}^+$  e mostraram que a flocculação pode ser prontamente atingida com PAM catiônico (cloreto de polidialildimetil-amônio), enquanto o PAM aniônico não foi eficaz. A flocculação efetiva e a remoção de água da esmectita com troca de  $\text{Na}^+$  não foram possíveis com PAM aniônico. É necessário uma troca completa de íons  $\text{Na}^+$  por  $\text{Ca}^{2+}$  de uma argila inchada para que seja

atingido um aumento significativo na floculação e na remoção de água de dispersões de esmectita usando PAM aniônico. O cátion da camada intermediária ( $\text{Ca}^{2+}$ ) de argilas com íons trocados tem um papel importante na adsorção de PAM aniônico nas superfícies de partículas de esmectita para melhor remoção de água. Descobriu-se que a agregação de partículas de argila fosfáticas usando íons metálicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), antes da floculação polimérica, é um fator importante para a remoção de água efetivo de dispersões de esmectita. A adição de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em valores críticos de pH e concentrações, antes da adição de PAM aniônico, resulta em um aumento acentuado da floculação e da remoção de água de dispersões de caulinita (MPOFU et al., 2005).  $\text{Mn}^{2+}$

O conhecimento da ação específica de íons metálicos hidrolisados tem avançado consideravelmente nos últimos anos, como mostrado por vários estudos. Íons metálicos hidrolisáveis podem sofrer hidrólise a uma concentração específica e valores distintos de pH, e se adsorver especificamente para promover a coagulação. Compressão da dupla camada elétrica, uma redução e inversão na carga superficial/potencial zeta, uma mudança no ponto isoelétrico (iep) e nucleação superficial dos produtos da hidrólise dos metais podem ocorrer. O papel dos íons metálicos hidrolisáveis como o  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  é, de fato, crucial para a floculação das dispersões de esmectita com eletrólitos aniônicos no pH da polpa, no qual as partículas são negativamente carregadas. Esses íons metálicos já podem estar presentes na água da planta de processo, já que podem ser invariavelmente liberados pela dissolução de minerais em carbonatos e silicatos. Conseqüentemente, seu efeito deve ser levado em consideração nos processos de floculação e remoção de água. As principais reações de hidrólise de íons  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , que são de interesse especial, começam em pH próximo de 7 e 10, respectivamente, levando à formação das espécies  $\text{Mn}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  e  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Assim, a coagulação de rejeitos em um determinado valor de pH pode ser facilitada pela escolha do íon metálico que será hidrolisado e adsorvido no pH da dispersão pura. Apesar destes estudos anteriores, ainda há uma deficiência no conhecimento da influência específica de íons metálicos como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , o efeito de sua hidrólise/adsorção no pH, quando usados em conjunto com um polímero aniônico, nas propriedades físico-químicas e no comportamento de dispersões de argila (MPOFU et al., 2005).

Para determinar a CTC de partículas de esmectita, podem ser empregados frascos de cintilação contendo esmectita, misturados com concentrações variáveis de azul de metileno, os quais são preparados e deixados de um dia para o outro em um agitador rotativo. As dispersões são centrifugadas a 5000 rpm, e o sobrenadante é removido. Soluções de azul de metileno têm um pico acentuado quando expostas à região de luz visível no comprimento de onda de 665 nm. A concentração de equilíbrio das soluções de azul de metileno é medida usando um espectrofotômetro UV-Visível nesse comprimento de onda. Testando uma faixa de concentrações, a CTC é determinada a partir do ponto no qual resta pouco ou nenhum azul de metileno após a centrifugação além da quantidade de azul de metileno adsorvida (MPOFU et al., 2005).

Através de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), é possível detectar as espécies poliméricas adsorvidas na superfície da esmectita. O modo de reflectância difusa (DRIFT) não requer dispersão da amostra em um solvente e nem moagem da amostra que possa interferir nas espécies adsorvidas. Os espectros podem ser analisados no modo de absorbância pelo fato dos polímeros adsorvidos possuírem bandas de absorção pequenas e estarem presentes em baixas concentrações (MPOFU et al., 2005).

A redução no potencial zeta pode ser dependente do pH, do tipo de íon metálico e/ou da concentração de floculante. Há também uma forte dependência entre a quantidade de íons metálicos adsorvidos em relação ao pH. O pH pode apresentar grande influência na taxa de sedimentação e consolidação das dispersões de esmectita (MPOFU et al., 2005).

Os espectros DRIFT dos floculantes poliméricos adsorvidos são obtidos pela subtração do espectro da esmectita daquele da esmectita com o polímero adsorvido. A vibração de estiramento da carboxila do polímero se apresenta em  $1655\text{ cm}^{-1}$  e se mantém inalterada com a adsorção do polímero. Essa observação indica que apenas uma interação fraca, ou nenhuma interação, ocorre entre o grupo carboxila do polímero e a superfície da partícula de esmectita de carga predominantemente negativa (MPOFU et al., 2005).

Há um comportamento de adsorção específica de íons metálicos, dependente do pH, o qual é acompanhado de uma redução acentuada no potencial zeta da partícula que

possui uma influência significativa na estabilidade coloidal, taxa de remoção de água e extensão da consolidação de dispersões de esmectita (MPOFU et al., 2005).

Há um pH crítico para o início da hidrólise do íon metálico bivalente e a adsorção específica é extremamente importante para o melhor comportamento de dispersões de esmectita floculadas com PAM aniônico durante a remoção de água. A adsorção de PAM em partículas de esmectita negativamente carregadas correlaciona-se bem com a hidrólise de íons metálicos e o comportamento da adsorção é significativamente melhor na presença de íons  $Mn^{2+}$  em pH 7,5 e íons  $Ca^{2+}$  em pH 10,5, em que os primeiros produtos da hidrólise desses íons metálicos aparecem (MPOFU et al., 2005).

Uma quantidade mínima crítica de íon metálico é necessária para um melhor desempenho do PAM na floculação de dispersões de esmectita. Há uma concentração ótima de íons metálicos de  $5 \times 10^{-2}$  M, a qual é suficiente para eliminar completamente os íons  $Na^+$  da camada intermediária para produzir maior floculação e comportamento de remoção de água (MPOFU et al., 2005).

A adsorção de floculante mediada por íons metálicos hidrolisados leva à ligações de hidrogênio consideravelmente melhores entre o grupo amida do polímero. O sítios OH da superfície da partícula possuem impacto significativo na química da superfície da partícula, nas interações entre partículas e no comportamento de dispersões de esmectita na remoção de água (MPOFU et al., 2005).

Os minerais de argila têm um papel importante na determinação do transporte e destino da água e de outras espécies através de solos e sedimentos. Um método popular para caracterização da lixiviação de espécies químicas é seguir o transporte através de colunas de solo nas quais a solução passa através do solo sob um gradiente hidráulico.

Um tópico importante é a taxa em que o equilíbrio entre as superfícies do solo e as espécies que interagem com ele é atingido. A argila, agindo como uma membrana *in situ*, contribui significativamente para o comportamento eletro-osmótico de fluidos geológicos em formações de alta pressão. Membranas de argila poderiam ser usadas para analisar o transporte de água e outras espécies através de sistemas de minerais de argila. Em estudos mais antigos, os minerais de argila eram dispostos na forma de membranas através de sedimentação e aquecimento (queima). Membranas desse

tipo poderiam ser usadas na construção de eletrodos para a determinação eletroquímica de atividade de íons em solução, mas elas não refletem os processos que ocorrem em argilas naturais (MPOFU et al., 2005).

A esmectita, exceto pelo seu conteúdo total de ferro, é uma típica argila que se incha, encontrada em solos, e suas propriedades, incluindo a capacidade de troca de cátions (81,4 meq/g), foram relatadas muitas vezes na literatura (MPOFU et al., 2005).

A membrana, com o filme de argila apoiado de ambos os lados por filtros, é relativamente estável e é uma barreira efetiva para o transporte. A solução amortecedora com íons penetra reversivelmente na membrana, preenche os poros da argila, e então se difunde na solução receptora. A existência de duas etapas cinéticas separadas se faz necessária pelo fato de que, no começo, a água preenche os poros maiores inicialmente vazios da membrana, provavelmente formados por volumes vazios entre as partículas. Depois deste rápido processo inicial, água e os íons se difundem muito mais lentamente para os poros menores das partículas, preenchendo os microporos interiores, participando em troca iônica controlada por transporte e provocando um inchamento gradativo da argila.

O papel dos filtros porosos pode fornecer mais que meramente um apoio mecânico à argila. As propriedades da nitrocelulose no filtro são similares às da celulose, lignina e outros compostos orgânicos encontrados nos solos. Se isso fosse uma generalização verdadeira, uma membrana de três camadas poderia representar genericamente o ambiente dos solos, incluindo tanto a parte orgânica quanto a inorgânica. Apesar de que os filtros em si praticamente não alteram os parâmetros físico-químicos do sistema devido ao tamanho dos poros, que é muito maior do que o de íons inorgânicos, a sua influência é muito importante e resulta em uma adsorção significativa de substâncias orgânicas (KOCHERGINSKY e STUCKI, 2001).

A membrana de três camadas e sua caracterização por métodos eletroquímicos é uma maneira interessante para estudar as interações de várias espécies químicas de importância agrícola, industrial e ambiental com os minerais de argila. A combinação de medidas eletrofísicas, juntamente com análise gravimétrica, por exemplo, poderia possibilitar a separação dos papéis do tamanho de poros e da mudança na distribuição de íons para a determinação da permeabilidade de argilas (KOCHERGINSKY e STUCKI, 2001).

### 3.3. Influência de Íons Dissolvidos

As moléculas de água podem apresentar uma distribuição de cargas sem uniformidade e característica dipolar. Assim, as moléculas de água são atraídas para os íons em solução, levando à hidratação desses íons. Os íons positivos atraem os vértices negativos das moléculas de água, e vice-versa. As moléculas de água irão mover de sua estrutura normal para posições de hidratação de um íon de  $\text{Na}^+$ , por exemplo. Nem todos os íons hidratam, embora os cátions comuns dos solos hidratem.

A estrutura normal da água pode ser destruída por íons, quer eles sofram hidratação ou não. Os íons dissolvidos que não se hidrataram continuam a ocupar espaço e aqueles que sofreram hidratação, atraem somente os vértices das moléculas de água de cargas elétricas opostas. Ao mesmo tempo, a água pode apresentar um caráter alternante das direções dos vértices positivos e negativos (MITCHEL, 1976).

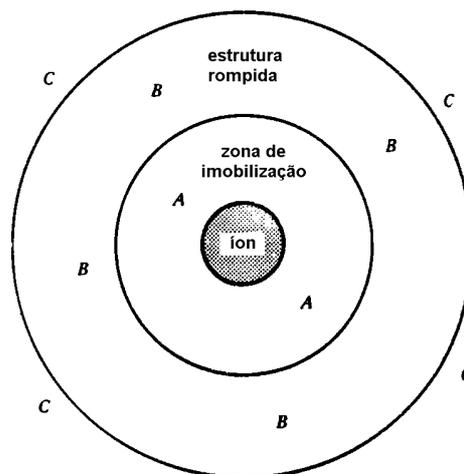


Figura 3.1 - Modelo de interação íon-água.

Um modelo de interação íon-água é mostrado esquematicamente na Figura 3.1. A região A é a zona de imobilização. As moléculas de água são fortemente orientadas no campo do íon e possuem uma energia cinética pequena. Na região B a estrutura da água é quebrada e é mais aleatória do que em estado original. Na região C a água possui estrutura normal, mas é polarizada pelo campo elétrico.

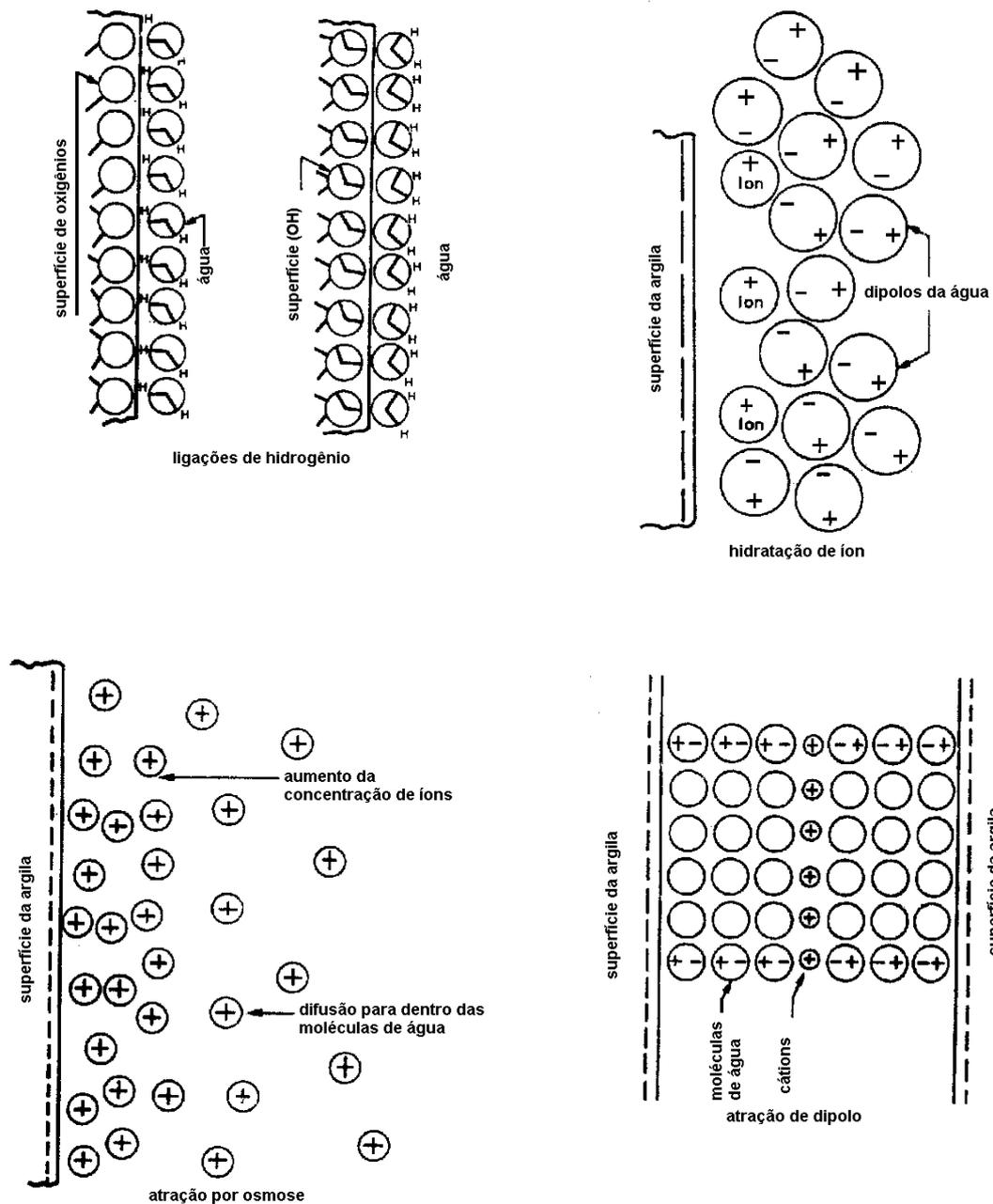


Figura 3.2 - Mecanismos possíveis de adsorção de água pela superfície da argila (MITCHELL, 1976).

Existem alguns mecanismos de interação entre a molécula de água e a superfície da argila. A Figura 3.2 apresenta quatro mecanismos, a saber: ligações de hidrogênio, hidratação de íons, atração por osmose e atração de dipolo (MITCHELL, 1976).

- As ligações de hidrogênio

Uma vez que a superfície dos solos minerais são usualmente compostas por uma camada de oxigênio ou hidroxilas, as ligações de hidrogênio podem se desenvolver facilmente. Os oxigênios atraem os vértices positivos e as hidroxilas os vértices negativos da molécula de água. A formação de ligações de hidrogênio com a superfície das partículas pode alterar a distribuição eletrônica da água, tornando mais fácil o processo de formar ligações com outras moléculas na mesma ou na camada subjacente. As propriedades direcionais das ligações podem induzir a formação de um arranjo tetraédrico das moléculas de água. Assim esse arranjo se torna menos rígido com a distância da superfície em função do decréscimo da atuação do campo de forças e um aumento do campo de força da estrutura normal da água.

- A hidratação de cátions trocáveis

Este mecanismo é muito importante quando há pouca quantidade de água envolvida no processo. Os cátions são atraídos para a superfície das argilas carregadas negativamente, assim como a água de hidratação.

- Atração por osmose

A concentração de cátions aumenta à medida que a superfície da argila, carregada negativamente, se aproxima. Como resultado da atração eletrostática, os íons tendem a difundir para a superfície a fim de equilibrar as concentrações.

- Atração de dipolo

As partículas de argila podem ser vistas como planos negativos, com uma resistência de campo elétrico que diminui à medida que a distância da superfície aumenta em função da presença de cargas positivas. Em função da elevada energia de hidratação da alumina presente na estrutura da argila, a água é fortemente atraída para a superfície e se coloca entre as superfícies e os íons contrários. (MITCHELL, 1976).

### 3.4. Potencial Zeta

Os principais mecanismos de desenvolvimento de cargas superficiais, de interesse para argilas e adobes, são a adsorção/dessorção de grupos hidroxila e íons hidrogênio em suspensões aquosas e o mecanismo de substituição isomórfica, que é frequente em argilas. A presença de íons de baixa valência nas camadas de sílica ou de gibbissita em uma estrutura de caulinita resultam em uma deficiência de carga que é compensada pelos cátions metálicos na superfície, como o  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , etc. Em suspensões aquosas tais cátions adsorvidos na caulinita rapidamente desorvem e produzem uma superfície negativamente carregada (SACKS, 1988).

O potencial no plano de cisalhamento é chamado de potencial zeta (Figura 3.3) e é expresso por

$$\zeta = \frac{f_H \eta v_e}{\epsilon_r \epsilon_0 E}, \quad (\text{Eq. 1})$$

onde:

$\zeta$ : potencial zeta,

$f_H$ : constante de Henry,

$\eta$ : viscosidade do eletrólito,

$v_e$ : velocidade eletroforética,

$\epsilon_r$ : constante dielétrica,

$\epsilon_0$ : permissividade,

$E$ : campo elétrico,

$v_e/E$ : mobilidade eletroforética.

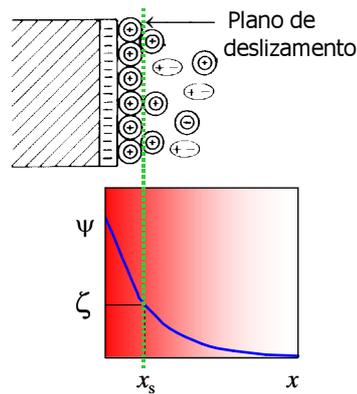


Figura 3.3 – Definição de potencial zeta ([www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/pmpl/arquivos/pmp1-4%20Aditivos.ppt](http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/pmpl/arquivos/pmp1-4%20Aditivos.ppt), 2005).

De acordo com a teoria de Stern a região próxima a superfície deve ser dividida em duas partes. A primeira parte é uma camada de íons adsorvidos na superfície sólida formando uma camada compacta interna, isto é a camada de Stern. A camada de Stern é a parte da interface da solução a qual está bastante próxima da superfície, sob a influência dos “efeitos específicos” provenientes da superfície. Essa camada compacta é seguida usualmente por uma camada difusa. Na realidade, não há uma separação precisa entre a camada de Stern e a camada difusa. Essas duas camadas juntas recebem o nome de dupla camada elétrica (Figuras 3.4 e 3.5) (SACKS, 1988).

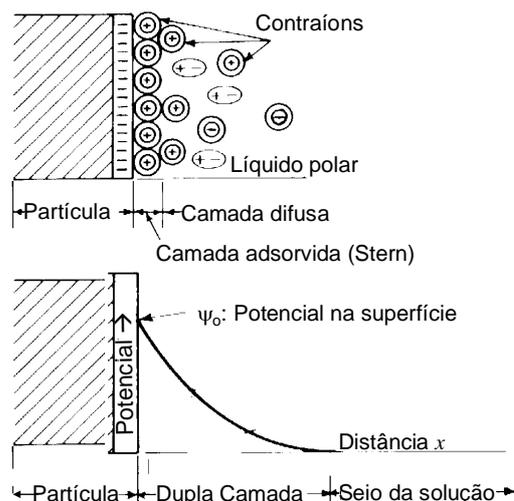


Figura 3.4 – Definição de dupla camada elétrica ([www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/pmpl/arquivos/pmp1-4%20Aditivos.ppt](http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/pmpl/arquivos/pmp1-4%20Aditivos.ppt), 2005).

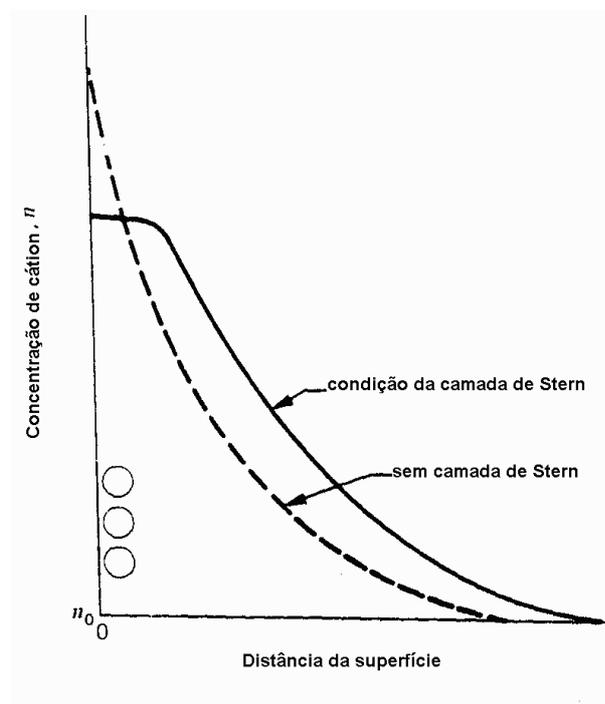
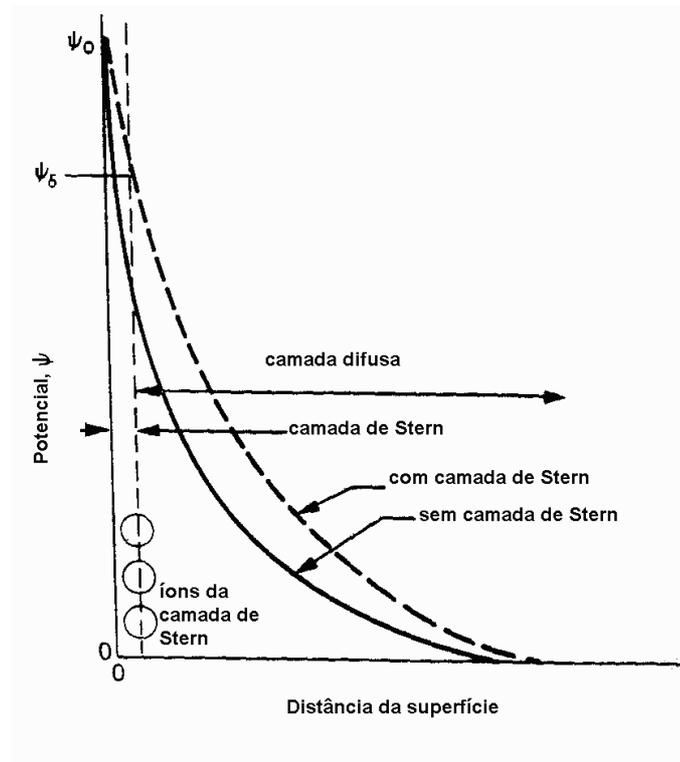


Figura 3.5 – Efeito da camada de Stern na concentração de cátions e do potencial de dupla camada (MITCHELL, 1976).

A carga zero nas partículas significa, entre outras coisas, que há somente forças atrativas entre as partículas e, essas forças causam apenas a floculação. É possível através do ajustamento do pH promover esse estado nas partículas. O valor do pH que apresenta um valor zero de potencial zeta é chamado de ponto de carga zero ( $pzc$ ).

A caulinita é uma argila que possui em sua constituição o caulim como o principal constituinte. A caulinita é um aluminossilicato na razão de 1:1. Isso quer dizer, uma folha ou lâmina de sílica tetraédrica é ligada a uma folha octaédrica de alumina. Essa ligação se dá através dos átomos de oxigênio compartilhados pelos átomos de silício e alumínio nas lâminas adjacentes (DANA, 1969) (Figura, 3.6).

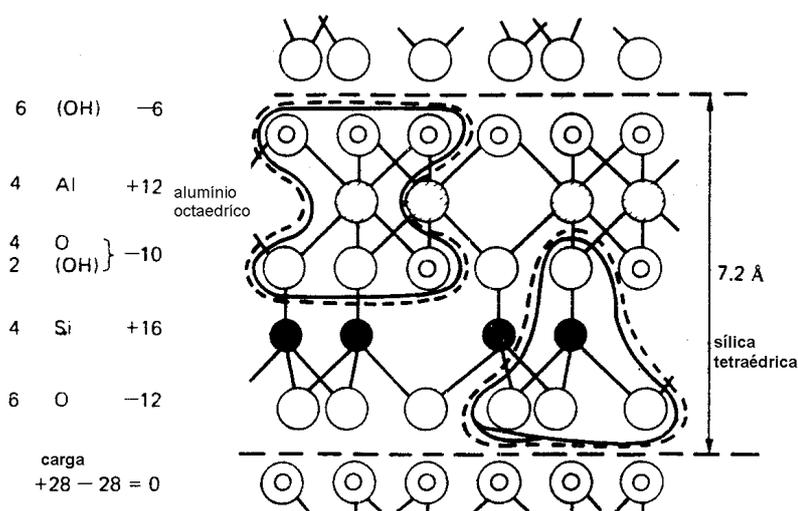


Figura 3.6 – Distribuição de cargas da caulinita (DANA, 1969).

As cargas na caulinita podem surgir de reações de adsorção e dessorção em soluções aquosas, já que as cargas de sua superfície são quase sempre negativas. Tanto a face da alumina quanto as bordas dos cristais têm o pH dependente da variação de carga causada pela protonação ou deprotonação dos grupos hidroxilas da superfície.

O potencial elétrico igual a zero para o caulim depende do pH, da concentração iônica, da valência dos cátions, entre outros fatores.

O potencial zeta da caulinita pode ser determinado utilizando-se mobilidade eletroforética em sal e em íons de metais pesados em função do pH e da

concentração. O potencial zeta da caulinita na água pode variar de  $-25$  mV (pH 3) até  $-42$  mV (pH 11). O potencial zeta começa a ficar mais negativo à medida que o pH aumenta e, também pode ser afetado pela valência dos íons (YUKSELEN e KAYA, 2003). O ponto isoelétrico da caulinita pode variar bastante, o que se deve à diversidade de composição química das amostras, diferentes tratamentos e preparação desses minerais.

Tabela 3.1 – Comparação entre os pontos isoelétricos encontrados na literatura e potencial zeta máximo e o mínimo da caulinita (YUKSELEN e KAYA, 2003).

Ponto de carga zero ( <i>pzc</i> )	Máximo		Mínimo	
	pH	Potencial zeta (mV)	pH	Potencial zeta (mV)
< 3	12	-32	3	valores pequenos
2 < pH < 3	10	-54	2	0,7
2,2	10	-40	0	2,2
—	11	-30	3,5	5,5
4	11	-40	3,5	≈7
4,5	11	-85	3	≈8
	9,5	-65	3	≈ -3
6	12	-40	2	10
—	7 e 11	-25	3	-8
—	11	-43	3	-25

a – KCl 0,01 M; b - caulinita *Georgia*; c – caulinita *Steswhite*; d – *Lewiston, Montana*; e – caulinita Na; f – baixa concentração de sal; g – NaCl a 0,14 M.

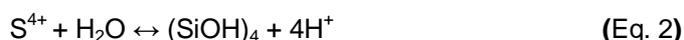
Tabela 3.2 – Propriedades físico química da caulinita (*Evans Clay*) (YUKSELEN e KAYA, 2003).

Características físicas	
Área superficial, BET (m <sup>2</sup> /g)	18 ± 2
Tamanho de partícula, %mais fina que 2 microns	80 ± 5%
pH (10% sólidos)	6,25 ± 1,25
Densidade específica	2,25
Proriedades químicas	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39%
SiO <sub>2</sub>	45%
TiO <sub>2</sub>	1,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0
CaO	< 0,25%
MgO	< 0,1%

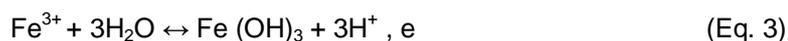
De acordo com a literatura (YUKSELEN e KAYA, 2003), a caulinita apresenta um potencial zeta maior quando na presença de NaCl (cloreto de sódio) e LiCl (cloreto de lítio) do que na água. Entretanto o potencial zeta da caulinita diminui na presença de cátions bivalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Na presença de íons de metais pesados como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , esse potencial apresenta uma tendência similar, isto é, um aumento de concentração desses íons acarreta um decréscimo no potencial zeta até o pH neutralizar, então o potencial começa a ficar positivo.

Em condições altamente básicas, o potencial zeta começa a ficar negativo novamente, apresentando aparentemente dois pontos de carga zero ( $pzc_s$ ). Um dos pontos  $pzc$  é atribuído à caulinita, enquanto o outro corresponde à precipitação de íons em soluções altamente básicas.

Quando em solução aquosa, a caulinita apresenta pH alto (básico). Através do processo de acidificação do meio o pH pode começar a diminuir em função do tempo e da seguinte reação:



A presença de  $\text{Fe}^{3+}$  e de  $\text{Al}^{3+}$  nas camadas tetraédricas e octaédricas e, a hidratação desses íons produz íons  $\text{H}^+$  no sistema, reduzindo o valor do pH:



O potencial zeta da caulinita aumenta quanto maior for o pH da solução (Figura 3.7). A variação do potencial zeta é devida aos ácidos utilizados para ajustar o pH da solução. A adição de HCl em água duplamente destilada, abaixa os valores do pH, aumentando a concentração de íons  $\text{H}^+$  na solução. A adsorção de íons  $\text{H}^+$  nas partículas da caulinita comprime o campo elétrico da dupla camada, resultando em menores valores de potencial zeta.

A adição de NaOH em água duplamente destilada aumenta o pH da solução em função da alta concentração de íons  $\text{OH}^-$  no sistema. A adsorção desses íons na interface caulinita - água resulta em uma grande dupla camada difusa e também valor de potencial zeta maior.

O ponto isoelétrico da caulinita *Evans clay* (nome comercial) foi encontrado para um pH de aproximadamente 2. Assim, as partículas da caulinita não se movem no campo elétrico gerado (YUKSELEN e KAYA, 2003).

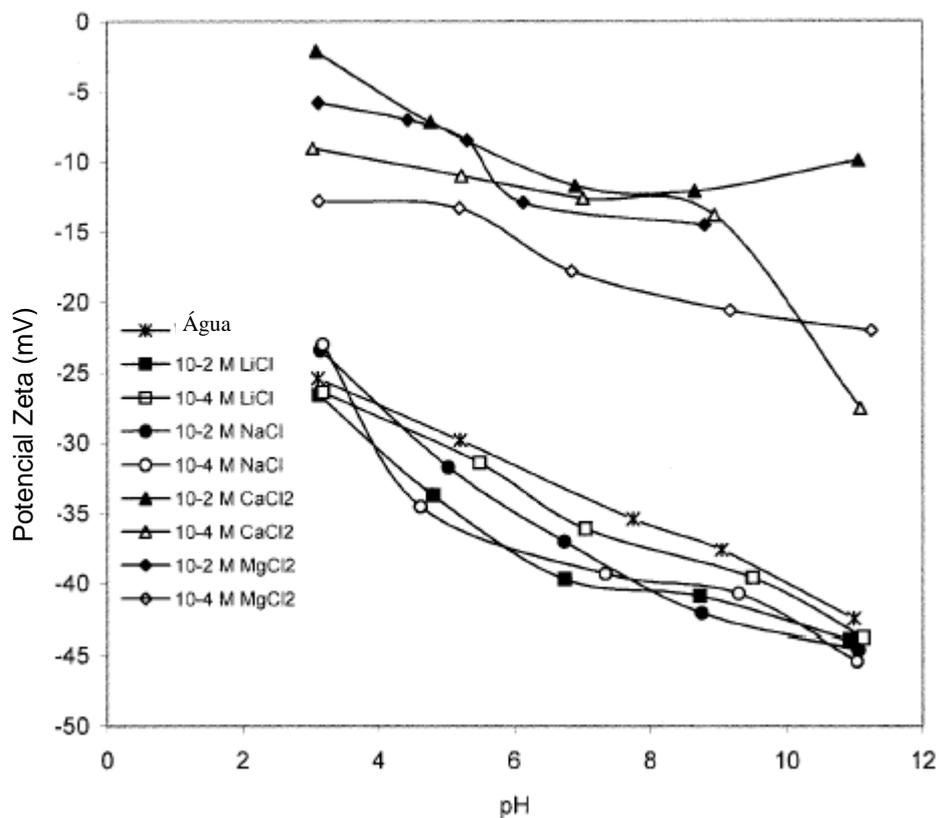


Figura 3.7 – O potencial zeta da caulinita na presença de LiCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub> a uma concentração de 10<sup>-2</sup> e 10<sup>-4</sup> M. Ocorrem diferenças nos valores de potencial zeta quando as concentrações iônicas aumentam de 10<sup>-4</sup> para 10<sup>-2</sup>. Tanto o Li<sup>+</sup> quanto o Na<sup>+</sup> apresentam valores de potencial zeta maiores que a água (YUKSELEN e KAYA, 2003).

Os cátions monovalentes apresentam altos valores de potencial zeta (mais negativo) de que uma solução com água apenas. Isto é possível porque esses cátions são trocados com os íons H<sup>+</sup> do sistema. Quando as trocas acontecem, a espessura da dupla camada elétrica difusa aumenta e, conseqüentemente o potencial zeta também. O potencial zeta da caulinita é menor na presença de cátions bivalentes do que na presença de cátions monovalentes (YUKSELEN e KAYA, 2003).

A espessura da dupla camada pode ser medida através da equação

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{\varepsilon_0 \times \varepsilon \kappa T}{2n_0 e^2 v^2} \right)^{1/2}, \quad (\text{Eq. 5})$$

onde:

$1/\kappa$  = espessura da dupla camada difusa,

$\varepsilon_0$  = permissividade dielétrica do vácuo,

$\varepsilon$  = constante dielétrica da água,

$k$  = constante de Boltzmann,

$T$  = temperatura absoluta,

$n_0$  = concentração do íon,

$e$  = carga do elétron,

$v$  = valência do cátion.

À medida que a concentração e a valência dos íons aumentam, a espessura da dupla camada elétrica difusa diminui, resultando em um abaixamento do potencial zeta.

Tabela 3.3 – Alguns raios de íons hidratados(YUKSELEN e KAYA, 2003)..

íon	Raio Hidratado (Å)
Li <sup>+</sup>	7,3–10,0
Na <sup>+</sup>	5,6–7,9
Mg <sup>2+</sup>	10,8
Ca <sup>2+</sup>	9,6

A diferença entre os valores do potencial zeta produzidos por cátions que possuem a mesma valência pode ser explicada pelo raio iônico hidratado. O Li<sup>+</sup> possui um raio

iônico hidratado maior que o  $\text{Na}^+$ ; e o  $\text{Mg}^{2+}$  possui um raio iônico hidratado maior que o  $\text{Ca}^{2+}$ .

Considerando o fato de que os minerais podem apresentar somente um ponto isoelétrico, o potencial zeta da caulinita em solução com íons de metais pesados, é importante porque aparentemente apresentam dois  $pzc_s$ . Esse fenômeno pode ser explicado pela precipitação dos íons de metais pesados em meio básico. Assim, em pHs muito elevados, a medida do ponto isoelétrico não é da caulinita e sim, o ponto de carga zero do precipitado (YUKSELEN e KAYA, 2003).

### 3.5. O Processo de Adsorção

A adsorção é um processo de concentração de uma espécie química entre duas fases diminuindo a energia livre superficial, liberando ou absorvendo uma quantidade definida de calor. A adsorção pode ser física ou química e o processo é governado por um grande número de interações na região interfacial envolvendo muitas variáveis tais como a solubilidade e a carga superficial do sólido, o pH, a temperatura da solução e a própria estrutura da espécie química que se adsorve.

Na adsorção, a entropia ( $\Delta S_a$ ) é necessariamente negativa já que o estado sólido é mais ordenado que o estado gasoso. Uma suposição razoável para a adsorção física é que a entropia do adsorvente permanece essencialmente constante e certamente não aumenta por mais que a entropia do adsorbato diminua. Assim a entropia ( $\Delta S$ ) do sistema completo é negativa. A espontaneidade do processo de adsorção requer que a energia livre de Gibbs, ( $\Delta G$ ), também seja negativa. Baseado nas mudanças de entropia e energia livre de Gibbs, a mudança da entalpia ( $\Delta H$ ) acompanhando a adsorção física é sempre negativa, indicando que o processo é exotérmico, como mostrado pela Equação (6) (LOWELL e SHIELDS, 1984):

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S. \quad (\text{Eq. 6})$$

Uma importante interação na interface do gás-sólido durante a adsorção física é devido às forças de dispersão. Essas forças estão presentes independentemente da natureza das outras interações e frequentemente pode-se atribuir a elas a origem da maior parte do potencial adsorbato - adsorbente (LOWELL E SHIELDS, 1984).

Há vários ensaios que utilizam o mecanismo da adsorção para avaliar algumas características dos materiais (XIA et al., 2004). Os ensaios de adsorção física podem contribuir, por exemplo, com informações sobre a porosidade do material, sua área superficial específica, tamanho médio de poros, volume específico de poros, características dos microporos, entre outras. Na adsorção química com gases um dos principais resultados é a capacidade de interação de um determinado material com o gás, associada aos sítios ativos na superfície do material de estudo.

Tanto a adsorção física quanto a química podem ser realizadas com vários gases, e também vapores de soluções. Neste trabalho para medir a área superficial específica, um dos principais métodos de adsorção utilizado foi o de adsorção física de nitrogênio pelo método BET.

De acordo com LOWELL e SHIELDS (1984), as isotermas de adsorção podem ser classificadas em 5 tipos. A isoterma do tipo I é encontrada quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Essa condição é encontrada na quimissorção na qual a assíntota aproxima da quantidade limite, indicando que todos os sítios da superfície estão ocupados. No caso da adsorção física, isotermas do tipo I (Figura 3.8) são encontradas em pós microporosos nos quais o tamanho de poro não excede o diâmetro das poucas moléculas adsorvidas. Uma molécula de gás, quando dentro de poros tão pequenos, encontra o potencial de superposição das paredes, o qual, a pressões relativamente baixas, aumenta a quantidade adsorvida. Em pressões altas, os poros são preenchidos pelo adsorbato adsorvido ou condensado, levando ao aparecimento de um platô, indicando que depois que os microporos são preenchidos ocorre uma pequena ou nenhuma adsorção adicional. A adsorção física que produz a isoterma do tipo I indica que os poros são microporos.

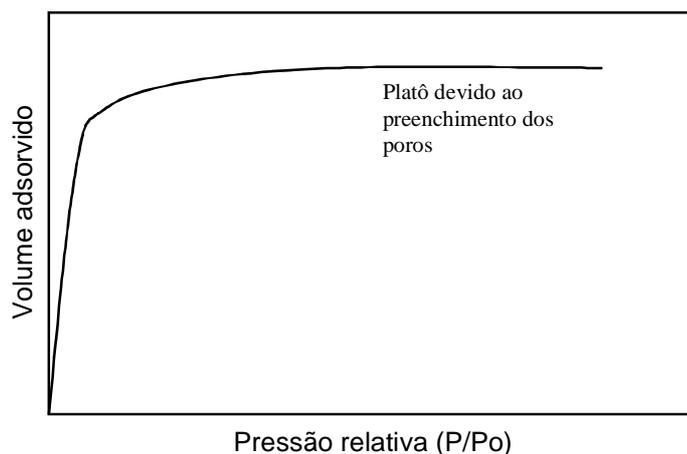


Figura 3.8 – Isotherma Tipo I.

As isothermas do tipo II (Figura 3.9) são mais comumente encontradas em pós que possuem diâmetros maiores que os microporos. O ponto de inflexão ou joelho da curva indica aproximadamente a localização da monocamada. Uma região de pequena inclinação no meio da isoterma pode indicar a presença de poucas multicamadas. A ausência de histerése indica que o material não possui uma superfície porosa (LOWELL e SHIELDS, 1984; QUANTACHROME, 2005).

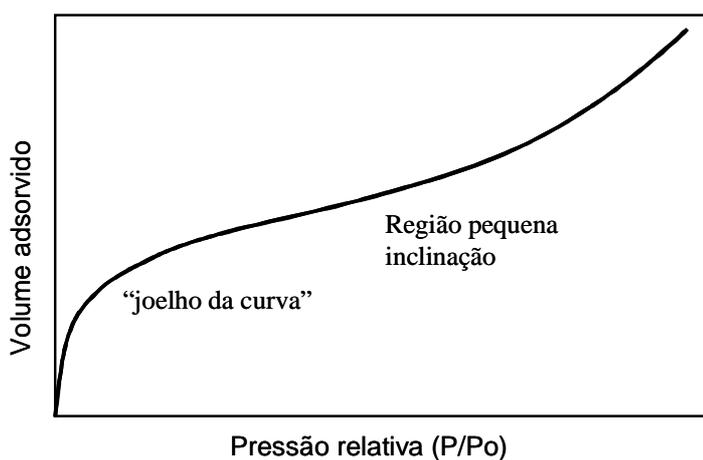


Figura 3.9 – Isotherma do Tipo II.

A isoterma do tipo III (Figura 3.10) é caracterizada principalmente pelo calor da adsorção, o qual é menor que o aquecimento do adsorbato na liquefação. À medida que a adsorção continua, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do

adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a interação com a superfície adsorbente (LOWELL e SHIELDS, 1984; QUANTACHROME, 2005).

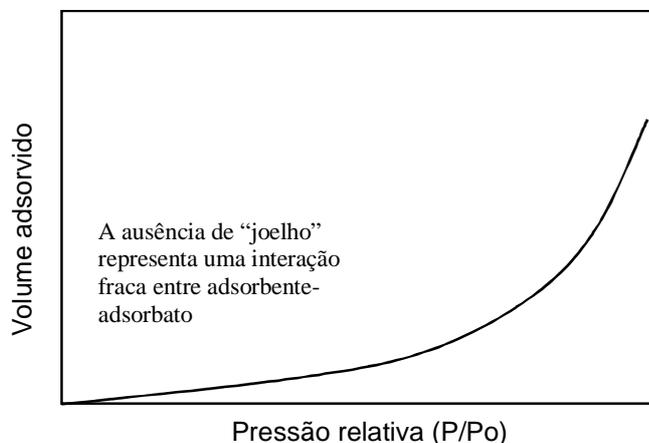


Figura 3.10 – Isotherma Tipo III.

A presença de um "joelho" arredondado indica aproximadamente a localização da formação da monocamada, na isoterma identificada como tipo IV (Figura 3.11). Uma região de pequena inclinação no meio da isoterma pode indicar a presença de poucas multicamadas. A presença de histerese indica condensação capilar em mesoporos e macroporos (LOWELL e SHIELDS, 1984; QUANTACHROME, 2005).

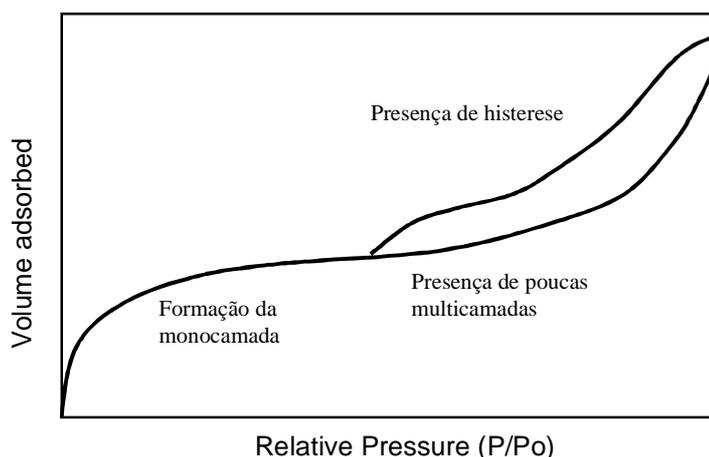


Figura 3.11 – Isotherma do Tipo IV.

A isoterma do tipo V (Figura 3.12) resulta de uma interação adsorbato - adsorbente não muito forte (ausência de "joelho" na curva). A presença de histerese indica a presença de poros e esses possuem uma maior probabilidade de estarem

compreendidos entre mesoporos e macroporos (LOWELL e SHIELDS, 1984; QUANTACHROME, 2005).

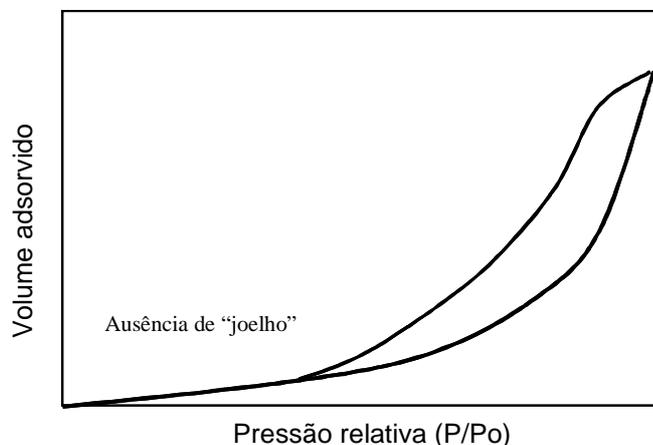


Figura 3.12 – Isoterma do Tipo V.

Quando a interação entre a superfície e o adsorbato é relativamente fraca, acontece somente a fisissorção. Entretanto, a superfície dos átomos frequentemente apresenta elétrons, ou pares de elétrons os quais são capazes de formarem ligações químicas. Essa adsorção irreversível pode ser chamada de quimissorção. É caracterizada por grandes potenciais de interação os quais conduzem a elevados calores de adsorção conforme mostrado na Tabela 3.4 (QUANTACHROME, 2005).

Tabela 3.4 – Comparação entre as propriedades da adsorção física e da adsorção química (QUANTACHROME, 2005).

<b>Propriedades</b>	<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
<b>Tipo de ligação</b>	<b>van der Waals</b>	<b>Ligação primária</b>
<b><math>\Delta H_{ads}</math> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>&lt; 40</b>	<b>50 - 200</b>
<b><math>\Delta E_a</math> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Raro</b>	<b>60 - 100</b>
<b>Reversibilidade Isotérmica</b>	<b>Completa</b>	<b>Lenta ou ausente</b>
<b>Extensão</b>	<b>Multicamadas</b>	<b>Monocamada</b>

Para a maioria das reações químicas, a adsorção química ou quimissorção é usualmente associada com a energia de ativação. Isso significa que as moléculas do

adsorbato atraídas para a superfície devem superar uma barreira de energia antes de se ligar fortemente à superfície. Em função do processo de adsorção química promover a ligação química entre o adsorbato e o adsorbente, diferentemente da adsorção física, somente uma única camada da espécie adsorvida quimicamente pode ser associada aos sítios ativos.

A caracterização das propriedades de hidrofobia e hidrofília para diferentes materiais contendo microporos pode ser feita através das isotermas de adsorção de água. É importante enfatizar que o entendimento completo do mecanismo de adsorção de água ainda não foi alcançado. Os diferentes tipos de materiais microporosos, ou que possuem interesse potencial no processo de adsorção, podem ser agrupados em três famílias: carbonos ativados, zeólitas e mais recentemente materiais obtidos através de processos de intercalação, as argilas pilarizadas (PILCs). As Figuras 3.13 e 3.14 apresentam isotermas de adsorção de água para alguns materiais. As superfícies dos carbonos ativados são usualmente consideradas em sua maioria hidrofóbicas, embora a adsorção da água possa ocorrer em sítios contaminados com oxigênio, existentes em pequenas frações da área total. Já um grande número de estruturas de zeólitas possui afinidade pela água, mas o grau de hidrofobia é, para uma dada estrutura, relacionado com a composição química da estrutura (PIRES et al., 2003).

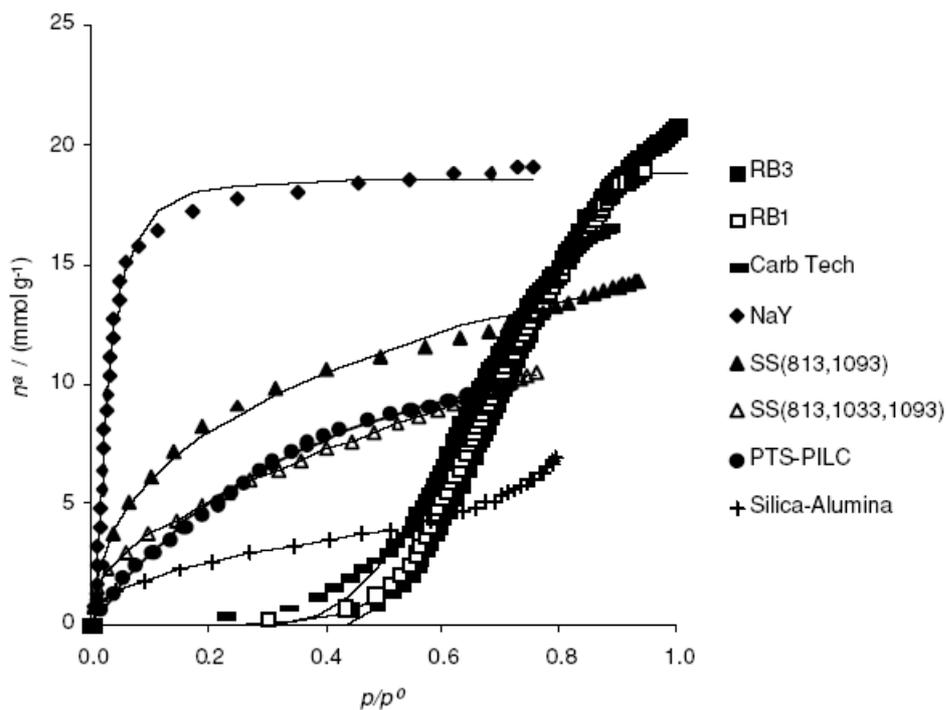


Figura 3.13 – Isotherma de adsorção com vapor d'água a 303 K (PIRES et al., 2003).

As curvas obtidas na adsorção com água (Figuras 3.13 e 3.14) são diferentes daquelas obtidas pela adsorção de nitrogênio, pois na adsorção com água as isothermas são muito mais dependentes dos tipos de materiais. A Figura 3.13 exemplifica qualitativamente o grau de hidrofobia de diferentes materiais, indo do mais hidrofílico NaY zeólitas, para o qual se espera que a molécula de água interaja fortemente, para o mais naturalmente hidrofóbico, os carbonos ativados (PIRES et al., 2003).

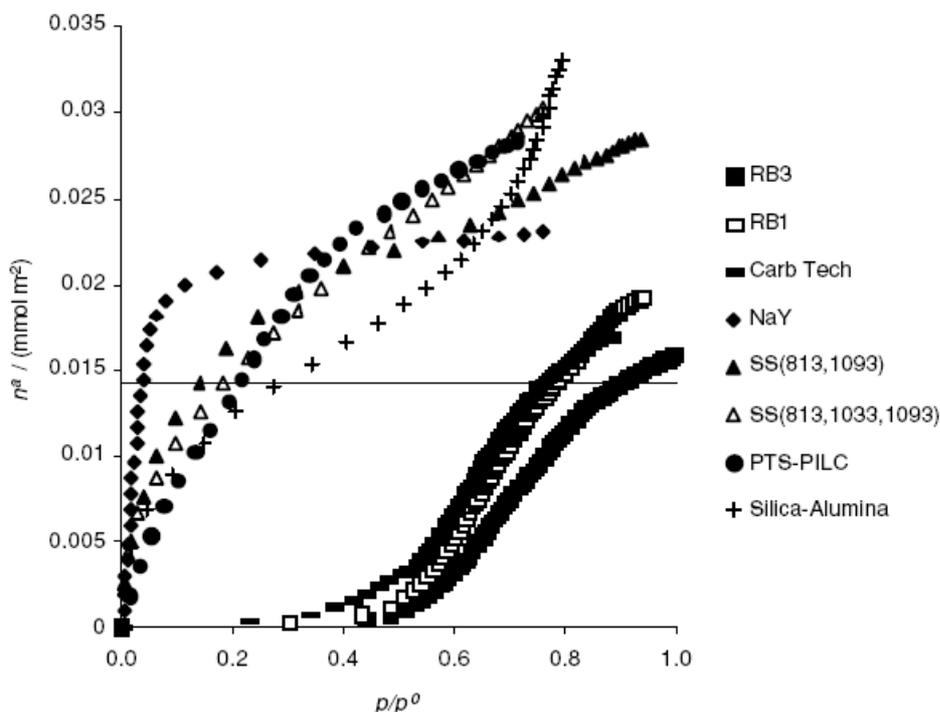


Figura 3.14 – Adsorção de água a 303 K para diferentes materiais, expressos por unidade de área superficial (avaliada com nitrogênio a 77 K). A linha sólida representa a quantidade correspondente a uma monocamada de água líquida a 303 K em 1 metro quadrado (PIRES et al., 2003).

### 3.6. Bioatividade

Recentemente alguns estudos (KOCHERGINSKY e STUCKI, 2001) têm sido realizados com argilas e moléculas de DNA. Esses estudos são bastante interessantes, pois, utilizam a alta capacidade que a argila possui de interagir com os mais diversos tipos de moléculas. Essa capacidade de interagir vai além e possibilita sua utilização como substrato. Esses estudos com DNA mostram a capacidade de persistência extracelular nos solos.

A relevância dos grupos fosfatos para a adsorção do DNA pelos argilominerais foi investigada através da adição de metafosfato de sódio antes e depois da adição do DNA em argilominerais: a adsorção do DNA não foi completa, mesmo a baixas concentrações de metafosfato de sódio. O fato é que o DNA em estudo foi parcialmente desorvido pela lavagem com água destilada e deionizada, sugerindo que as ligações possuem diferentes graus de resistência quando formadas entre as moléculas de DNA e os argilominerais (PIETRAMELLARA et al., 2001).

O DNA que possui grande massa molecular pode interagir com um número maior de sítios presentes na superfície externa da argila. O número de sítios de ligação na superfície externa é maior para a caulinita do que para a montmorilonita. Os ácidos nucleicos adsorvidos e ligados nos argilominerais, nas partículas de areia e em substâncias húmicas são parcialmente protegidos contra a degradação por “nucleases” e outras enzimas degradativas.

As moléculas de ácidos nucleicos são consideradas ligadas às partículas de argila quando, depois de exaustivas lavagens com água duplamente destilada ou em soluções tampão, não são dessorvidas. A adsorção de ácidos nucleicos nos argilominerais é dependente do pH. Esse tipo de adsorção geralmente aumenta com a diminuição do pH (PIETRAMELLARA et al., 2001).

A protonação dos grupos amino da adenina, guanina e citosina ocorre a um pH < 5,0. Esses grupos possuem carga positiva e atuam como cátions quando entram em contato com os grupos de carga negativa da superfície das argilas. A argila apresenta ânions independentemente do pH (PIETRAMELLARA et al., 2001).

As moléculas de ácido nucleico exaustivamente expostas aos grupos fosfatos de carga negativa e também à ribose sem carga, em uma solução de pH igual a 8, podem ser adsorvidas através das ligações de hidrogênio através da ponte feita entre a água e os cátions presentes na superfície planar e nas bordas das argilas.

É importante ressaltar que para o pH < 5,0 o DNA é adsorvido tanto nas superfícies internas quanto externas da montmorilonita. Em uma solução com pH acima de 5, a adsorção dos ácidos nucleicos ocorre somente na superfície externa. Entretanto o número de sítios de ligação na superfície externa é maior para a caulinita do que para a montmorilonita.

A adsorção das moléculas de DNA tende a aumentar com o aumento da concentração e valência dos cátions na superfície dos argilominerais. Na interação argila – DNA é muito importante o tamanho e a forma das moléculas de DNA (PIETRAMELLARA et al., 2001).

De acordo com a literatura, alguns estudos de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, dos complexos de argila - ácido nucleico, apresentaram variações de conformação e ou distribuição de elétrons das moléculas de ácido

nucléico, consequência da interação com as argilas (GARDOLINSKI et al, 2001, PIETRAMELLARA et al., 2001).

As moléculas de ácido nucléico que possuem massa molecular maior interagem com um maior número de sítios de ligação na superfície da argila do que as moléculas de massa molecular menor. As moléculas de ácido nucléico formam um número maior de ligações com a Ca-caulinita do que com a Ca-montmorilonita. O tipo de terminação molecular influencia pouco na adsorção do DNA na superfície das argilas.

A quantidade de DNA adsorvido e ligado à Ca-montmorilonita ou à Ca-caulinita, aumenta quando a massa molecular do DNA aumenta. A montmorilonita apresenta uma capacidade de adsorver e ligar tanto com o DNA quanto com os polinucleotídeos, maior do que a Ca-caulinita (PIETRAMELLARA et al. 2001).

De acordo com a literatura, as moléculas de dupla hélice, como o DNA plasmídico, são preferencialmente adsorvidos aos argilominerais quando comparados com as moléculas lineares, e com os polinucleotídeos (PIETRAMELLARA et al., 2001).

O DNA é parcialmente dessorvido ou não adsorvido, mesmo em baixas concentrações de SMP (metafosfato de sódio), sugerindo que o SMP compete com os grupos fosfatos dos ácidos nucléicos na interação com os argilominerais. Os grupos fosfato podem interagir com os argilominerais pelos ânions de troca da argila, os grupos OH<sup>-</sup>. Essas interações podem ser também eletrostáticas com as cargas positivas nas argilas devido à protonação dos átomos, aos sítios de Al<sup>3+</sup> e à compensação de cátions bivalentes (PIETRAMELLARA et al., 2001).

Foram adsorvidos nos argilominerais ADP (adenina difosfato) e ATP (adenina trifosfato), devido às trocas do fosfato pelos grupos OH. Essa troca não acontece para os AMP (adenina monofosfato) em função do impedimento estérico, causado pela proximidade da adenina e da ribose ao grupo fosfato. De acordo com a literatura, os ácidos nucléicos são adsorvidos pelos argilominerais através dos grupos catiônicos e ortofosfatos (PIETRAMELLARA et al., 2001).

O fato do DNA ser parcialmente dessorvido quando lavado com água destilada e deionizada sugere que as ligações formadas possuem resistências diferentes quando formadas entre os ácidos nucléicos e os argilominerais. As ligações entre o DNA e os argilominerais são caracterizadas pelas diferentes afinidades, sugerindo dessa forma

que a adsorção do DNA na superfície planar externa, ocorre através de ligações fracas. Entretanto ligações fortes são formadas quando as moléculas de DNA interagem com as bordas das argilas. Na superfície planar externa dos argilominerais os cátions representam os sítios de ligações (compensação de cargas) (PIETRAMELLARA et al., 2001).

Os sítios de ligação nas bordas dos argilominerais podem envolver as cargas dependentes do pH e podem ser representados pelos átomos de oxigênio protonados ou pelo  $Al^{3+}$  exposto pelas ligações quebradas do reticulado. Outros grupos de fosfato, grupos que tenham OH terminais e a ribose sem carga, podem interagir com os argilominerais.

A interação de DNA com a caulinita apresenta um número maior de ligações do que a montmorilonita. Esse fato pode ser explicado se considerarmos a adsorção de ácido nucléico nas bordas das superfícies dos argilominerais. A razão borda da superfície para o plano da superfície é maior para a caulinita do que para a montmorilonita. A caulinita apresenta um maior número de sítios de ligação quando comparada com a montmorilonita (PIETRAMELLARA et al., 2001).

## 4. ADOBE

### 4.1. Fundamentos

Relativamente poucos estudos científicos são encontrados a respeito do material adobe. Um ponto de partida para auxiliar a caracterização desse material, bem como seu comportamento, se faz através da correlação existente com a matéria-prima, a argila.

Por ser um processo de fabricação artesanal no Brasil e existe uma grande variação na composição do adobe. Pode-se encontrar tijolos onde há a predominância da argila, especialmente no Brasil (Tabela 4.1). Já nos tijolos fabricados em outros países a literatura mostra que existe uma grande quantidade de areia nos tijolos de adobe (www.greenhomebuilding.com, 2008; COFFMAN et al., 1990).

A análise química via úmida fornece a composição química desses materiais (argila e adobe) revelando a presença predominante de sílica, alumina e óxido de ferro. A intensa coloração do adobe e de sua matéria-prima é atribuída à presença de impurezas como os óxidos de ferro e de titânio (KINGERY et al., 1976; REED, 1995; CALÁBRIA A., 2004; MONTEIRO e VIEIRA, 2004; SEI et al., 2004). Um exemplo de composição química de argila e de adobe é apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição química da argila (matéria-prima) e do adobe (CALÁBRIA A., 2004).

<b>Composição Química da Argila e do Adobe</b>		
<b>Composição</b>	<b>% peso</b>	
	<b>Argila</b>	<b>Adobe</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>33,8</b>	<b>42,7</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>26,7</b>	<b>24,5</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>21,5</b>	<b>19,0</b>
<b>MnO</b>	<b>0,04</b>	<b>0,04</b>
<b>MgO</b>	<b>0,04</b>	<b>0,04</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0,08</b>	<b>0,02</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0,76</b>	<b>0,08</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>1,94</b>	<b>1,87</b>
<b>CaO</b>	<b>0,17</b>	<b>0,16</b>

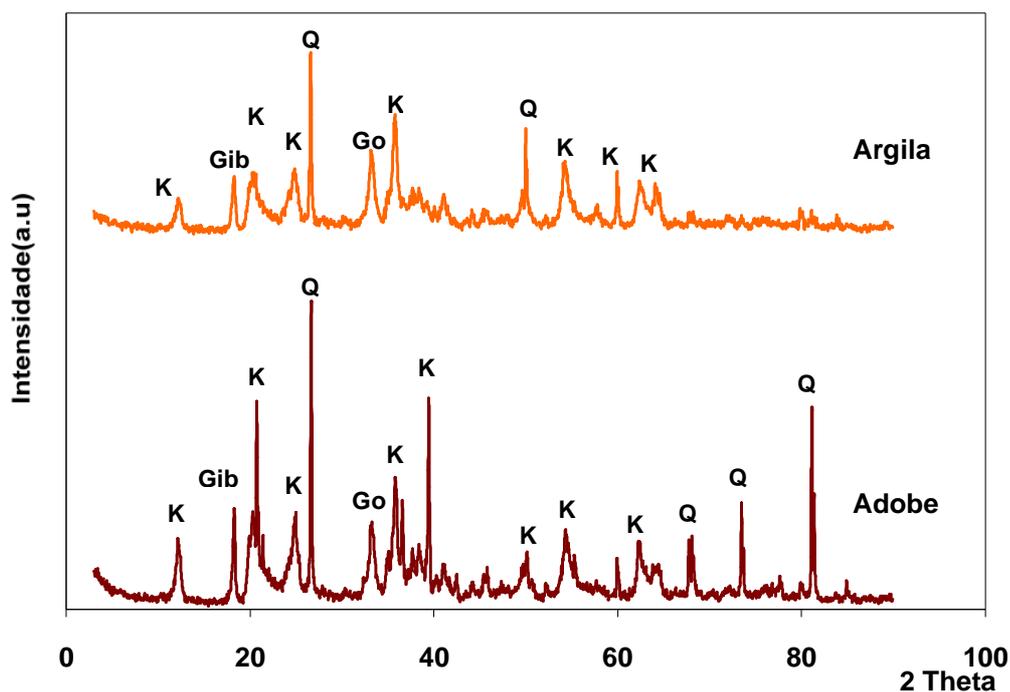


Figura 4.1 - Espectros da difração de raios X para a argila e o adobe (CALÁBRIA A., 2004).

Através da Figura 4.1 é possível dizer que tanto para a argila como para o adobe, há predominância das fases quartzo (Q) e caulinita (K). Há também traços de gibsitita (Gib) e goetita (Go). É possível constatar que não ocorre alteração nas fases presentes quando a argila é transformada em adobe (CALÁBRIA A. e VASCONCELOS, 2004a 2004b).

Através de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Figura (4.2), pode-se observar a grande quantidade de água, seja livre ou na forma de grupos OH. Parte dessa água presente se encontra na forma de ligações Si-OH na faixa do espectro de  $950\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Na região de  $3800\text{ cm}^{-1}$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , a absorção revela a presença de água livre. Também podem ser observados os picos referentes às ligações Si-O-Si e Al-O-Al,  $914\text{ cm}^{-1}$  e  $724\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (CALÁBRIA A. e VASCONCELOS, 2004b; 2004c).

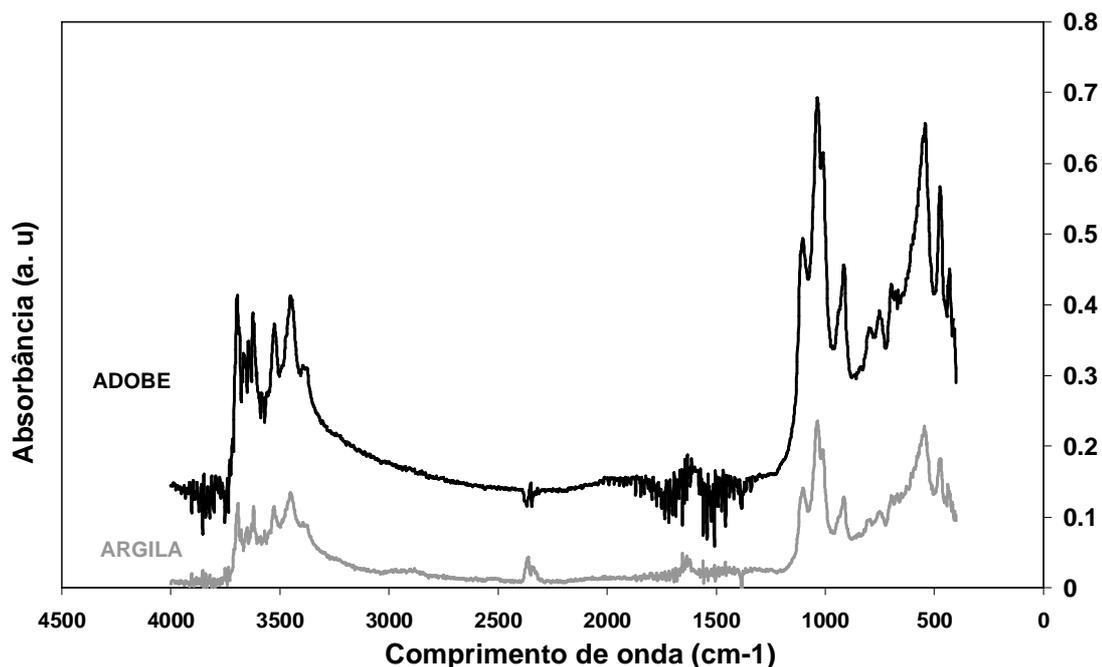


Figura 4.2 – Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o adobe e sua matéria-prima (argila) (CALÁBRIA A., 2004).

A estrutura do adobe observada pelo microscópio eletrônico de varredura (Figura 4.3), imagem formada por elétrons secundários, evidencia uma de suas características fundamentais. Por não passar pelo processo de queima o adobe apresenta o aspecto lamelar herdado da argila. Seus poros se apresentam relativamente bem distribuídos e suas dimensões se encontram na escala micrométrica. O adobe apresenta uma estrutura de aspecto frágil. Sua disposição em camadas sugere uma resistência mecânica baixa, pois os planos entre as várias camadas podem ser mais facilmente deslocados devido às forças fracas de interação (van der Waals) (CALÁBRIA A. e VASCONCELOS, 2004a; 2004b).

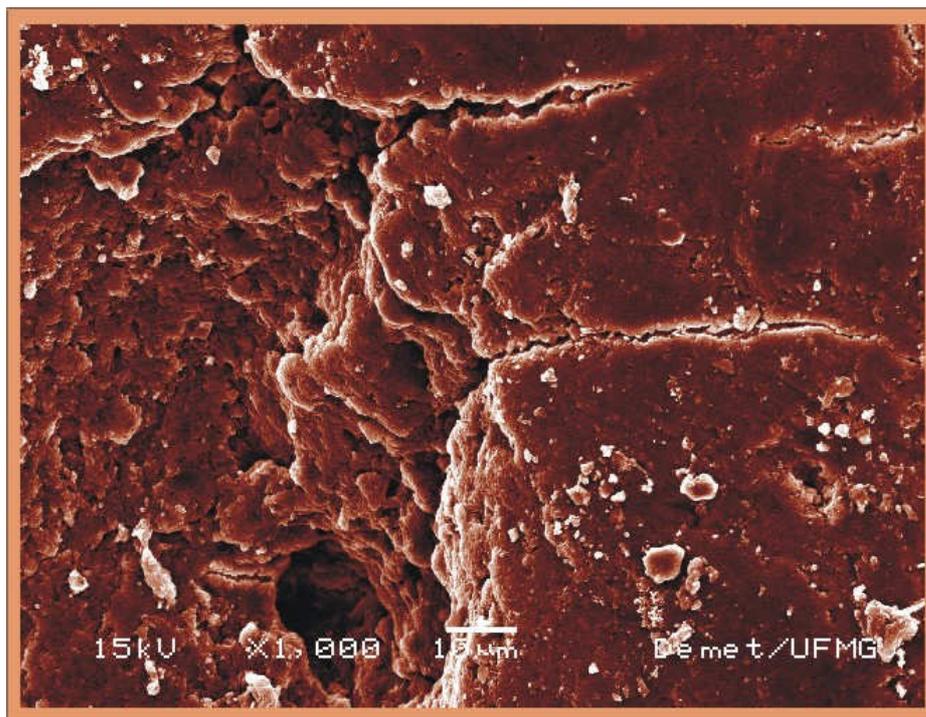


Figura 4.3 - Fotomicrografia do adobe. Técnica utilizada: ceramografia (CALÁBRIA A. e VASCONCELOS, 2004a).

A denominação de faixa granulométrica que pode ser encontrada para os adobes na literatura é a seguinte: pedregulho, partículas de diâmetro médio superior a 2 mm; areia, diâmetro médio de partícula entre 20  $\mu\text{m}$  e 2 mm; silte, diâmetro de partícula entre 2  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$ ; argila, diâmetro de partícula menor que 2  $\mu\text{m}$  (CHIARI, 1983).

Alguns tipos de análises utilizadas para a avaliação do adobe encontradas na literatura são descritas a seguir (CHIARI, 1983).

Para os ensaios de distribuição granulométrica ou distribuição de tamanhos utilizam-se amostras com massa entre 150 g e 300 g, evitando material muito pulverizado ou blocos muito danificados. As amostras são recolhidas de diferentes pontos da estrutura do adobe. A análise granulométrica auxilia estabelecer e/ou corrigir a razão entre materiais ligantes (argila) e de preenchimento presentes no solo escolhido para a fabricação de novos adobes, para evitar quebras (argila demais) ou desagregação (areia demais).

A determinação do pH é feita através de medição de pH com peagômetros ou papel indicador. O baixo pH favorece a floculação dos minerais da suspensão e o alto pH, a formação de suspensão estável de argila.

A avaliação da cor pode ser feita através das cartas de cores de solo de Munsell: 196 cores padronizadas.

Através de microscopia óptica (MO) pode-se obter uma visão tridimensional e estereoscópica dos detalhes do fino, bem como informações sobre falhas, distribuição e dimensão dos poros, possível cristalização de sais solúveis nas cavidades, dimensão de grãos, presença de palha e sua marca muito tempo após sua deposição.

Microscópio eletrônico de varredura (MEV): Imagens claras (aumento de até 150.000X). Para o adobe usualmente se utilizam aumentos de 20X a 2.000X. Com a microsonda pode ser obtida a análise química semi-quantitativa dos detalhes dos finos.

As causas da deterioração do adobe podem ser muitas, como demonstrado a seguir:

- A água

As partículas de argila incham, ganham plasticidade e eventualmente são dispersas em suspensão de água. Na secagem a argila sofre contração e formam-se rachaduras. Pode ocorrer a formação de incrustações. É possível também se observar uma mudança de cor (para mais claro). Pode haver cristalização de sais na superfície ou imediatamente sob ela.

- Os terremotos

Nesses casos recomendam-se blocos reforçados e de melhor *design*.

- Sol

São fatores negativos: O efeito indireto, a evaporação rápida (incrustações e rachaduras), o choque térmico, e a dilatação térmica (gradiente de temperatura e diferença de coeficiente de expansão térmica entre as camadas).

- Vento

Pode ocorrer o destacamento de partes soltas, abrasão, aumento da taxa de evaporação, erosão eólica/alveolar e efeitos indiretos como gotículas do mar (incrustação de sal após a evaporação).

- Os sais solúveis

Pode ocorrer a cristalização de sais na erosão alveolar.

- A biodegradação (plantas e animais)

A presença de umidade: algas, líquens, plantas superiores. As raízes podem causar rachaduras (infiltração de água). Os ninhos de animais podem ocasionar buracos.

- O homem

Guerras, urbanização, represas, turismo, vandalismo, falhas de manutenção.

Algumas intervenções com a finalidade de proteger o adobe da deteriorização são possíveis tais como:

- A proteção total contra agentes climáticos

Os celeiros e telhados: eficazes quando a ação direta da chuva é a única causa do dano. Na presença de atmosfera marinha: facilita a condensação (piora a situação). Evitar muito o enclausuramento total com material transparente (microclima – efeito estufa).

- A proteção parcial

O telhado: proteção original. O reforço completo da superfície (sem partes fracas ou não tratadas).

- Reparos com uso de blocos reforçados e/ou solo cimento

A substituição de blocos danificados por novos. Encher com cimento de solo ou lama: contração (bloco desmancha facilmente). A adição de menos de 10% de cimento Portland, aumenta muito a resistência dos novos blocos à água.

- Recobrimento de superfícies com novas camadas de adobe

Deve-se colocar uma camada, deixar secar, e depois colocar a outra, com menos água. O recobrimento deve ser bem comprimido, a secagem deve ser lenta. A forma convexa facilita o escoamento de água, evitando a formação de poças e ou canais

preferenciais. As possíveis ocorrências de rachaduras devem ser preenchidas. A estrutura original deve ser mantida de alguma forma protegida, tampada.

Tecnicamente devem ser evitados reparos com material mais forte que o original. Aumentar a confiabilidade e a resistência do material à água. Os sistemas de drenagem são importantíssimos, pois, devem evitar o aumento do teor de umidade dos blocos. Há que se tomar muito cuidado com os tratamentos de superfície, pois, a impermeabilização poder ser prejudicial. O ideal é manter a porosidade da superfície para deixá-la respirar. As propriedades físico-químicas devem ser tão próximas quanto possível daquelas da parte não tratada (cor, textura: estética) (CHIARI, 1983).

Em relação à dureza e ao coeficiente de dilatação térmica, os tratamentos químicos resultando em filmes de material muito diferente do adobe original não são eficazes. O material similar deve penetrar de 2 cm a 3 cm, acompanhando a superfície irregular. É também interessante se estudar a respeito da reversibilidade (para facilitar tratamentos futuros de qualquer natureza) (CHIARI, 1983).

De acordo com CHIARI (1983), o trabalho de recuperação do adobe levou a alguns estudos para melhorar as propriedades do adobe em relação à ação das intempéries. Por exemplo, o tratamento da superfície pode ser feito utilizando o silicato de etila. Este material apresenta fácil aplicação a qual pode ser feita com “spray”.

A estrutura tridimensional de sílica tetraédrica não deixa as partículas de argila se soltarem quando em contato com a água. Esse tratamento se apresenta estável com o tempo, pois não altera muito as características físico-químicas do adobe. Com a aplicação do silicato de etila a resistência à água aumenta muito e a possibilidade de destacamento torna-se bastante reduzida. A grande desvantagem é que ele não possui propriedades adesivas, simplesmente consolida cada parte separadamente (CHIARI, 1983).

O silicato de etila interage com a argila quando molhada, sendo que ela absorve água e se expande. Quando seca, as partículas se aproximam umas das outras, mantendo-se unidas por forças eletrostáticas derivadas de grupos -OH de partículas adjacentes. Esses grupos são responsáveis pela interação com o consolidante; o resultado é uma rede tridimensional de ligações entre consolidante e partículas de argila (LEWIN e SCHWARTZBAUM, 1983).

Os grupos etóxi provenientes dos silanos reagem com os grupos OH presentes no adobe, liberando etanol. A quantidade de etanol produzida (ou de grupos etóxi restantes) durante a cura ou envelhecimento do impregnante é um indicador do grau em que ocorreu a hidrólise e da composição da sílica, tanto imediatamente após a cura inicial quanto em qualquer momento subsequente. Se não forem observadas mudanças na composição com o tempo, pode-se considerar que o bloco de adobe é estável.

Um método conveniente de determinar o conteúdo de etóxi é hidrolisar completamente esses grupos e recuperar o etanol liberado. À amostra adiciona-se ácido sulfúrico, e então se segue um período para que ele entre em contato com todas as partículas sólidas, com eventual agitação, caso necessário. Quando toda a amostra tiver sido molhada pelo ácido, o frasco é conectado a um condensador onde se destila o etanol, cuja quantidade é então determinada (LEWIN e SCHWARTZBAUM, 1983).

O efeito dos ésteres de sílica nos blocos de adobe envolve a formação de oligômeros que ainda mantêm uma larga proporção de grupos etóxi potencialmente reativos. Um baixo teor de grupos etóxi em amostras envelhecidas naturalmente indica que a hidrólise continua ocorrendo durante o envelhecimento a longo prazo e que a reação é bastante lenta. Uma estimativa do tempo em que a hidrólise se completará não pode ser dada, embora pareça que o avanço da hidrólise não muda muito durante muitos anos (LEWIN e SCHWARTZBAUM, 1983).

Ainda não é claro também se o aumento progressivo no grau de hidrólise resulta necessariamente em uma perda do consolidante e do efeito de reforço. Entretanto, acredita-se que se o efeito do consolidante se perde com o tempo devido ao avanço das reações de hidrólise, o resíduo deixado no bloco não interfere em uma nova introdução de ésteres de sílica para ganhar novamente o efeito perdido. Não é possível prever o surgimento de tensões nos blocos. Sabe-se apenas que o avanço do grau de hidrólise é acompanhado por um decréscimo no volume de siloxano (LEWIN e SCHWARTZBAUM, 1983).

#### **4.2. Lixiviação**

As argilas são substâncias com alta capacidade de adsorção de metais e baixa permeabilidade. A baixa permeabilidade das argilas impede ou reduz a passagem de

efluentes líquidos pelo material e sua alta capacidade de adsorção imobiliza os metais contidos nos efluentes (TAVANI et al., 1999; CALÁBRIA A., 2004).

O ácido sulfúrico é um reagente químico que pode produzir a dissolução da argila. O ataque químico começa com a adsorção do ácido na superfície do sólido, levando à substituição de cátions de troca por prótons. Então os prótons adsorvidos são espalhados pelos sítios ativos do sólido reativo. Uma reação química é produzida (quebra e formação de ligações químicas) e os produtos da solução reacional são desorvidos na fase líquida. Esse tratamento pode ser realizado com diferentes concentrações de ácido sulfúrico e intervalos de tempo. Verifica-se que esse tratamento de argilas provoca dano progressivo em sua estrutura cristalina (TAVANI et al., 1999; AL-ABADLEH e GRASSIAN, 2003; CALÁBRIA A., 2004).

De acordo com a literatura (CORRÊA et al., 2006) o tijolo de adobe possui suas propriedades mecânicas influenciadas pela região onde é fabricado bem como o tipo de argila disponível. Os tijolos de adobe do Novo México (EUA) possuem resistência a compressão em torno de 2,07 MPa, um módulo de ruptura de aproximadamente 0,34 MPa e uma resistência a tração muito baixa que usualmente não é medida (www.greenhomebuilding.com, 2008).

Na Geórgia, EUA, amostras de adobe quimicamente tratadas com *Conservare Stone Strengtheners H<sup>TM</sup>* (solução TEOS com MTES com 75% dos sólidos ativos dissolvidos em acetona do fabricante ProSoCo Inc.) foram submetidas a testes de lixiviação. Os tijolos de adobe sem tratamento apresentaram uma ruptura com baixos níveis de tensão (0,02 a 0,13 MPa). Após os testes de lixiviação em água, a resistência média do adobe tratado quimicamente foi de 0,976 MPa, com um desvio padrão de 0,17 e a média do módulo Young foi de 96 MPa com um desvio padrão de 46 (COFFMAN et al., 1990)

O espectro de infravermelho para argilas do grupo das esmectitas apresenta as seguintes bandas: 3620; 3425; 1034; 914; 835; 794; 523; e 464  $\text{cm}^{-1}$ . Na maioria dos casos de ataques por um meio ácido em um determinado material, as intensidades das bandas podem ser alteradas. Esse comportamento implica que a estrutura cristalina foi danificada. Essas alterações na estrutura cristalina muitas vezes não chegam a ser significativas (TAVANI et al., 1999).

O alargamento da banda em  $3620\text{ cm}^{-1}$  em meio ácido é devido aos grupos OH e o alargamento da banda em  $3425\text{ cm}^{-1}$  tem sido associado a grupos OH ligados a água adsorvida. A banda em  $1034\text{ cm}^{-1}$ , referente às ligações Si-O-Si, muda para  $1079\text{ cm}^{-1}$  em altas frequências. Ambas podem sofrer alargamento com a ação do meio ácido. Em meio ácido a banda em  $914\text{ cm}^{-1}$ , correspondente as ligações  $\text{Al}_2\text{-OH}$ , e a banda em  $835\text{ cm}^{-1}$ , correspondente as ligações Mg-Al-OH, apresentam uma pequena diminuição na intensidade. Ao contrário destas, o alargamento da banda em  $794\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si) apresenta um aumento na intensidade quando em contato com um meio agressivo de caráter ácido. Finalmente, as curvas das bandas em  $523\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Al) e  $464\text{ cm}^{-1}$  (Si-O) apresentam as intensidades reduzidas, resultando em uma diminuição da intensidade, mais expressiva na primeira banda (TAVANI et al., 1999).

O adobe apresenta uma quantidade significativa de poros. A porosidade influencia muitas das propriedades dos materiais como: resistência mecânica, permeabilidade a fluidos e comportamentos térmico e acústico. Assim a quantidade, tamanho e distribuição de poros apresentam uma relação direta com as propriedades citadas acima. A porosidade é um dos fatores que influencia a reatividade química dos sólidos e a interação físico-química dos sólidos com gases e líquidos que percolam o material, determinando também a capacidade desse sólido de resistir à ação de agentes deletérios e, conseqüentemente, a sua integridade e durabilidade (LANA, 2000; CANNILLO et al., 2003; CALÁBRIA A., 2004).

Os poros ou vazios podem estar envoltos por uma matriz sólida ou semi-sólida. Usualmente os poros contêm algum fluido, como ar, água, óleo e outros. Os poros podem ser permeáveis a uma série de fluidos e, quando estes fluidos são capazes de passar de um lado a outro do material através dos poros, esse material pode ser classificado como um material poroso permeável (CALÁBRIA A., 2004).

Os parâmetros microscópicos da estrutura de poros são assuntos que requerem muita atenção, já que a geometria dos poros é em geral bastante irregular. Os termos "diâmetro" de poros ou "tamanho" de poros são simplificações da realidade. O parâmetro responsável pela caracterização da interconectividade das formas ou estruturas é a conectividade (C) ou o genus (G). De acordo com Rhines, a conectividade (C) de um volume isolado é definida como sendo o número de curvas fechadas independentes, que podem ser continuamente contraídas até um ponto sem deixar o volume (VASCONCELOS, 1997; DeHOFF, 1999).

Através de ensaios de adsorção de nitrogênio pelo método BET, foram obtidos dados de superfície específica ( $S_p$ ), volume específico de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_p$ ). Primeiramente realizou-se o ensaio antes do processo de lixiviação e após cada intervalo de tempo estabelecido, um dia e trinta dias, em dois meios lixiviantes, água deionizada e uma solução simuladora de chuva ácida. Associando os dados fornecidos pelo ensaio de adsorção de nitrogênio (Tabela 4.2), foi possível aplicar um modelo da porosidade e conectividade dos dois materiais. Para isso utilizou-se o programa Poros (REIS, 2000), conforme mostrado na Figura 4.4 (CALÁBRIA A., 2004; CALÁBRIA A. e VASCONCELOS, 2004b; 2004d).

Tabela 4.2 - Área superficial específica ( $S_p$ ), volume específico de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_p$ ) para o adobe (CALÁBRIA A., 2004).

<b>Área Superficial e Tamanho de Poros - Adobe</b>					
	Antes Processo	1 dia água	1 dia meio ácido	30 dias água	30 dias meio ácido
$S_p$ (m <sup>2</sup> /g)	44	36	36	18	17
$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,24	0,29	0,29	0,28	0,28
$D_p$ (nm)	22	32	32	64	69

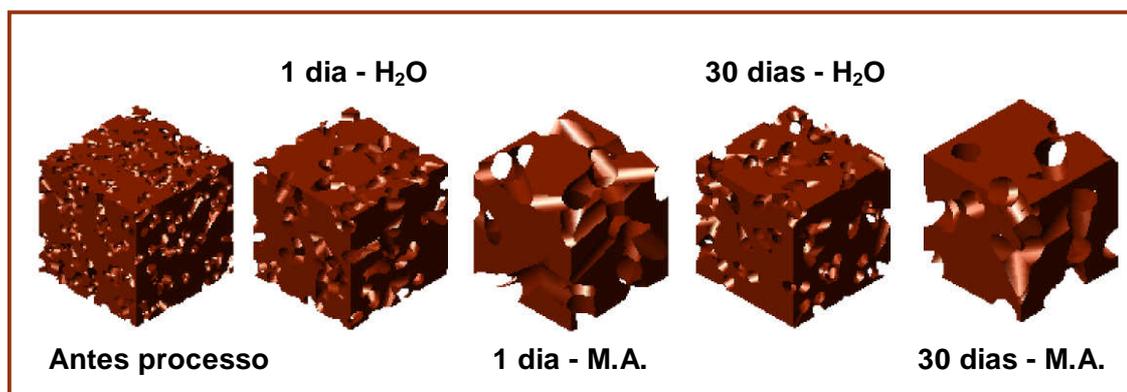


Figura 4.4 - Evolução estrutural do adobe no processo de lixiviação em um meio aquoso (H<sub>2</sub>O) e um meio simulador de chuva ácida (M.A.) (CALÁBRIA A., 2004).

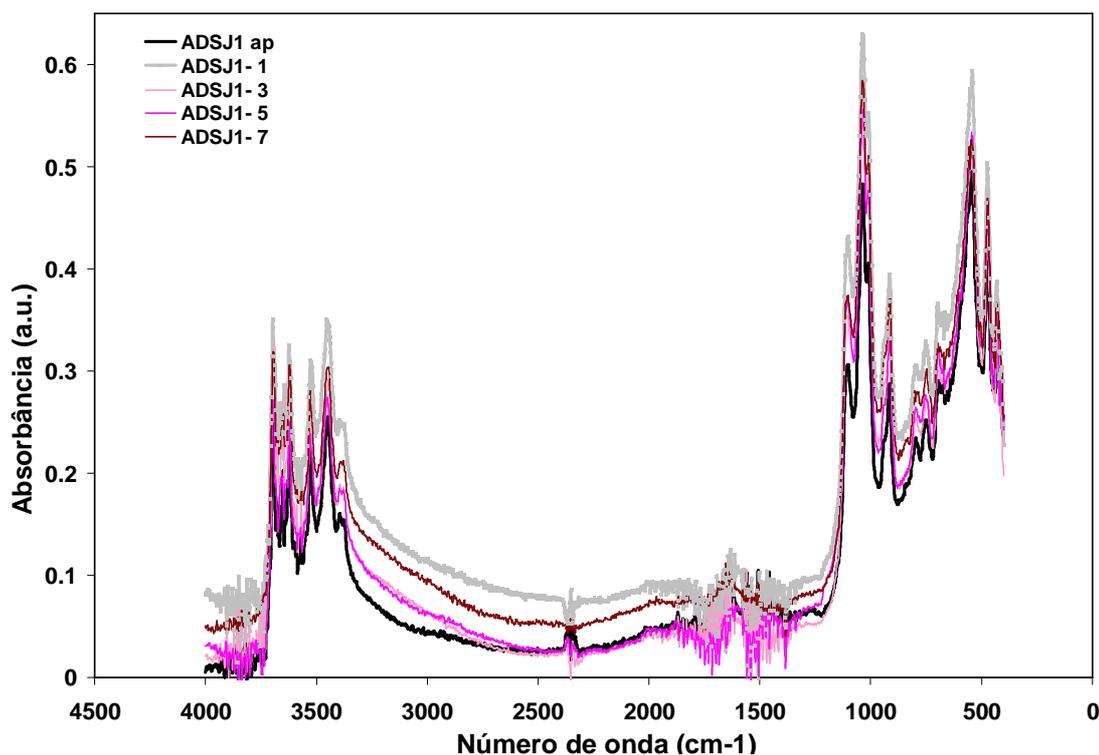


Figura 4.5 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier. Evolução do processo de lixiviação com água (ADSJ1-1 e ADSJ1-3) e com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (ADSJ1-5 e ADSJ1-7) para a superfície do adobe (CALÁBRIA A., 2004).

A Figura 4.5 apresenta espectros de infravermelho por transformada de Fourier para as amostras de adobes. A nomenclatura das amostras segue a seguinte correspondência: adobe e tijolo queimado antes do processo (ASDJ1-ap), adobe após um dia no processo de lixiviação na água deionizada (ADSJ1-1), adobe após trinta dias no processo de lixiviação na água deionizada (ADSJ1-3), adobe após um dia no processo de lixiviação na solução simuladora de chuva ácida (ADSJ1-5), adobe após trinta dias no processo de lixiviação na solução simuladora de chuva ácida (ADSJ1-7) (CALÁBRIA A. et al., 2004; 2004e)

## 5. SUPERFÍCIES E INTERFACES

Uma interface pode ser definida como o contorno ou fronteira de separação entre duas fases, como por exemplo: sólido-sólido; líquido-sólido. A superfície é um tipo de interação específica, o contorno ou fronteira de separação entre duas fases, mas uma das fases é obrigatoriamente gasosa, por exemplo: sólido-gás e líquido-gás.

A utilização de filmes nos materiais se faz crescente em função do ganho que se obtém nas propriedades dos materiais. A essa característica se soma ao fato de que as transformações nos materiais ocorrem como muitas vezes na superfície, não ocorrendo mudanças no volume.

As modificações superficiais, seja na forma de alteração na estrutura da superfície ou de deposição de um filme, devem levar em conta as propriedades que se pretende destinar aos materiais. No caso específico deste trabalho, por exemplo, há que chamar atenção para as características de hidrofobia e hidrofília. Para isso devem ser consideradas reações químicas que podem promover a alteração e ou ativação do caráter hidrofílico e hidrofóbico, como por exemplo,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  possuem caráter hidrofílico, enquanto  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$  e  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  apresentam caráter hidrofóbico.

### 5.1. Espectrômetro de Massa de Íons Secundários (SIMS)

SIMS é uma técnica de análise superficial com capacidade para detectar traços de elementos em uma escala de profundidade sub-nanométrica e uma resolução lateral de 5 nm. Os experimentos são conduzidos no vácuo e a técnica é capaz de medir todos os elementos da tabela periódica e seus isótopos (MCPHAIL, 2006).

A espectroscopia de massa de íons secundários é baseada no processo de *sputtering*. Os átomos da superfície são removidos por colisões entre as partículas incidentes e entre os átomos das camadas mais externas da superfície de um sólido. (FELDMAN et al., 1986).

O equipamento SIMS pode ser usado na determinação da composição química em função da profundidade (*depth profile*). A concentração do elemento químico é plotada em função da profundidade e permite análises da ordem de 0,3 nm.

A técnica empregada no SIMS é uma combinação do *sputtering* com espectroscopia de massa, aplicada quase sempre em superfícies sólidas. O espectro de massa de íons secundários pode ser muito útil na identificação inicial dos elementos presentes no substrato. É importante ressaltar que a técnica fornece as quantidades relativas das espécies presentes nos substratos. Entretanto as quantidades relativas dos diferentes isótopos de um dado elemento refletem precisamente as abundâncias relativas dos mesmos isótopos da amostra. Pode ocorrer efeito de fracionamento de massa.

A informação obtida do SIMS é oriunda das duas ou três primeiras camadas de átomos. Portanto, em princípio, é possível obter-se informação a respeito da espessura ou profundidade de uma monocamada (MCPHAIL, 2006).

Basicamente existem três tipos da técnica de SIMS. O SIMS Estático (MiniSIMS) é para análises elementares em monocamadas. O SIMS Dinâmico é utilizado na obtenção de informações de composição em função da profundidade abaixo da superfície e o SIMS Imagem é usado para análises elementares com resolução espacial ([www.chem.qmul.ac.uk](http://www.chem.qmul.ac.uk), 2007).

Neste processo, as superfícies dos sólidos sofrem erosão sob a ação de bombardeamento de íons. O resultado do *sputtering* depende da estrutura do material, dos parâmetros de incidência dos feixes de íons e da geometria das amostras. As taxas de erosão são caracterizadas primeiramente pelo rendimento do *sputtering* ( $Y$ ), que pode ser definido como (FELDMAN et al., 1986):

$$Y = \frac{\text{Média do número de átomos emitidos}}{\text{Partícula incidente}} \quad (\text{Eq. 7})$$

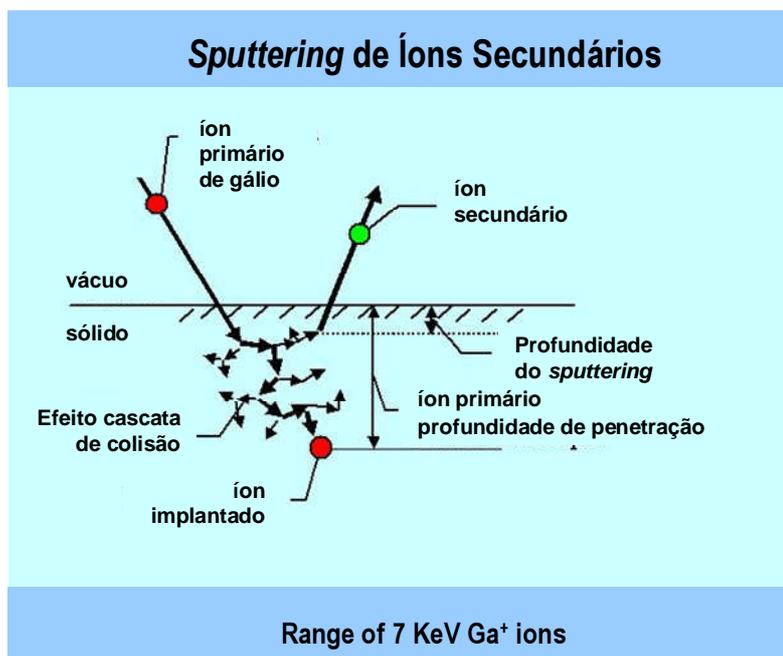


Figura 5.1 - Esquema das interações íon-sólido e do processo *sputtering* (FELDMAN et al. 1986).

O SIMS é uma técnica destrutiva de análise de superfície através de um feixe de íons primários de alta energia. Fragmentos de moléculas e átomos deixam a superfície por esse processo enquanto uma pequena porcentagem é ionizada (Figura 5.1). Esses íons são os íons secundários. Eles são atraídos para dentro do espectrômetro de massa, analisados e detectados.

Um ponto importante é que após cada impacto com os íons, todas as moléculas com diâmetro na faixa de 5-10 nm são danificadas. Portanto, o número de moléculas disponíveis em uma área da camada mais externa da superfície é finita e limitada, considerando que todo íon primário deveria (estaticamente) sempre se chocar com uma área “virgem”. O espectro de SIMS estático fornece informação molecular através de seus picos padrões (intensidade relativa de picos) (www. cameca.fr, 2007).

Essencialmente o SIMS estático busca obter sinal suficiente para fornecer análises da composição da camada da superfície sem realmente remover uma fração significativa de uma monocamada, isto é, ser capaz de analisar menos do que  $10^4$  átomos/moléculas (cerca de 10% de uma monocamada para  $1 \text{ cm}^2$  de amostra). A

técnica é então capaz de fornecer informação sobre a camada de átomos mais externa da superfície (www. chem.qmul.ac.uk, 2007).

As superfícies das amostras analisadas pelo SIMS estático fornecem a impressão digital das amostras através dos espectros de massas. Os íons detectados pelo espectrômetro devem ter uma massa baixa (< 500 amu). Essa técnica então ajuda na identificação de superfícies com composição orgânica (www. cameca.fr, 2007).

As análises de SIMS requerem a presença de vácuo porque os íons secundários devem viajar da superfície da amostra até o detector localizado na saída do espectrômetro de massa sem que ocorram colisões com espécies residuais no vácuo. Portanto somente amostras que não são volatilizadas na presença de vácuo podem ser analisadas pelo SIMS, o que significa a maioria dos sólidos. Materiais muito hidratados devem passar por um processo de secagem (CHATER, 2006).

Os modos de análises do SIMS para uma dada amostra são:

1. Espectros de massa da composição da superfície (SIMS Estático ou *Mini SIMS*).
2. Perfil de composição com a profundidade de uma dada amostra (SIMS Dinâmico ou *ToF-SIMS*).
3. Imagens iônicas da distribuição da composição ao longo da superfície (SIMS Imagem ou *Imaging SIMS*).

## 5.2. Preparação da Superfície

Muitos são os processos utilizados para a preparação das amostras na deposição de filmes. Um deles é o uso de surfactantes, sendo bastante interessante para o material em estudo neste trabalho. Sua utilização se faz devida à sua natureza híbrida, uma extremidade polar e outra apolar (ação detergente). Essa característica possibilita o ancoramento de filmes hidrofóbicos em superfícies hidrofílicas como a da argila utilizada na fabricação de adobes.

Os detergentes são substâncias que apresentam a propriedade de reduzir a tensão superficial da água, facilitando-lhe a penetração nos tecidos e auxiliando a remover e manter em suspensão as sujeiras. Os sabões e detergentes sintéticos são

constituídos de uma longa cadeia hidrocarbônica, que em média contém de 12 a 20 átomos de carbono, sendo, portanto hidrofóbica, porém solúvel em óleos e gorduras (lipofílica), acompanhada de uma extremidade polar (hidrofílica) (TURCHETTE e FORNER, 2004; POWELL et al., 2004).

De acordo com as características iônicas em solução os detergentes são classificados em:

Aniônicos - quando dissolvidos em solução aquosa o ânion apresenta propriedade detergente. Como exemplo tem-se o sulfonato de alquilbenzeno (ABS).

Catiônicos - dissolvidos em água somente o cátion tem ação detergente. São detergentes com propriedades bactericidas, sendo bastante utilizados nos produtos de enxágüe e para limpezas especiais. Como exemplo tem-se os sais quaternários de amônio.

Não-iônicos - não são dissociados em solução aquosa. São na sua maioria produtos da condensação de óxidos de etileno sobre álcoois, fenóis, ácidos, aminas, etc. Suas propriedades variam de acordo com a natureza do produto base e com a quantidade de óxidos de etileno condensados.

O tensoativo ou material ativo é capaz de reduzir a tensão superficial da água, fazendo com que esta "molhe" a gordura e o material, **acarretando em** uma diminuição da área de contato entre a gordura e o material, de modo que uma simples agitação é capaz de removê-la. O tensoativo mais largamente utilizado é o sulfonato de alquilbenzeno de sódio, que é de caráter aniônico. Os não-iônicos (como os álcoois graxos etoxilados) são usados em menor proporção (TURCHETTE e FORNER, 2004).

A maior parte das propriedades biológicas dos surfactantes pode ser entendida em termos de interações que ocorrem entre as moléculas de surfactantes e estruturas biológicas fundamentais, como membranas, proteínas e enzimas. O contato entre um tensoativo e uma membrana leva a mudanças na permeabilidade da membrana, e, em casos extremos, pode resultar na solubilização da mesma (TURCHETTE, FORNER, 2004; POWELL et al., 2004).

As proteínas formam complexos adsorvidos ao interagir com surfactantes aniônicos e catiônicos. A formação deste complexo é freqüentemente resultante de interações polares entre o resíduo hidrofílico de um surfactante e sítios carregados de uma molécula de proteína. A formação deste complexo resulta na desnaturação da proteína.

Os surfactantes não-iônicos são caracterizados por não permitirem fortes interações polares e ao contrário dos iônicos raramente desnaturam proteínas. O contato prolongado com surfactantes pode danificar a fina camada lipídica que cobre a superfície da pele, ocasionando um aumento da permeabilidade e perda da umidade. Pode-se generalizar que os surfactantes tendem ser tolerados na ordem crescente: catiônico, aniônico e não-iônico (TURCHETTE e FORNER, 2004).

Os surfactantes se apresentam com um recurso interessante no processo de ancoramento de filmes nas superfícies dos adobes, uma vez que sua superfície é hidrofílica e os surfactantes possuem característica híbrida (polar e apolar).

## 6. PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel destina-se à obtenção de materiais cerâmicos de elevado grau e controle de pureza, como também elevado controle de composição química. Com este processo é possível produzir materiais com alto nível de homogeneidade. O controle da estrutura em uma escala nanométrica é uma de suas maiores contribuições.

São utilizados precursores (reagentes químicos), que irão reagir com a água num processo de hidrólise. O uso do processo sol-gel pode resultar em materiais na forma monolítica ou na forma de particulados.

A solução ou sol é formado com a mistura de precursores com a água (partículas pequenas de dimensões nanométricas). Na sequência do processo as partículas começam a “crescer” e se polimerizar até que elas toquem umas nas outras, passando de solução (sol) a um gel. A esse processo dá-se o nome de gelificação ou gelação.

Esse material assim formado geralmente apresenta no início uma baixa resistência mecânica. O tipo de catalisador utilizado, ácido ou base, muitas vezes controla o tipo de estrutura do material. Esse processo pode ser realizado à temperatura ambiente. A Figura 6.1 apresenta um esquema de uma rota sol-gel genérica via alcóxido.



Figura 6.1 – Esquema geral do processo sol-gel.

O controle da polimerização pode dar origem a duas rotas e, em ambas pode-se obter precipitados ou ocorrer a formação de reticulados tridimensionais. As duas diferentes rotas dão origem aos xerogéis e aos aerogéis. O xerogel é seco à temperatura ambiente e o aerogel é seco em autoclaves, sob altas temperaturas e pressões. Como produto é possível obter um material de alta porosidade e de baixa densidade, ou um material praticamente isento de poros.

A formação do produto se dá principalmente através de reações de hidrólise onde ocorre a liberação de álcool, e reações de condensação, com a ocorrência de reações de polimerização com liberação de água (HENCH e VASCONCELOS, 1990).

Os processos sol-gel há muito são usados no processamento de vidros e cerâmicas. Com o desenvolvimento de novos compostos híbridos (orgânicos e inorgânicos), abrem-se inúmeras possibilidades no campo de revestimentos, materiais ópticos, sensores químicos e biossensores (LIVAGE, 1997; CHATTERJEE et al., 2002).

A síntese desses compostos envolve reações químicas baseadas na polimerização inorgânica de precursores moleculares. Os processos sol-gel envolvem usualmente precursores de alcóxidos metálicos  $M(OR)_x$ , sendo R um grupo alquila. A hidrólise e condensação desses precursores levam à formação de uma rede de óxido. O maior avanço na área nos últimos anos foi o desenvolvimento dos compostos híbridos, que possuem combinações únicas de propriedades que não podem ser atingidas por outros materiais (LIVAGE, 1997).

De acordo com alguns estudos de mercado a tecnologia sol-gel apresenta um futuro promissor. Para o mercado dos Estados Unidos é esperado que os investimentos alcancem a casa dos 500 milhões de dólares até 2011 com uma taxa média de crescimento anual de 8,7% entre os anos de 2006 a 2011. O mercado global para os produtos de sol-gel em 2006 foi de 1 bilhão de dólares. E a previsão é que esse valor aumente para 1,4 bilhões de dólares até 2011 com uma taxa média de crescimento anual de 6,3% de 2006 a 2011 (www.solgel.com, 2008).

Em termos de divisão de mercado, os Estados Unidos possuem no presente momento cerca de 32% do mercado mundial e é esperado que este percentual aumente para 36% até 2011. As aplicações de caráter óptico e eletrônico são as que apresentam um crescimento mais acelerado nos segmentos de mercado de 2006 a 2011, com

uma taxa média de crescimento anual que varia de 12% a 15% (www.solgel.com, 2008).

### 6.1. Filmes Finos

Os filmes finos podem ser conceituados como sendo uma camada de recobrimento delgada com espessura geralmente inferior a 1000 nm que atribui características e propriedades específicas à superfície do material do substrato.

Sua importância abrange diversas áreas e propriedades tais como: propriedades mecânicas (dureza, abrasão, desgaste); propriedades térmicas (isolantes, refratários, condutores, dissipadores); propriedades ópticas (refletores, filtros, transmissores, fibras); propriedades biológicas (membranas, recobrimentos biocompatíveis); decoração (adornos coloridos, envelhecido).

As propriedades acima citadas podem ser incorporadas na superfície do adobe de modo a funcionalizá-la, tornando-a inteligente e aplicável de diversas maneiras em funções químicas, mecânicas, térmicas, biológicas, estéticas e outras.

Utilizando-se APTEOS (3-aminopropil trietoxissilano) é possível intercalar argilas como a Na-montmorilonita em suspensões aquosas. Os géis podem ser preparados a partir da reação de APTEOS com ácido acético e através do processo sol-gel convencional usando APTMOS. Os espectros de luminescência do gel preparado por processo sol-gel e das argilas intercaladas apresentam-se similares aos dos géis de sílica.

O efeito do ácido acético na propriedade de intercalação é pequeno. A Figura 6.2 mostra espectros de FTIR de argilas intercaladas que reagiram com várias quantidades de APTEOS por 3 horas. O espectro da argila intercalada com APTEOS = 0,52 mL (b) possui uma banda em  $1510\text{ cm}^{-1}$ . A banda de  $1510\text{ cm}^{-1}$  mudou para  $1500\text{ cm}^{-1}$ , e a nova banda em  $1560\text{ cm}^{-1}$  apareceu de 0,78 para 6,0 mL de APTEOS (b-e). Com 7,2 mL de APTEOS (f), uma única banda foi observada apenas em  $1560\text{ cm}^{-1}$  na região de comprimento de onda de  $1500\text{ cm}^{-1}$ - $1600\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas são associadas às vibrações de deformação dos grupos  $-\text{NH}_3^+$ . As bandas em  $1500\text{ cm}^{-1}$  e  $1572\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à vibração dos grupos  $-\text{NH}_3^+$  com o eixo  $C_3$  orientado paralelamente às camadas de silicato e àquela com o eixo  $C_3$  normal às camadas, respectivamente. A banda em  $1510\text{ cm}^{-1}$  para 0,52 mL de APTEOS

corresponde à vibração dos grupos  $\text{-NH}_3^+$  com o eixo  $C_3$  orientado paralelamente às camadas de silicato (UCHIDA et al., 2000).

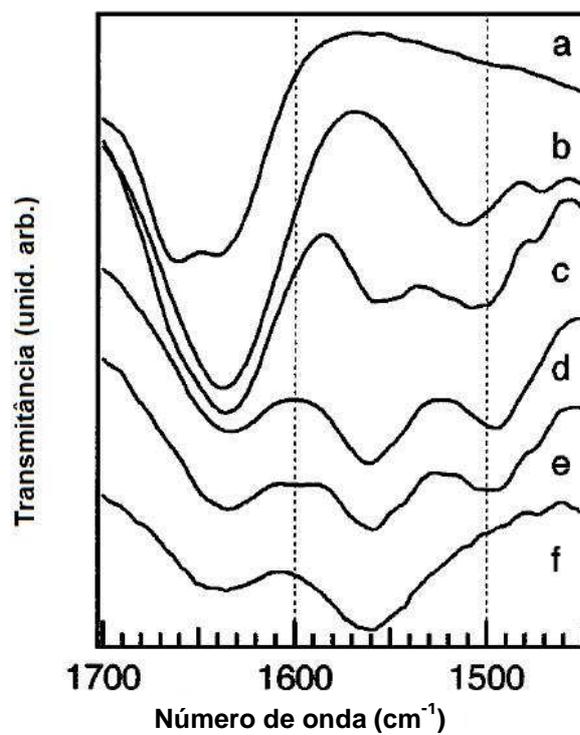


Figura 6.2 – Espectros de FTIR de argilas intercaladas preparadas com diferentes quantidades de APTEOS: (a) 0 mL, (b) 0,52 mL, (c) 0,78 mL, (d) 3,6 mL, (e) 6,0 mL, (f) 7,2 mL (UCHIDA et al., 2000).

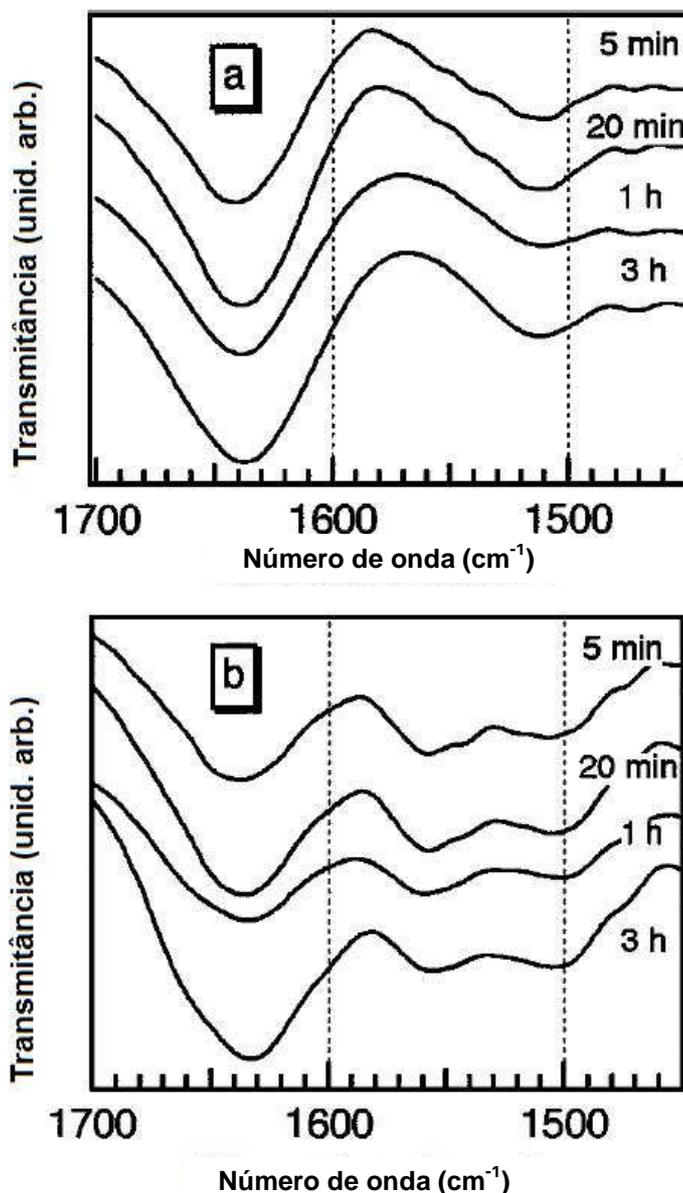


Figura 6.3 – Espectros de FTIR de argilas intercaladas com diferentes tempos de preparação e duas quantidades diferentes de APTEOS: (a) 0,52 mL de APTEOS e (b) 1,3 mL de APTEOS (UCHIDA et al., 2000).

A Figura 6.3 mostra os espectros FTIR correspondentes a duas quantidades de APTEOS. O espectro para APTEOS = 0,52 mL mostrou a banda em 1510 cm<sup>-1</sup> após 5 minutos e depois se manteve o mesmo por 3 horas (Figura 6.3 a). O espectro para APTEOS = 1,3 mL mostrou duas bandas em 1500 cm<sup>-1</sup> e 1560 cm<sup>-1</sup> de 5 minutos até 3 horas (Figura 6.3 b). Nas Figuras 6.2 e 6.3, parece que a intercalação ocorre no estágio inicial das reações, possivelmente no estágio de inchamento, nas

conformações fixas das cadeias alquila, e mudanças posteriores não ocorrem. Nenhuma intercalação posterior de oligômeros maiores parece ocorrer nas condições desse experimento (UCHIDA et al., 2000).

A transição sol-gel envolve inúmeros processos complexos de natureza química e microestrutural. Antes da formação do gel, podem-se distinguir duas etapas: primeiramente a hidrólise do composto organometálico e depois a policondensação de grupos etóxi ( $\equiv\text{Si}-\text{OEt}$ ) e silanol ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) para formar siloxanos ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ). Para isso, empregam-se catalisadores para hidrólise, entre eles HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (LENZA e VASCONCELOS, 2001; MANRÍQUEZ et al., 2004).

As hidrotalcitas são materiais de interesse crescente devido ao seu grande número de aplicações. A principal vantagem é que óxidos bem dispersos são formados sob decomposição, independentemente da composição catiônica. Compostos do tipo hidrotalcita consistem de camadas similares a brucita carregadas positivamente, separadas por uma camada intermediária que contém contra-ânions e moléculas de água (JITIANU et al., 2003).

O processo sol-gel para obtenção de hidrotalcitas foi recentemente desenvolvido para hidrotalcitas de Mg/Al e Ni/Al e levou a nanomateriais muito puros e dispersos. A propriedade especial do processo sol-gel é a capacidade de englobar desde o precursor até o produto, levando a um melhor controle do processo como um todo, e permitindo a síntese dos chamados materiais projetados. Esse método levou a um menor tamanho de partículas e também a compostos mais reativos, em relação aos coprecipitados (JITIANU et al., 2003). A Tabela 6.1 apresenta a obtenção de duas amostras de hidrotalcitas obtidas através do processo sol-gel.

Tabela 6.1- Análises químicas de géis (JITIANU et al., 2003).

Amostra	Fração molar		Composição química (g/100 g amostra)				Fórmula das hidrotalcitas	
	M(I)	M(III)	Mg	Ni	Cr	C		H
NC	2,8	-	-	39,15	12,1	2,1 (1,37) <sup>a</sup>	4,2 (3,15) <sup>a</sup>	Ni <sub>0,66</sub> Cr <sub>0,23</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,115</sub> ·0,4H <sub>2</sub> O
MC	2,8	-	16	-	12,2	1,39 (1,41) <sup>a</sup>	5,54 (5,58) <sup>a</sup>	Mg <sub>0,66</sub> Cr <sub>0,23</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,115</sub> ·1,68H <sub>2</sub> O

<sup>a</sup> Porcentagem correspondente à fração molar dos cátions

De acordo com os dados na Tabela 6.1, a razão molar M(II)/M(III) nas amostras obtidas é menor que o valor calculado. Além disso, o conteúdo de C, H e O da amostra NC é maior do que para uma estrutura do tipo hidrotalcita, sugerindo que alguns grupos orgânicos (acetilacetonato ou álcool) permaneceram na superfície das amostras. Esse fato poderia ser explicado pela complexidade dos processos sol-gel, sendo que a reação teria um mecanismo completamente diferente em relação à reação de coprecipitação. Também se sabe que os precursores do tipo acetilacetonato têm uma reatividade baixa quando comparados a alcóxidos clássicos nos processos sol-gel (JITIANU et al., 2003).

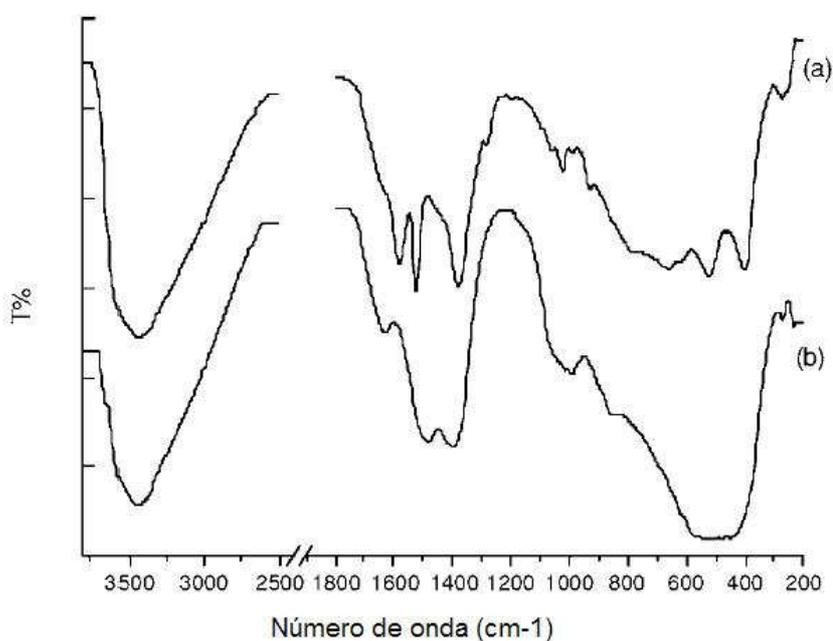


Figura 6.4 – Espectro de infravermelho para as amostras (a) NC e (b) MC (JITIANU et al., 2003).

A espectroscopia de infravermelho (Figura 6.4) evidenciou bandas de absorção características de estruturas do tipo hidrotalcita, mas exibiu particularidades dependendo do cátion bivalente. Os dois espectros evidenciaram uma grande banda de absorção em  $\sim 3430\text{ cm}^{-1}$  característica de vibrações  $\nu$  OH, e uma banda em  $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a vibrações  $\delta$  HOH. A espectroscopia de infravermelho evidenciou uma simetria diferente de íons carbonato na camada intermediária das duas amostras. No caso da amostra NC (Figura 6.4 a), os íons carbonato estão principalmente em simetria  $D_{3h}$ , característica de compostos do tipo hidrotalcita, sendo identificadas três bandas de absorção:  $1360\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ . No caso da amostra MC, a

presença de uma banda dupla na região de  $1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  ( $1400 \text{ cm}^{-1}$  e  $1490 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) foi atribuída a um abaixamento da simetria do carbonato e a uma natureza desordenada da camada intermediária. No espectro da amostra NC, também bandas marcantes, características de vibrações de grupos orgânicos, puderam ser identificadas em  $1600 \text{ cm}^{-1}$  e  $1520 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{ C=O} + \nu \text{ C=C}$ ),  $1020 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho_r \text{ CH}_3$ ),  $920 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{ C=C} + \nu \text{ C=O}$ ) e também um pequeno pico em  $1280 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu \text{ C-CH}_3 + \nu \text{ C=C}$ ) (NAKAMOTO, 1997; JITIANU et al., 2003).

As vibrações do reticulado, em ambos os casos, estão situadas abaixo de  $600 \text{ cm}^{-1}$ , sendo que as bandas características para  $\nu \text{ Cr-O}$  ( $500 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu \text{ Ni-O}$  ( $400 \text{ cm}^{-1}$ ) foram bem evidenciadas no caso da amostra NC. No espectro da amostra MC, foi evidenciada uma grande banda que na verdade é uma sobreposição de todas as bandas de vibração do reticulado, mostrando uma desordem estrutural desse composto (JITIANU et al., 2003).

Os ânions carbonato da camada intermediária apresentam diferentes simetrias, dependendo do cátion bivalente, como foi mostrado pela espectroscopia de infravermelho. No caso da hidrotalcita de Ni/Cr, foi observada uma camada intermediária mais ordenada. É possível dizer que um baixo valor de pH favoreceu a permanência de grupos orgânicos na superfície (JITIANU et al., 2003).

As propriedades físicas, químicas e mecânicas dos filmes cerâmicos formados em superfícies metálicas são dependentes das propriedades físicas e químicas das soluções precursoras do gel. Elas também dependem dos parâmetros do processo de imersão, secagem e densificação. Uma modificação em qualquer parâmetro que altere as propriedades físicas e químicas da solução precursora do gel ou o processo de imersão afeta a função protetora dos revestimentos. Por exemplo, a proteção anti-corrosiva fornecida pelos revestimentos sol-gel é afetada pela espessura do revestimento. Descobriu-se que ela aumenta com o aumento da espessura. Entretanto, o aumento da espessura (aumento do número de imersões) pode levar a um aumento na formação de rachaduras (THIM et al., 2000).

O processo sol-gel é uma técnica útil na deposição de filmes finos de sílica nos substratos. Embora os procedimentos mais usuais no processo sol-gel requerem um tratamento térmico final para favorecer a densificação do filme e a evaporação dos solventes, estudos têm demonstrado que é possível obter filmes de sílica contendo

uma quantidade de solvente muito pequena sem nenhum tratamento térmico. O procedimento descrito a seguir permitiu a síntese de camadas de sílica com uma densidade baixa quando comparados com os filmes de sílica tratados termicamente. Após a mistura do TEOS (3,5 mL), etanol (9,4 mL), água (0,9 mL) e HCl (17  $\mu$ L) por 15 minutos à temperatura ambiente, a solução foi aquecida por 1 hora a 70° C. Após ter sido resfriada a solução foi centrifugada e usada como deposição sol-gel mergulhando os placas de vidro de silicatos de cálcio e sódio para os quais as porcentagens atômicas foram de 2,3% e 9,6% respectivamente. Esses substratos foram cuidadosamente limpos previamente por uma série de lavagens. Primeiramente água contendo sabão e depois com álcool isopropílico. Essas condições de processo (“dip coating”) possibilitaram a deposição de filmes de sílica de 170 nm a 180 nm de espessura (ARMELAO et al., 2000).

## **6.2. Membranas à Prova D'água**

A hidrofobia do sólido pode ser medida pelo ângulo de contato, ( $\theta$ ), formado entre as três fases em equilíbrio (Figura 6.5). Quando o sólido é totalmente hidrofóbico não há afinidade da água em sua superfície, o sólido não é molhado e o ângulo de contato se aproxima de 180°. Para sólidos hidrofílicos, ou seja, molháveis, o ângulo de contato se aproxima de zero grau. Entre os vários métodos experimentais para a medida do ângulo de contato um dos mais adequados é o método da captura da bolha. Este método consiste em gerar uma bolha de gás em um meio líquido na presença de um sólido possibilitando desta forma manter em equilíbrio a pressão de vapor na fase gasosa. Para efetuar as medidas as três fases são colocadas em contato e a leitura do ângulo é feita em relação à fase líquida. Neste caso o método permite manter o equilíbrio entre as três fases durante os experimentos evitando a perda de material por evaporação (REED, 1995; PENHA et al., 2001).

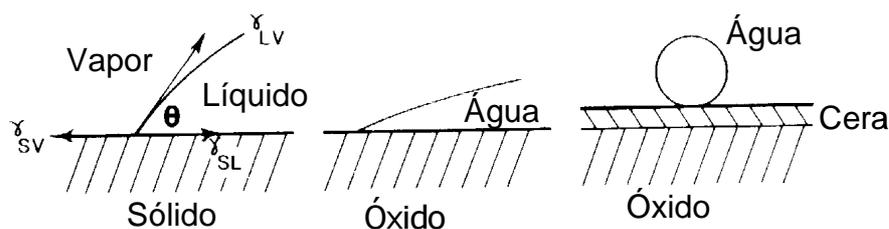


Figura 6.5 – O molhamento ocorre se  $\theta < 90^\circ$ , o espalhamento ocorre se  $\theta \sim 0^\circ$ . O aditivo no líquido diminui a tensão interfacial sólido-líquido ( $\gamma_{LV}$ ), assim  $\theta$  diminui. A presença de um filme na superfície de óxido leva a uma diminuição da tensão interfacial sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ), o ângulo ( $\theta$ ) aumenta (www.materiais.ufsc.br/ Disciplinas/ pmp1/arquivos/pmp1-4%20Aditivos.ppt , 2005).

Os géis de sílica são materiais nanoestruturados e possuem propriedades únicas como, alta porosidade, elevada área superficial ( $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), baixa densidade ( $\approx 3$  a  $200 \text{ kgm}^{-3}$ ) e baixa condutividade térmica ( $\sim 0,02 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Os géis sem tratamento são muito sensíveis a umidade. As moléculas de água adsorvidas nos poros dos géis levam a um aumento da pressão capilar, que eventualmente pode ocasionar a deteriorização de sua estrutura. Os grupos Si-OH presentes na estrutura dos géis são a principal fonte de hidrofília, pois, promovem a adsorção de água. A substituição do H (grupos Si-OH) por grupos como Si-R (R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> etc.) inibe a adsorção da água e resulta em um gel hidrofóbico. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utiliza o tetrametoxissilano (TMOS) como precursor. Entretanto, quase não existem trabalhos publicados que utilizam o tetraetoxissilano (TEOS) na síntese de géis de sílica hidrofóbicos (HENCH e VASCONCELOS, 1990; MENDOZA-SERNA et al., 2003; RAO et al., 2003;).

O TEOS sem modificações baseado em géis de sílica são hidrofílicos e a retração durante uma secagem severa, é maior do que 30% do volume do gel. Entretanto os géis de TMES/TEOS são hidrofóbicos e possuem retração zero. Assim, géis hidrofóbicos de sílica de baixa densidade são facilmente produzidos utilizando TEOS como precursor, o qual não é somente quatro vezes mais barato, mas, menos tóxico quando comparado com o precursor TMOS. De acordo com RAO et al. (2003), o trimetiletoxissilano (TMES) é utilizado como co-precursor e os géis de sílica são produzidos através da variação da fração molar TMES/TEOS (A). A variação da fração molar do TMES/TEOS (A) influencia em vários parâmetros físicos dos géis como tempo de gelificação, retração do volume, transmitância óptica, ângulo de contato e estabilidade térmica.

Na literatura podem ser encontrados procedimentos para a preparação de géis de sílica pelo processamento sol-gel onde são utilizados o tetraetoxissilano (TEOS), o etanol (EtOH) e o ácido oxálico (COOH)<sub>2</sub> (MENDOZA-SERNA et al., 2003; RAO et al., 2003).

O índice de refração ( $n$ ) da amostra de aerogel pode ser determinado utilizando-se a fórmula:

$$n = 1 + 0,19\rho_b, \quad (\text{Eq. 8})$$

onde  $\rho_b$  é a densidade volumétrica do gel.

A hidrofobia dos géis pode ser expressa pela medida de ângulo de contato ( $\theta$ ) entre a gotícula de água e a superfície do aerogel, utilizando a fórmula:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{2I}{w}, \quad (\text{Eq. 9})$$

onde ' $I$ ' é a altura da gotícula de água e ' $w$ ' é a largura da base da gotícula em contato com a superfície do gel. Através de fotografia ampliada é possível medir o ângulo de contato no sistema acima citado. A Figura 6.6 ilustra esse sistema gotícula de água e a superfície do gel.

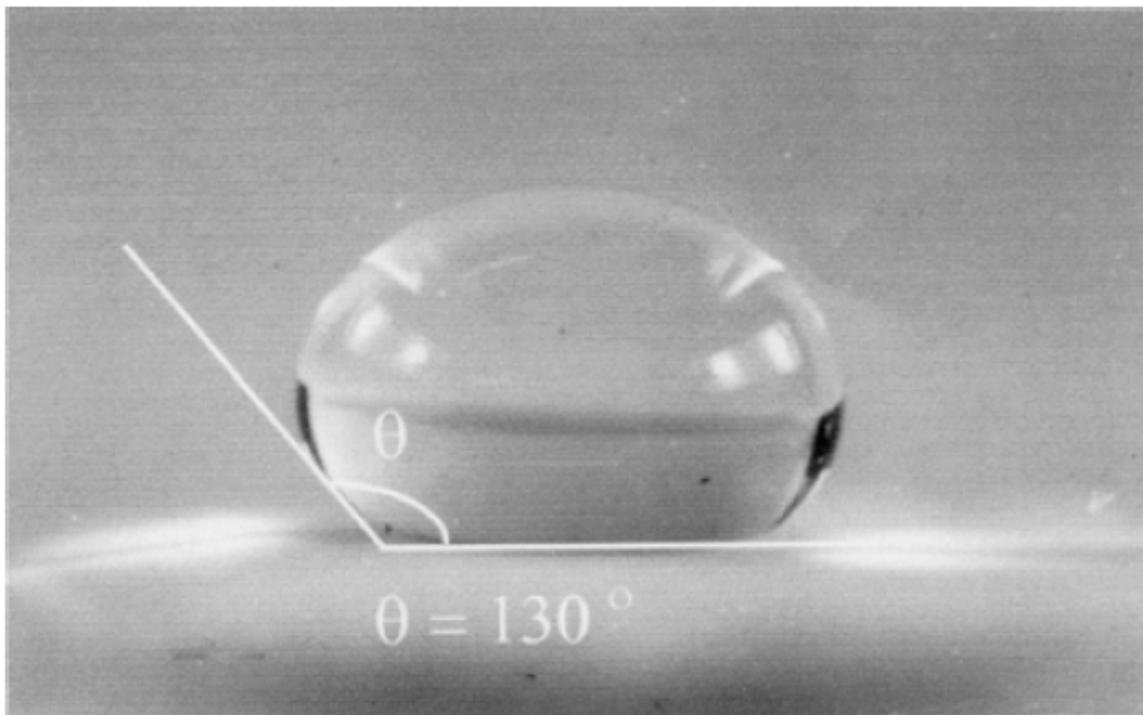


Figura - 6.6 – A fotografia mostra uma gota de água na superfície dos géis de sílica com a razão molar de TMES/TEOS (A) = 0,4 (RAO et al., 2003).

Para determinar a estabilidade térmica dos géis hidrofóbicos é interessante que sejam realizados ensaios de DTA, TGA e DSC. A modificação química da superfície pode ser estudada utilizando-se a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (PIZARRO et al., 2001), para informar a respeito das ligações químicas presentes, como OH, C-H, Si-O-Si.

O efeito da razão molar do TMES/TEOS (A) no tempo de gelificação dos géis de sílica pode ser ilustrado através da Figura 6.7. À medida que o valor de A aumenta, o tempo de gelificação também aumenta (RAO et al., 2003). Isso se deve ao fato do TEOS hidrolisar em estágios iniciais das reações que produzem aglomerados de  $\text{SiO}_2$ , quando se utiliza o TMES como co-precursor. À medida que se adiciona TMES, ocorre um atraso nas reações de hidrólise e condensação em função da menor quantidade de grupos SiOH e à presença de uma quantidade maior de grupos não hidrolisáveis como o  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$  no sol.

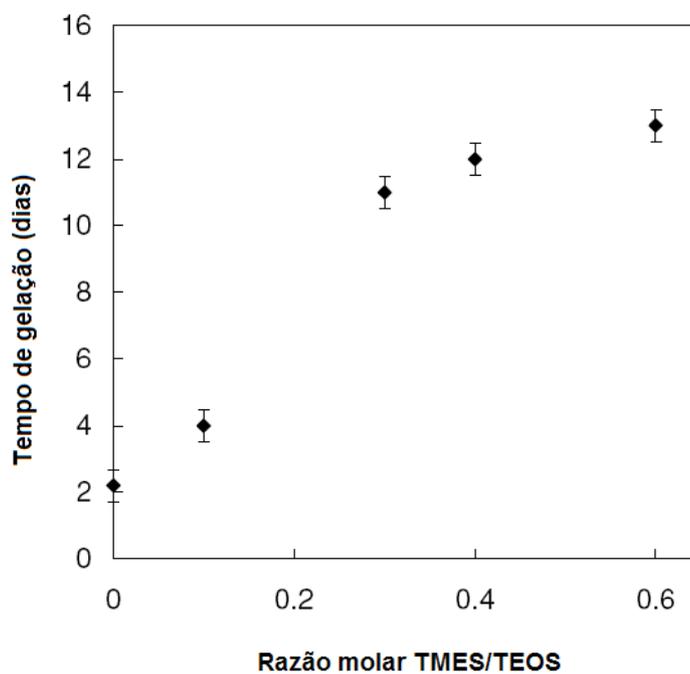


Figura 6.7 – Tempo de gelificação em função da razão molar do TMES/TEOS (RAO et al., 2003).

Em frações molares baixas de TMES/TEOS, poucos grupos de  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  se fixam nos aglomerados de sílica e assim o tempo de gelificação é menor.

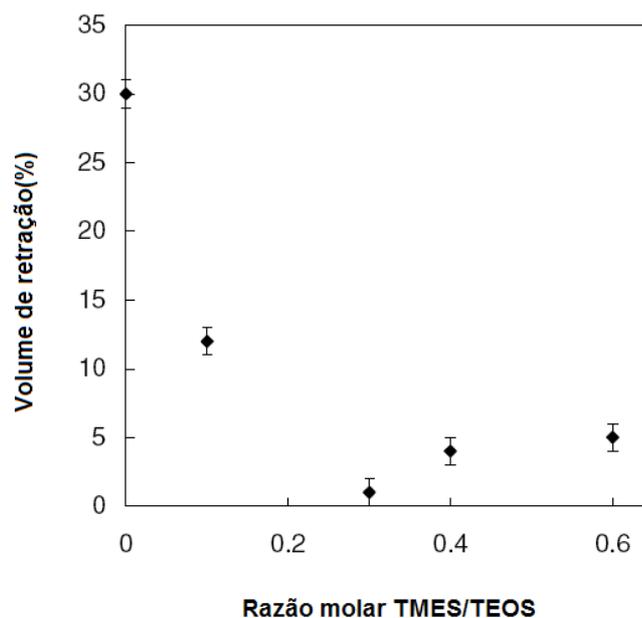
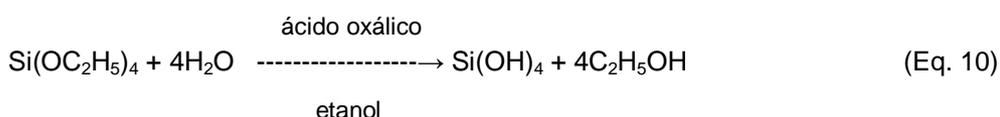


Figura 6.8 – Retração do volume em função da razão molar TMES/TEOS (RAO et al., 2003).

A Figura 6.8 mostra o efeito da razão molar do TMES/TEOS (A) no volume de retração dos géis. Com o aumento do valor de A, a retração volumétrica diminui até um determinado valor de A e depois começa a aumentar novamente. Isso porque inicialmente grande parte do TMES é utilizada na reposição de hidrogênio dos grupos OH não reagidos presentes na superfície dos aglomerados, assim as ligações cruzadas da estrutura do reticulado permaneçam fortes levando à diminuição da retração volumétrica.

Para altos valores de A, ocorre um aumento de densidade estérica de grupos metila não hidrolisáveis e assim as ligações cruzadas diminuem levando a um enfraquecimento do reticulado. Dessa maneira o reticulado contrai durante as secagens supercríticas, causando um aumento da retração volumétrica dos géis. Isso foi confirmado pelo fato de que para altos valores de A (>0,6), o tempo de gelificação é muito maior (mais do que um mês) e não se puderam obter géis de sílica monolíticos (RAO et al., 2003).

Durante os estágios iniciais do processo sol-gel, o TEOS é hidrolisado e condensado seguindo a reações químicas abaixo:



Os aglomerados de sílica possuem um grande número de grupos hidroxila e alcóxidos em sua superfície. O uso de TMES como co-precursor repõe os hidrogênios dos grupos OH nos aglomerados de sílica através dos grupos hidroliticamente estáveis Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, como mostram as reações químicas abaixo:

Reação de hidrólise:



Reações de condensação:



A hidrofobia dos géis é devida à incorporação de grupos Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> hidroliticamente estáveis aos aglomerados de sílica através de ligação com oxigênio. À medida que a razão molar TMES/TEOS (A) é aumentada, um maior número de grupos estáveis Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> são incorporados, tornando o gel mais hidrofóbico. A Tabela 6.2 mostra que valor de A aumenta, de 0,1 para 0,6 e o ângulo de contato aumenta de 112° para 136°. A Figura 6.4 ilustra o ângulo de contato igual a 130°.

Tabela 6.2 – Valores de ângulos de contato de géis de sílica hidrofóbicos, preparados a partir de diferentes valores de (A) (RAO et al., 2003).

Número	Fração Molar TMES/TEOS (A)	Ângulo de Contato (calculado) θ	Ângulo de contato (medido) θ
1	0,1	114°	112°
2	0,3	128°	128°
3	0,4	129°	130°
4	0,6	136°	136°

O aumento do ângulo de contato está diretamente relacionado com o aumento da hidrofobia do gel. O ângulo de contato pode ser calculado utilizando-se a Equação (9) e também pode ser medido diretamente por fotografia. A substituição do H presente nos grupos OH da superfície pelos grupos Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> hidroliticamente estáveis leva a uma diminuição de conectividade dos aglomerados, ocasionando um aumento no tempo de gelação. Como resultado a rede (estrutura) de sílica começa a enfraquecer (o número de grupos CH<sub>3</sub> da superfície aumenta com o aumento do valor de A), e assim aumenta o volume de retração dos géis.

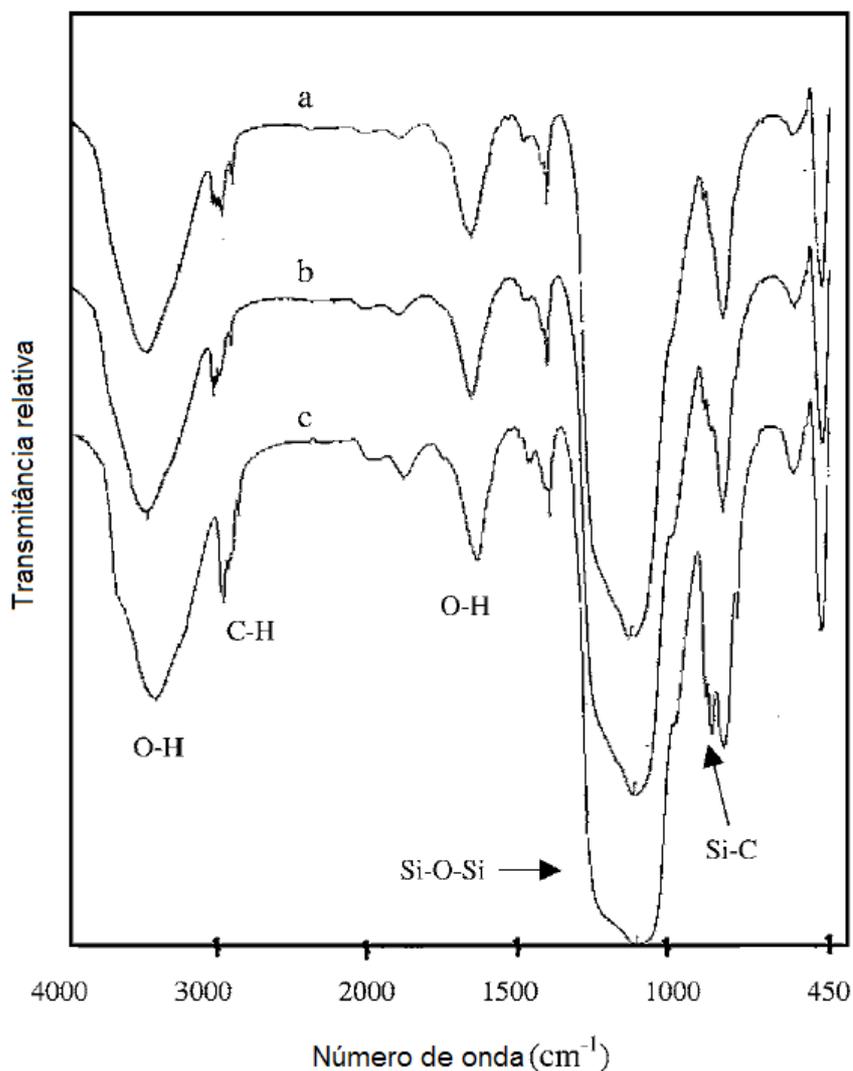


Figura 6.9 – Espectro de FTIR para os géis hidrofóbicos para diferentes valores da razão molar de A (TMES/TEOS) - (a) A= 0; (b) A= 0,3 e (c) A= 0,6 (RAO et al., 2003).

A Figura 6.9 apresenta o espectro de FTIR dos géis em função do número de onda para diferentes valores de A. As bandas de absorção observadas em torno de 2950  $\text{cm}^{-1}$  e 1400  $\text{cm}^{-1}$  são devidas ao alargamento e dobramento das ligações de C-H e os picos observados a 847  $\text{cm}^{-1}$  são devidos às ligações de Si-C. O pico em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$  e a larga banda de absorção em torno de 3400  $\text{cm}^{-1}$  são devidos aos grupos OH. Os picos por volta de 110, 800 e 470  $\text{cm}^{-1}$  são devidos aos modos assimétrico, simétrico e de dobramento do dióxido de silício respectivamente. Os grupos Si-OH são as principais fontes de hidrofobia dos géis. Com um aumento no valor de A, as intensidades dos picos de C-H em 2950  $\text{cm}^{-1}$  e o pico de absorção de Si-C a 847  $\text{cm}^{-1}$  são aumentadas, indicando claramente que a substituição do H da

superfície oriundo dos grupos Si-OH pelos grupos não hidrolisáveis Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> leva a um aumento da hidrofobia (RAO et al., 2003).

Os géis de sílica, monolíticos e hidrofóbicos, podem ser produzidos utilizando-se o TMES como co-precursor no processo sol-gel. À medida que a razão molar do TMES/TEOS (A) aumenta de 0,1 a 0,6 o ângulo de contato e o tempo e gelificação aumentam de 112<sup>o</sup> para 136<sup>o</sup> e de 3 dias para 27 dias respectivamente. Além disso, o valor de A aumenta de 0,0 para 0,6 e a transmitância óptica decresce de 60% para 5% em função do aumento de tamanho de partícula e do tamanho de poros dos géis. O espectro de FTIR mostrou um aumento na intensidade dos picos de C-H a 2950 cm<sup>-1</sup>, indicando claramente um aumento na modificação química da superfície do gel causada pelos grupos orgânicos (-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Através dos ensaios de DTA e TGA pôde-se ver que os géis hidrofóbicos são termicamente estáveis até 287<sup>o</sup> C. Acima dessa temperatura os géis se tornam hidrofílicos (RAO et al., 2003).

Com o aumento do valor de A, a porcentagem da transmitância óptica diminui. Isso pode ocorrer devido ao fato de que à medida que o teor de TMES aumenta os grupos O-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se ligam aos aglomerados de sílica já formados provenientes do precursor TEOS. Isso resulta em uma diminuição das ligações cruzadas entre os aglomerados e ao aumento da quantidade de poros e partículas sem uniformidade de tamanho, como pode ser observado nas Figuras 6.10 e 6.11. A microestrutura do gel com valor de A = 0,3 (Figura 6.10) apresenta poros e partículas menores quando comparada com o gel com valor de A = 0,6 (Figura 6.11) (RAO et al., 2003).

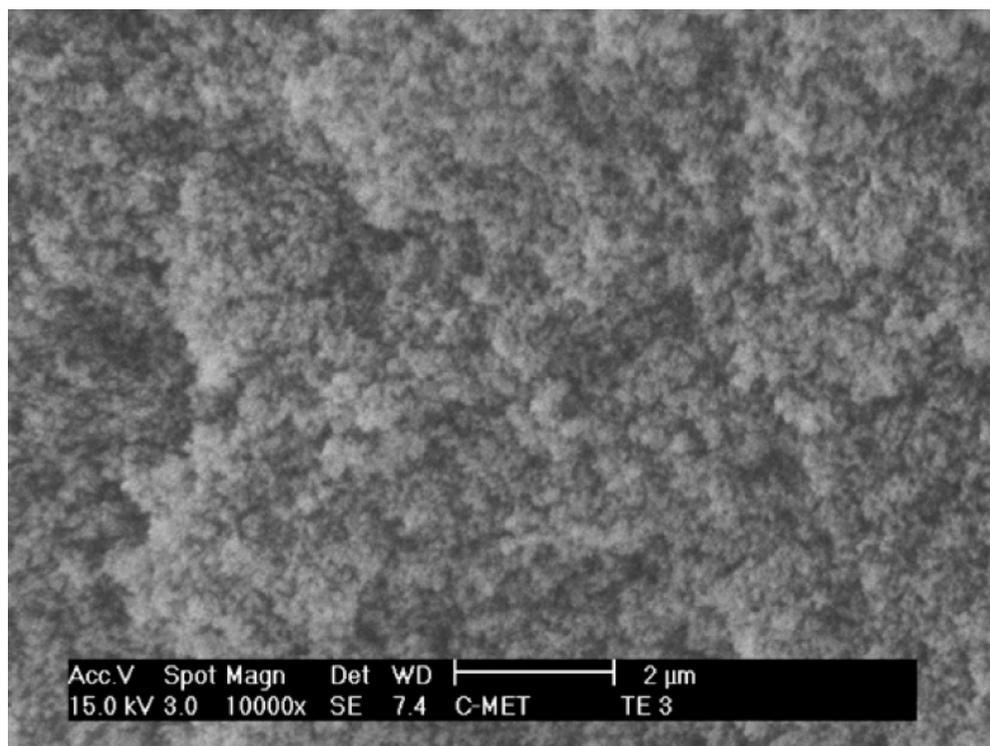


Figura 6.10 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura dos géis de sílica modificados, para A= 0,3 (RAO et al., 2003).

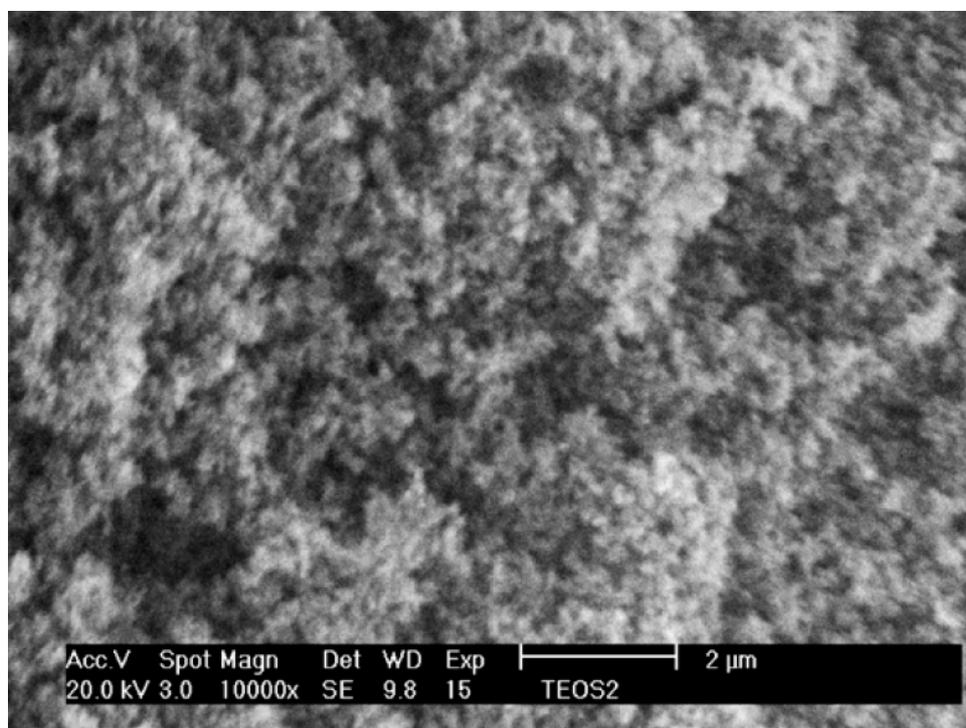


Figura 6.11 - Fotomicrografia (MEV) da microestrutura dos géis de sílica modificados, para A= 0,6 (RAO et al., 2003).

### 6.3. Membranas Bactericidas

A titânia pode ser incorporada na superfície do adobe e ou de materiais argilosos utilizados como revestimento interno, como por exemplo, em hospitais e ou ambientes destinados às pessoas alérgicas.

Procedimentos de obtenção de géis formados a partir de titânia podem ser encontrados na literatura, como por exemplo: etóxido de titânio (30 mmol) como precursor na formação de  $\text{TiO}_2$ , modificado com ácido acético glacial (45 mmol). O processo é exotérmico. Depois, a solução é modificada com 510 mmol de etanol e 420 mmol de água, resultando em um gel transparente depois de 15 minutos. Adicionam-se 30 mmol de acetilacetona e deixando por 5 a 6 horas (peptização), resultando em um sol amarelo e transparente de grande estabilidade. O revestimento pode ser preparado com nitrato de manganês (>97%), adicionando  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para obter o sistema  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{MnO}$  com parte molar  $0,1 < x < 0,5$ . Filmes  $\text{TiO}_2 \cdot 0,25 \text{ MnO}$  apresentam boa qualidade. Revestimentos uniformes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2 \cdot 0,25 \text{ MnO}$  em substratos de quartzo e sílica podem ser obtidos mergulhando-os na solução coloidal e então retirando, a 10 cm/min (HARIZANOV et al., 2001).

Harizanov et al (2001) não observaram uma fase de óxido de manganês puro sugerindo que o Mn é incluído apenas na fase de óxidos mistos (principalmente  $\text{MnTiO}_3$ ). Pode ser que o processo sol-gel produza uma mistura de componentes em nível molecular, facilitando consideravelmente a síntese de óxidos mistos. Além disso, os filmes sol-gel em geral são caracterizados por uma porosidade elevada, o que causa uma diminuição no índice de refração (HARIZANOV et al., 2001).

Revestimentos biocerâmicos podem ser produzidos pela técnica sol-gel de *dip-coating*, utilizando-se como, por exemplo, um compósito de matriz de titânia envolvendo uma fase particulada de hidroxiapatita, em um substrato de titânio.

Os revestimentos obtidos podem ser quimicamente limpos, homogêneos, duros, porosos e de pequena espessura, e também podem possuir uma composição de fases bem definida e boa adesão ao substrato, além de mostrarem fases cristalinas bem definidas.

Na literatura encontram-se várias rotas do processo sol-gel utilizando-se titânio e uma delas pode ser preparada por uma solução sol-gel obtida, misturando a solução HA-

etanol (1:1 em peso de HA e etanol anidro) ao sol titânia ( $\text{TiO}_2$  5% em peso) na razão HA: $\text{TiO}_2$  igual a 1. Os revestimentos podem ser obtidos mergulhando os substratos na mistura a uma velocidade de 15 cm/min, sob temperatura e umidade controladas ( $25^\circ\text{C}$  e  $< 40\%$ , respectivamente) (MILELLA et al., 2001).

A Figura 6.12 apresenta uma fotografia do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  embebidas em uma matriz de  $\text{SiO}_2$ . A grande maioria das partículas se apresenta bem separada e o tamanho médio das partículas se encontra na faixa de 30 - 40 nm. Embora seja difícil de definir uma forma, a morfologia das partículas parece ser aproximadamente esféricas. A extensão da agregação das partículas primárias diminui com o aumento da proporção de sílica. Quando a quantidade de sílica atinge uma faixa superior a 25% em peso, pôde se observar uma diminuição de partículas agregadas e um aumento no tamanho de poros também pode ser observado. A área cristalina difrata os elétrons incidentes fazendo com que a área apareça mais escura do que a região amorfa. Caso ocorra sobreposição de partículas essa área também deve aparecer mais escura na imagem (ZHANG, 2005).

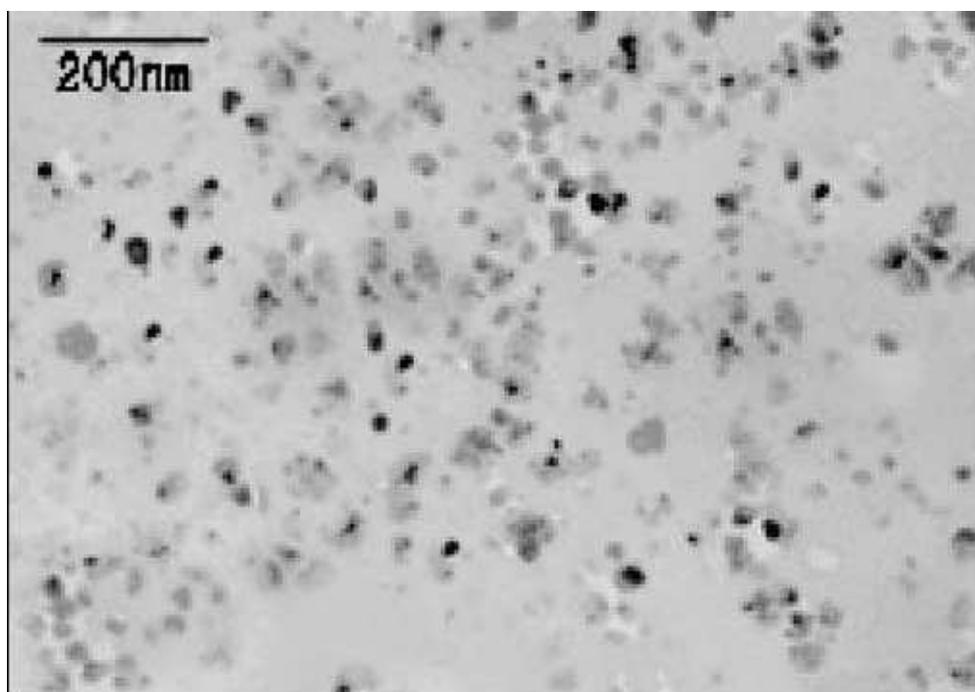


Figura 6.12- Fotografia do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  embebidas na matriz de  $\text{SiO}_2$  (ZHANG, 2005).

De acordo com a literatura (NETO, 2006) o padrão de difração de raios X para a amostra  $\text{TiO}_2$  em matriz de vidro poroso com 10 ciclos de impregnação-deposição (CID) pode ser visto na Figura 6.13. Para efeitos de comparação é também mostrado o difratograma para  $\text{TiO}_2$  anatásio “bulk” e a matriz de vidro poroso (PVG). A medida da difração de raios X indica claramente que a fase anatásio é formada dentro do PVG. O pico [101] de difração é muito largo indicando o tamanho nanométrico dos cristais de  $\text{TiO}_2$  dentro do PVG.

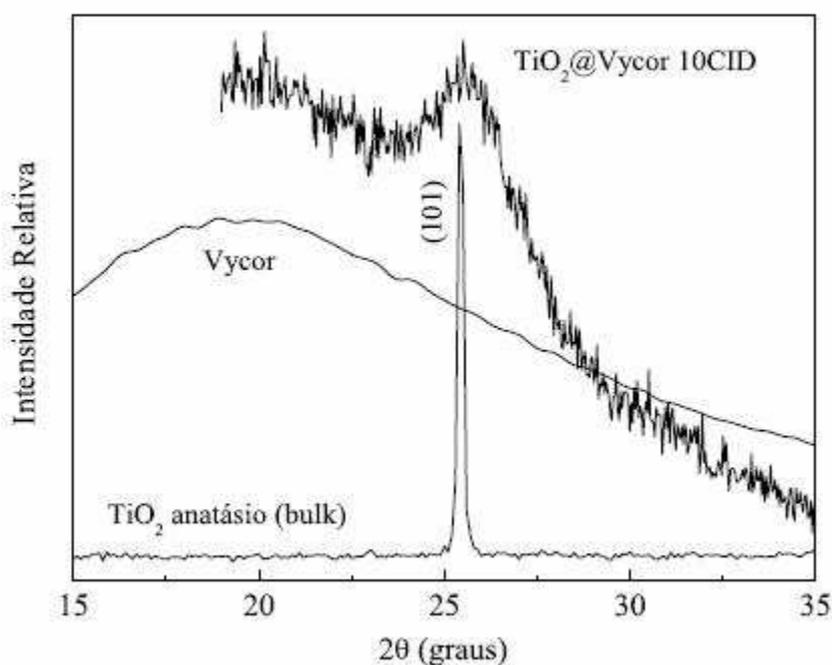


Figura 6.13 – Difratograma de raios X para  $\text{TiO}_2$  (“bulk”) na fase anatásio, da matriz PVG e  $\text{TiO}_2$ @PVG obtido com 10 CIDs (NETO, 2006).

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra obtida com 3 CIDs é mostrada na Figura 6.14. A área sombreada representa a matriz amorfa PVG e os pontos mais escuros dispersos representam os nanocristais de  $\text{TiO}_2$ . Pode notar que os nanocristais apresentam uma forma aproximadamente esférica. Uma análise detalhada das imagens indica que o diâmetro médio dos nanocristais de  $\text{TiO}_2$  é cerca de 5nm para esta amostra. A imagens de MET obtida em campo escuro confirmaram a cristalinidade dos nanocristais de  $\text{TiO}_2$  em concordância com os resultados de difração de raios X (NETO, 2006).

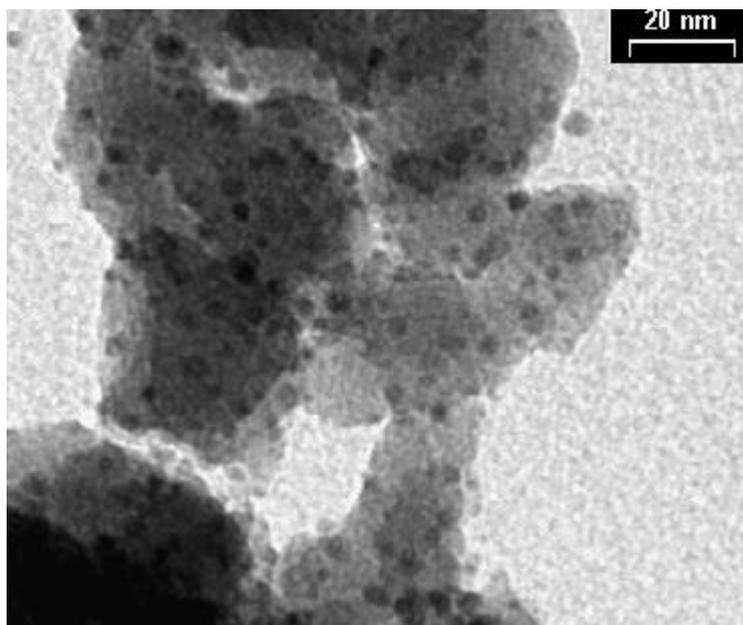


Figura 6. 14 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de nanocristais de  $\text{TiO}_2\text{@PVG}$ . O tamanho médio do nanocristal encontrado foi de aproximadamente 5.0 nm (NETO, 2006).

## **7. METODOLOGIA**

### **7.1. Seleção de Materiais**

O caulim utilizado possui um alto teor de pureza. Essa escolha se fundamenta na necessidade de avaliar os pontos discordantes entre a caulinita pura e o adobe, material com alto teor de impureza. O adobe escolhido possui em sua constituição a argila caulínica como um dos seus principais componentes. As escolhas se basearam em materiais comercialmente disponíveis em Minas Gerais.

### **7.2. Preparação dos Corpos de Prova**

As amostras de adobe e caulim foram preparadas utilizando-se fôrmas especialmente desenvolvidas para esse trabalho, bandejas com 100 discos de aproximadamente 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. A preparação das amostras simulou, em escala laboratorial, o processo adotado em Minas Gerais (Brasil) como também as condições ambientais. O processo se deu a partir da mistura da matéria-prima com água e a secagem ocorreu a uma temperatura de aproximadamente 30°C, em estufa sob condições normais de atmosfera e pressão.

### **7.3. Caracterizações**

Os tijolos de adobe e a argila foram caracterizados utilizando os ensaios descritos a seguir.

#### **7.3.1. Composição química**

Para a identificação da composição química dos materiais em condições naturais foram feitas análises químicas via úmida. A análise química via úmida (Universidade Federal de Minas Gerais) foi feita por meio dos procedimentos descritos a seguir:

Si - gravimetria, fusão alcalina e desidratação com ácido perclórico. Al - gravimetria, fusão alcalina e precipitação com tiosulfato de sódio. Fe, Mg e Mn - fusão alcalina, solubilização ácida e determinação por espectrofotometria de absorção atômica, equipamento Analyst 300, Perkin Elmer. K e Na. Digestão ácida por microondas, determinação por espectrofotometria de absorção atômica, equipamento Analyst 300, Perkin Elmer.

### 7.3.2. Identificação de fases

- Difração de raios X (DRX).

Dados de difração de raios X foram obtidos por meio dos equipamentos Philips, modelo PW-3710 (Imperial College London), com radiação Cu-K $\alpha$ , 30 mA, 40 kV, velocidade do goniômetro de 0,060° 2 $\theta$  por passo e tempo de aquisição de 1 segundo por passo e Philips, modelo PW-1710 (Universidade Federal de Minas Gerais), com radiação Cu-K $\alpha$ , 40 mA, 40 kV, velocidade do goniômetro de 0,040° 2 $\theta$  por passo e tempo de aquisição de 1 segundo por passo. As amostras foram utilizadas na forma de pó.

- Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A técnica de FTIR (Universidade Federal de Minas Gerais) foi utilizada para identificar composições orgânicas e inorgânicas. O espectro de infravermelho de compostos geralmente exibe bandas bem definidas, associadas aos grupos de vibração das moléculas presentes. A espectroscopia para composições inorgânicas apresenta bandas de absorção, o que torna a identificação cátion-ânion mais difícil. A espectroscopia na região do infravermelho pode ser utilizada para análise de minerais. A técnica pode ser usada para distinguir entre minerais que possuem uma variação tanto na modificação estrutural quanto na composição química. O equipamento utilizado foi um Perkin – Elmer Modelo Paragon 1000.

### 7.3.3. Análise da estrutura

- Microscopia eletrônica de varredura e microssonda eletrônica (MEV/EDS).

As amostras de adobe e de caulinita foram preparadas na forma de discos de 10 mm de diâmetro por 2 mm de espessura. As amostras foram desgaseificadas durante doze horas para facilitar a metalização com ouro por meio do método *sputtering*, com uma corrente de 30 A por 3 minutos. O equipamento utilizado foi um JEOL de pressão variável JSM 5610 LV (0,5-35 kV) (Imperial College London) com um modo de vácuo variável de 1 a 270 Pa. Também foi usado um JEOL modelo JSM 840A (Imperial College London), sendo que esse microscópio eletrônico de varredura possui espectrômetro de energia dispersiva (EDS) para análises elementares de raios X. Por fim também foi empregado um equipamento GEMINI 1525 FEGSEM (*The high*

*resolution field emission gun scanning electron microscope*) com sistema de EDS acoplado(Imperial College London).

A técnica de EDS via microscópio eletrônico de varredura não é adequada no estudo de filmes finos (nanométricos). Uma vez que a penetração do feixe é cerca de  $3\mu$  da superfície de um dado material. Portanto esse acessório não foi obter resultados oriundo das membranas sol-gel aplicadas na superfícies do adobe e da caulinita modificados com

- Adsorção de nitrogênio.

Para as análises de adsorção física com nitrogênio, as amostras foram preparadas na forma de pelotas. O equipamento utilizado foi um Autosorb-1, Quantachrome (Universidade Federal de Minas Gerais). Inicialmente fez-se a desgaseificação do material a uma temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . Os métodos de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K utilizados foram: área superficial pelo método BET; distribuição de poros pelo método BJH e isoterma medida diretamente em função da pressão relativa. Com esta técnica foi possível obter resultados da distribuição do tamanho de poros por superfície e por volume e a isoterma de adsorção-desorção (volume de poros em uma dada pressão relativa).

- Topografia

O interferômetro de luz branca, Zygo TM (Zygo®) (Imperial College London) foi usado na caracterização topográfica das amostras. Não houve necessidade de preparação das amostras, as amostras de adobe na condição natural e funcionalizadas (discos de aproximadamente 10 mm de diâmetro por 2 mm de espessura) foram colocadas diretamente no microscópio.

#### **7.4. Modificações Interfaciais**

O foco deste trabalho foi de promover a alteração interfacial dos tijolos de adobe a partir de deposição de membranas sol-gel. Para melhor compreensão dessa alteração, várias técnicas foram utilizadas como MEV (Imperial College London), DRX (Imperial College London), FTIR (Universidade Federal de Minas Gerais) e Adsorção física de  $\text{N}_2$  (Universidade Federal de Minas Gerais) etc. Porém para a avaliação e constatação da presença das membranas e seus diferentes grupos funcionais na

superfície do adobe a técnica SIMS, descrita abaixo, forneceu resultados bastante significativos.

- Análise química da superfície

A escolha da técnica pelo SIMS estático (MiniSIMS) (Imperial College London) se deu em função dos filmes cerâmicos que resultam na presença de grupos CH e no fato de ambos os materiais serem porosos, o adobe com aproximadamente 50% e a caulinita com aproximadamente 30% de porosidade. Outra razão é o fato da técnica fornecer dados das camadas mais externas das moléculas da superfície. Esta ferramenta foi muito importante na identificação da nova funcionalidade química na superfície das amostras de adobe e caulinita.

O instrumento SIMS utilizado nesse trabalho foi um Millbrook MiniSIMS com uma fonte de feixe de íons primários de gálio ( $\text{Ga}^+$ ) de alta energia (7 keV). O feixe escolhido foi de 3 mm de diâmetro de corrente baixa de 2 nA. O procedimento adotado foi o seguinte: primeiramente as amostras foram colocadas em pequenos porta-amostras de alumínio e cobertas com um filme metálico. Foi necessário utilizar esse filme metálico para possibilitar a análise das amostras de adobe e caulinita, uma vez que esses materiais comportam-se com isolantes. Em seguida uma imagem da amostra era obtida pelo escaneamento do feixe de íons primários e depois uma outra imagem é obtida através dos elétrons secundários (*SED image*). O espectro de massa fornecido pelo MiniSIMS é o resultado do ataque do feixe de íons primário de gálio na superfície da amostra. Os espectros de maior relevância para esse trabalho foram os espectros de massa de íons secundários positivos.

#### **7.4.1. Recobrimento hidrofóbico**

Foram realizadas experiências utilizando-se o método sol-gel, de modo a estudar características de hidrofobia na superfície do adobe. Segue lista de procedimentos utilizados e algumas características gerais dos mesmos.

- Obtenção de sol de sílica.
- Preparação das soluções se deu em condições normais de pressão e temperatura de 40°C.

- Recobrimento das superfícies com pincel.
- Desempenho na lixiviação.
- Avaliação das estruturas pelos ensaios:
  - MEV
  - FTIR
  - Adsorção física de N<sub>2</sub>.
- Avaliação do grau de resistência a degradação (para idades críticas).

As propriedades de hidrofobia do adobe foram obtidas por meio de estudos dos recobrimentos sol-gel à base de sílica. As membranas de sol-gel à base de sílica foram preparadas com catalisador ácido, TEOS (tetraetilortossilicato) e vários aditivos que atuaram como doares de grupos hidrocarbonetos. O principal co-precursor utilizado foi o MTES (metiltrietoxissilano) que também atuou como doador de grupos CH. As soluções ainda contaram com água deionizada e etanol como solvente. Utilizou-se também um aditivo, N,N-dimetilformamida, para acelerar processo de secagem como também evitar o surgimento de trincas nas membranas. Os sóis obtidos foram aplicados na superfície das amostras com pincéis. O processo de gelação se deu a aproximadamente 40°C. As amostras foram envelhecidas à mesma temperatura, aproximadamente 40°C, durante 7 dias.

#### **7.4.2. Recobrimento com função biológica**

O método sol-gel foi empregado objetivando também o desenvolvimento de funções biológicas no adobe. O desenvolvimento experimental levou em conta os seguintes aspectos:

- recobrimento obtido via sol-gel em condições normais de temperatura e pressão;
- filme de TiO<sub>2</sub> aplicado via pincel na superfície das amostras de adobe e caulinita pura;
- ensaios de caracterização estrutural como: MEV, MET, MiniSIMS, Zygo®.

A solução sol-gel bactericida foi obtida através da catálise ácida do isopropóxido de titânio, água deionizada e etanol como solvente. Os sóis obtidos foram depositados na superfície das amostras. A etapa de gelação ocorreu a 40°C em estufa. Em seguida as amostras passaram pela etapa de envelhecimento na estufa a 40°C durante 7 dias.

Esse processo sol-gel envolve as reações de hidrólise (1) e condensação (2) dos alcóxidos metálicos (LENZA e VASCONCELOS, 2002):



O método sol-gel foi empregado objetivando o desenvolvimento de funções bactericidas no adobe.

#### 7.4.3. Mecanismos de adsorção física e química

Através de diversas experiências realizadas com adobes, e também com argilas, estudou-se os mecanismos de adsorção física e química mais importantes. Neste caso, a metodologia incluiu os itens listados a seguir:

- descrever a estrutura presente na superfície do adobe;
- MEV;
- FIB.

A preparação da amostra para o ensaio de microscopia eletrônica de transmissão é realizada por meio de um delicado processo. Existem ferramentas especiais para a preparação de amostras macroporosas ou caracterizadas como frágeis. Realiza-se uma sessão transversal da amostra com a ajuda do FIB, *focussed ion beam*, outra modalidade do equipamento SIMS (FIB). O equipamento utilizado foi o *FIB200-SIMS workstation*, Imperial College London.

Primeiramente as amostras foram recobertas com ouro pelo método *sputtering*. Com uma corrente de 30 A por 3 minutos. Em seguida as amostras foram levadas para

análise o equipamento FIB. Nesse método se aplica várias camadas de platina sobre a superfície da amostra recoberta com ouro a fim de conferir maior estabilidade à amostra. Após essa etapa a platina sofre uma marcação para evitar que o ponto em análise seja perdido. Realizados esses procedimentos inicia-se o processo de corte ou polimento da amostra. É então retirado material da amostra a fim de se construir seu perfil. A última etapa consiste em realizar o corte transversal propriamente dito.

- MET

Depois de realizados os procedimentos por meio do equipamento FIB, as amostras foram levadas para análise no microscópio eletrônico de transmissão (MET), JEOL 2010 TEM (Imperial College London). Este é um microscópio de alta resolução (80-200 kV) com acessórios intercambiáveis. O equipamento foi utilizado com resolução de 0,23 nm e uma inclinação de +/- 30 graus, com um corrente de 105 A nas análises das amostras de adobe e caulinita.

- FTIR, DRX;
- Adsorção física;
- O interferômetro de luz branca, Zygo TM (Zygo®), foi usado na caracterização topográfica das amostras;
- Análise química da superfície (SIMS);
- Exposição a meio aquoso;
- Avaliação estrutural após a exposição.

Para facilitar a leitura e o entendimento desse trabalho a Tabela 7.1 apresenta a nomenclatura utilizada na identificação das amostras de adobe e caulinita modificadas pelo sistema de membranas sol-gel.

Tabela 7.1 – Nomenclatura das amostras de adobe e de caulinita modificadas pelos sistema de membranas sol-gel de monocamadas e multicamadas.

Sistema monocamada	Sistema multicamadas	Precursores	Propriedades superficiais
natural (sem recobrimento)	natural	ausente	hidrofílica
E	E <sup>2</sup>	TEOS & MTES	a prova d'água
F	F <sup>2</sup>	Ti4	bactericida
EF	E <sup>2</sup> F <sup>2</sup>	TEOS & MTES + Ti4	a prova d'água & bactericida
—	G <sup>2</sup>	Ti4 & DCCA	bactericida
—	E <sup>2</sup> G <sup>2</sup>	TEOS & MTES + Ti4 & DCCA	a prova d'água & bactericida

#### 7.4.4. Degradação ambiental

- Foram realizadas experiências de imersão de corpos de prova em água para avaliação de resistência das amostras de adobe à degradação ambiental.
- Água deionizada pH=6 (líquido lixiviante).
- Degradação na presença de água (imersão das amostras em recipientes com líquido lixiviante).

O teste de lixiviação contou com corpos de prova do adobe na forma de discos, de 10 mm de diâmetro por 2 mm de espessura, modificados pelos sistemas de membranas sol-gel multicamadas.

O processo de lixiviação foi feito com a imersão dos corpos de prova em um meio aquoso, água deionizada, com o intuito de avaliar a resistência dos substratos antes e depois do recobrimento. Após a imersão no meio lixiviante os corpos de prova foram monitorados em um intervalo de tempo de 0 hora a 120 horas. A amostra sem recobrimento (estado natural), utilizada como controle, colocada juntamente com as demais amostras recobertas, em um recipiente com 0,75 mL do líquido lixiviante. O recipiente adotado possuía forma cilíndrica e de vidro transparente. Cada recipiente recebeu apenas uma amostra. Esse sistema foi monitorado em um intervalo de tempo de 0, 3, 6, 24, 96, 120 horas e contou com registros fotográficos. Somente os substratos de adobe passaram por esse processo.

Todas as amostras foram colocadas em uma estufa com temperatura de aproximadamente 37°C, de onde só foram retiradas, nos intervalos de tempo acima mencionados, para registro fotográfico. Após o intervalo de tempo  $t = 24$  h as tampas

dos recipientes foram retiradas. O processo foi conduzido até que todo o líquido presente nos recipientes fosse evaporado.

## 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1. Caracterização do Adobe em Estado Natural

#### 8.1.1. Caracterização da estrutura

A Figura 8.1 apresenta resultados de adsorção-dessorção de água para um adobe. O equipamento utilizado foi um Hidrosorb da Quantachrome.

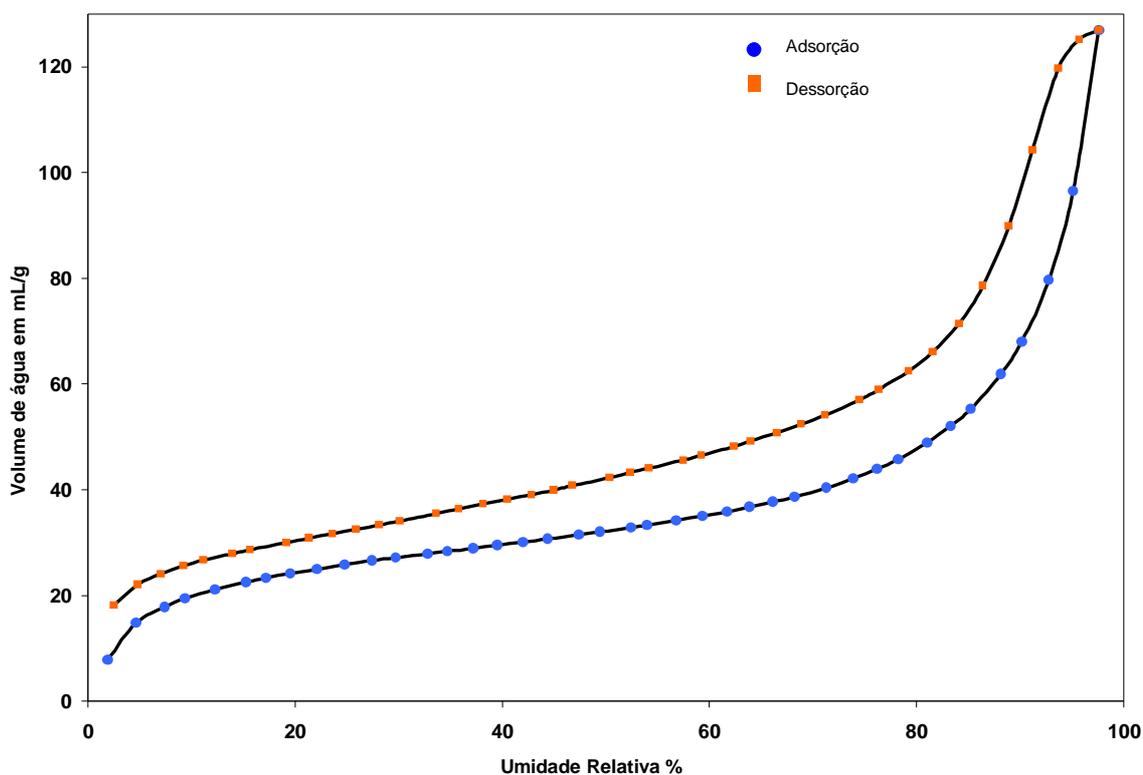


Figura 8.1 – A curva de adsorção e dessorção de água para o adobe.

A presença da histerese no gráfico de adsorção com água indica que o material apresenta poros na superfície. Esse tipo de curvatura e histerese confirmam a tendência do adobe de apresentar afinidade pela água (comportamento hidrofílico).

A Figura 8.2 apresenta a curva de isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K pelo método BET para um adobe. Há também a presença de histerése, reforçando a característica de material poroso para o adobe. A Figura 8.3 mostra a curva de adsorção química com hidrogênio para um adobe.

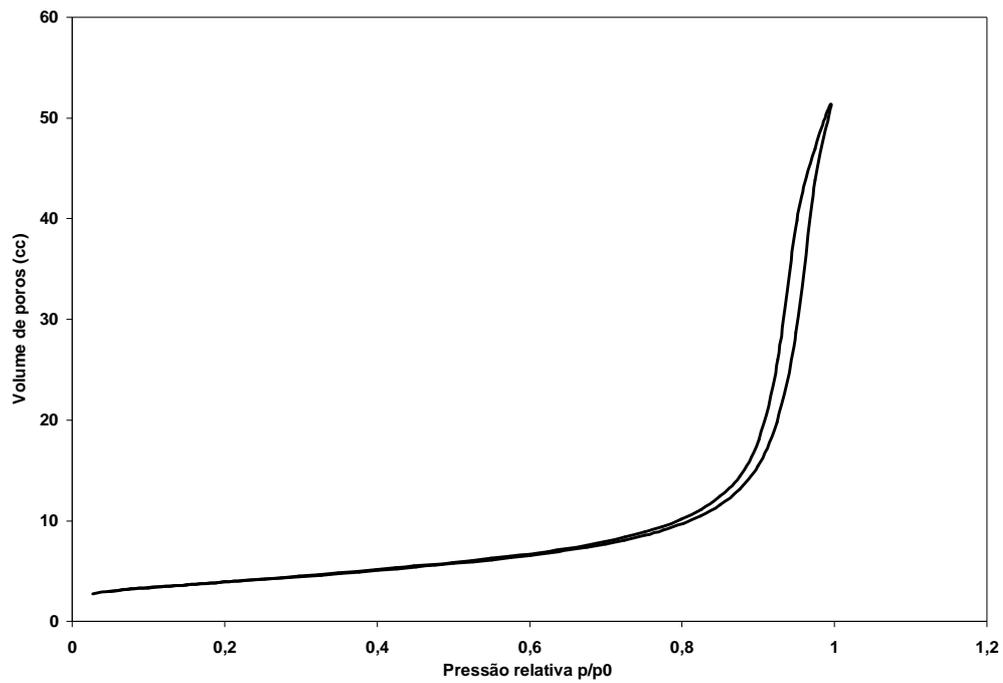


Figura 8.2 – Curva de adsorção-desorção com nitrogênio (N<sub>2</sub>).

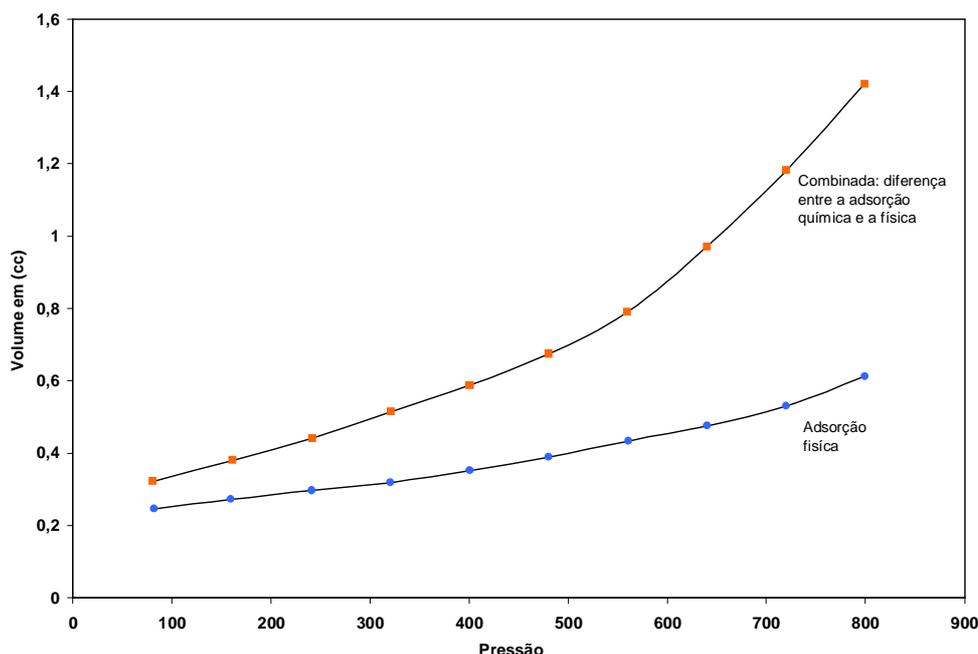


Figura 8.3 – Curva de adsorção química com hidrogênio (H<sub>2</sub>) para o adobe.

Esse tipo de curvatura para adsorção química com hidrogênio indica que o adobe, não apresenta uma superfície reativa com o hidrogênio.

## 8.2. Resultados do Processo de Lixiviação

Na primeira etapa desenvolvida para o processo de lixiviação o tempo de exposição se deu durante 100 dias nas condições que são descritas abaixo:

### 8.2.1. Identificação de fases

Através dos ensaios de difração de raios X pôde-se traçar uma evolução das fases quartzo e caulinita durante o processo de lixiviação, em meio aquoso (água deionizada), a qual pode ser descrita por meio das Figuras A.1 a A.5 (ver Anexo I).

A Figura A.5 (ver Anexo I) apresenta a curva obtida através da razão entre as intensidades dos picos de quartzo e caulinita, durante um intervalo de 1 a 100 dias das amostras de adobe submersas em um meio lixiviante com água deionizada.

As Figuras A.6 e A.7 (ver Anexo I) ilustram a evolução das fases presentes na superfície do adobe durante o processo de lixiviação, nas faixas, respectivamente,

referente à presença de água livre e de presença de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), respectivamente.

Através dos espectros apresentados nas Figuras A.6 e A.7 (ver Anexo I) é possível observar que a diferença de intensidade mais acentuada se faz entre o adobe antes do processo e após um dia imerso em um meio lixiviante (água deionizada). Esta metodologia para investigação dessas modificações na superfície está sendo denominada neste trabalho de ciclo menor. As diferenças de intensidade não são tão evidentes para as demais idades. Esses resultados sugerem que o material pode estar apresentando uma atividade em sua superfície regenerativa e adaptativa ao meio. Os resultados das análises de BET reforçam a possibilidade dessa capacidade regenerativa da superfície do material como é mostrado na Tabela A.1 (ver Anexo I).

### **8.2.2. Avaliação de composição**

Utilizando-se cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) foi possível avaliar a variação de concentração para o Na e o K em um meio aquoso de água deionizada. De acordo com as Figuras A.8 e A.9 (ver Anexo I), pode-se observar que a concentração de Na não aumenta com o aumento do tempo de lixiviação. Já o K aumentou quando o meio lixiviante foi a água.

Outro aspecto que pode ser observado é o fato das concentrações possuírem alterações mais expressivas quando o meio lixiviante utilizado foi a água (CALÁBRIA et al., 2004e).

Os gráficos identificados como as Figuras A.8 e A.9 (ver Anexo I) apresentam uma tendência de diminuição na concentração de Na e K, até dez dias. Após esse intervalo de tempo as concentrações de ambos os elementos seguem uma tendência de aumento. A concentração de sódio cresce a uma taxa pequena, já o potássio sofre um aumento na concentração com uma taxa superior.

Com base nos resultados apresentados no processo de lixiviação que transcorreu num período total de 100 dias, as mudanças mais representativas ocorreram logo nos primeiros dias. Isto sugere que o intervalo de tempo mais representativo para o entendimento do processo de lixiviação na superfície do material, se dá em intervalos menores. Esses novos intervalos são, 1 hora, 3 horas, 6 horas, 24 horas, 96 horas e 120 horas. Este passou a ser o ciclo de intervalos menor.

### 8.3. Caracterização do Caulim

#### 8.3.1. Identificação de fases

A composição química do caulim é mostrada na Tabela 8.1. Pode-se perceber através de dados obtidos na literatura (ver Tabela 4.1) que a composição química do caulim utilizado neste trabalho apresenta uma pequena quantidade de óxido de ferro, principalmente quando comparado ao adobe anteriormente referido.

Tabela 8.1 – Composição química via úmida do caulim beneficiado e do caulim bruto.

Composição	% peso	
	KBE01	KBR01
SiO <sub>2</sub>	45,33	50,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,39	32,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,276	0,7
MnO	0,014	0,049
MgO	0,028	0,037
Na <sub>2</sub> O	0,042	0,010
K <sub>2</sub> O	0,480	0,315
TiO <sub>2</sub>	–	–
CaO	0,01	0,01

Metodologias utilizadas para as análises:

Si: gravimetria, fusão alcalina e desidratação com ácido perclórico. Al: gravimetria, fusão alcalina e precipitação com tiosulfato de sódio. Fe: fusão alcalina, solubilização ácida e determinação por espectrofotometria de absorção atômica, equipamento Analyst 300, Perkin Elmer. Mg: fusão alcalina, solubilização ácida e determinação por espectrofotometria de absorção atômica, equipamento Analyst 300, Perkin Elmer. Mn: fusão alcalina, solubilização ácida e determinação por espectrofotometria de absorção atômica, equipamento Analyst 300, Perkin Elmer. K: digestão ácida por microondas, determinação por espectrofotometria de absorção atômica, equipamento Analyst 300, Perkin Elmer. Na: digestão ácida por microondas, determinação por espectrofotometria de absorção atômica, equipamento Analyst 300, Perkin Elmer.

A comparação da composição química entre o caulim e o adobe utilizados neste trabalho pode ser vista na Figura 8.4. O gráfico mostra que o adobe possui um alto grau de impurezas, evidenciado principalmente pelo alto teor de óxido de ferro.

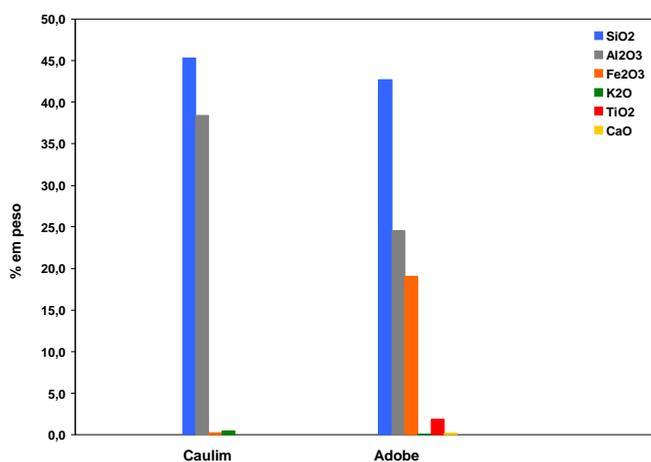


Figura 8.4 – Gráfico comparativo entre os principais componentes do caulim beneficiado e do adobe.

#### 8.4. Modificações Interfaciais

As modificações interfaciais estudadas neste trabalho ocorreram via metodologia sol-gel. A formação das membranas sobre a superfície dos substratos deu origem a interfaces com funções otimizadas e mais resistentes a solicitações ambientais. Existem algumas razões importantes para a utilização do sol-gel. A tecnologia sol-gel foi escolhida com o intuito de promover uma melhor resistência da superfície do adobe ao contato com a água e em condições de extrema umidade. Essa tecnologia possibilita a produção de filmes porosos com significativo controle de tamanho de poros, tamanho de partícula e, também, de composição química.

A variedade de precursores existentes capacita o desenvolvimento de diferentes propriedades de hidrofobia e efeito bactericida (DAUOUD et al., 2004; RAO et al., 2003).

Primeiramente o adobe passou por uma avaliação de compatibilidade com o recobrimento. Após o resultado positivo entre os substratos e o recobrimento deu-se origem a 3 fases principais relatadas a seguir de forma cronológica.

#### **8.4.1. Avaliação de compatibilidade**

Testes preliminares de compatibilidade do sol de TEOS com o adobe foram realizados como descritos a seguir.

Alguns ensaios de modificação interfacial foram realizados a partir do processo sol-gel. Uma solução utilizando TEOS como precursor e o  $\text{HNO}_3$  como catalisador foi produzida. O sol foi colocado em contato com um adobe por meio de vários procedimentos. Primeiramente foram mergulhados pedaços do adobe no sol e retirados logo em seguida. Em outra experiência adicionou-se o adobe na forma de pó à solução. Na terceira experiência um pedaço de adobe foi mantido sob imersão total na solução sol-gel.

Foi observado que os pedaços de adobe imersos no sol não se desintegraram, como normalmente ocorre quando o adobe é imerso em água. Isso sugere que houve um aumento na resistência do adobe, o qual pode estar associado à formação de ligações químicas resultantes da presença do sol, na superfície do adobe. Este foi um resultado preliminar e macroscópico, mas que indicou o potencial da incorporação à superfície do adobe de um filme produzido via sol-gel.

#### **8.5. Sistema de Membrana Monocamada**

Essa etapa contou com a realização de vários ensaios, sendo que cerca de 20 rotas foram testadas. Dessas 20 rotas 4 foram otimizadas e deram origem aos resultados que se seguem. Essa etapa foi realizada no Brasil.

A argila é o principal componente do adobe escolhido para essa pesquisa. A Tabela 8.2 apresenta uma correlação entre a argila pura (caulinita) e a composição do adobe. Ambas as amostras são de Minas Gerais. Como mostrado na Tabela 8.2 o óxido de ferro é a principal impureza do adobe. Esses resultados já foram apresentados anteriormente (Tabelas 4.1 e 8.1) e estão agrupados aqui para permitir maior clareza na comparação.

Tabela 8.2 – Composição química da argila caulínica e do adobe.

<b>Composição Química - Caulinita e Adobe</b>		
<b>Composição</b>	<b>% peso</b>	
	<b>Caulinita</b>	<b>Adobe</b>
SiO <sub>2</sub>	45,33	42,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,39	24,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,276	19,03
MnO	0,014	0,035
MgO	0,028	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,042	0,018
K <sub>2</sub> O	0,48	0,08
TiO <sub>2</sub>	–	1,87
CaO	0,012	0,16

Foram preparadas quatro rotas para obtenção de filmes porosos (membranas) via sol-gel, sendo que, três rotas foram destinadas ao desenvolvimento de propriedades de hidrofobia (*waterproof*), e uma rota destinada para obtenção de membranas com propriedade bactericida (Tabela 8.3). Quatro sistemas (identificados como A, B, C e D) foram desenvolvidos e divididos em dois grupos. O primeiro conta com um desempenho de propriedades simples, seja ela bactericida ou com propriedade hidrofóbica. O segundo grupo conta com um desempenho bifuncional composto pela ação conjunta das propriedades acima mencionadas.

Tabela 8.3 – Lista dos quatro sistemas desenvolvidos.

<b>Membranas Sol-gel para Caulinita e Adobe</b>		
<b>Primeira fase</b>		
<b>Sistemas</b>	<b>Precursor</b>	<b>Potencial</b>
A	TEOS & DCCA	hidrofobicidade
B	TEOS, DCCA & Vtsilane	hidrofobicidade
C	TEOS, DCCA & TiCl <sub>3</sub>	bactericida
D	TEOS, DCCA & MTMS	hidrofobicidade

Aditivos químicos identificados como (DCCA) podem auxiliar no controle de secagem do processo e podem ser utilizados, juntamente com o álcool, no intuito de acelerar a etapa de secagem de géis monolíticos sem a presença de trincas (BRINKER et al., 1990; LENZA e VASCONCELOS, 2004; LENZA e VASCONCELOS, 2003; LENZA e VASCONCELOS, 2001a; LENZA e VASCONCELOS, 2001b). Neste trabalho o aditivo de secagem utilizado foi a dimetilformamida (DMF). Como mencionado anteriormente,

foram produzidos dois tipos diferentes de recobrimento (monofuncionais), um com propriedade de hidrofobia e outro com propriedade bactericida.

Os sistemas foram desenvolvidos para as amostras de adobe e de caulinita pura. Os dados fornecidos pelas análises de BET (Tabela 8.4) mostram que mesmo com uma aparente redução da porosidade nas amostras de adobe recobertas, o tamanho de poros foi mantido na faixa dos mesoporos. Para as amostras de caulinita pura (Tabela 8.5) recobertas, com os filmes de MTMS, houve um aumento da área superficial específica de aproximadamente 4 vezes quando comparada com a amostra sem recobrimento. O tamanho médio de poros também foi mantido na faixa dos mesoporos. As amostras foram preparadas na forma de *pelets*.

Tabela 8.4 – Porosidade das amostras de adobe pelo método BET. Área superficial específica, volume específico de poros e diâmetro médio de poros para o adobe recoberto com membrana sol-gel.

**Área superficial específica (Sp), Volume específico de poros (Vp) e Diâmetro médio de poros (Dp)**

<b>Amostra</b>	<b>Precursor</b>	<b>Sp (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Vp (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Dp (nm)</b>
Adobe natural	ausente	44	0,24	22
Membrana A	TEOS & DMF	50,32	0,18	14,73
Membrana B	TEOS, DMF & Vtsilane	43,78	0,19	18,19
Membrana C	TEOS, DMF & TiCl <sub>3</sub>	43,17	0,19	17,75
Membrana D	TEOS, DMF & MTMS	42,61	0,18	17,36

Tabela 8.5 – Porosidade das amostras de adobe pelo método BET. Área superficial específica, volume específico de poros e diâmetro médio de poros para a caulinita recoberta com membrana sol-gel.

**Área superficial específica (Sp), Volume específico de poros (Vp) e Diâmetro médio de poros (Dp)**

<b>Amostra</b>	<b>Precursor</b>	<b>Sp (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Vp (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Dp (nm)</b>
Caulinita natural	ausente	8,45	0,017	8,2
Membrana A	TEOS & DMF	10,64	0,1	37,77
Membrana B	TEOS, DMF & Vtsilane	13,33	0,1	31,86
Membrana C	TEOS, DMF & TiCl <sub>3</sub>	13,76	0,08	25,91
Membrana D	TEOS, DMF & MTMS	37,54	0,06	7,12

Com interferômetro de luz branca, Zygo TM (Zygo®), foi feita a caracterização topográfica das amostras. O mapeamento da superfície das amostras de adobe e da caulinita sem recobrimento é mostrado respectivamente nas Figuras 8.5 e 8.6. Em uma primeira análise, os resultados indicam uma diferença significativa entre a superfície do adobe e da caulinita. A superfície das amostras de adobe sugere uma maior rugosidade quando comparada com as amostras de caulinita pura. A Figura 8.5 apresenta o perfil da superfície do adobe que varia de + 20  $\mu\text{m}$  a - 60  $\mu\text{m}$ . Já a Figura 8.6 apresenta o perfil da superfície da caulinita variando de + 10  $\mu\text{m}$  a - 10  $\mu\text{m}$ .

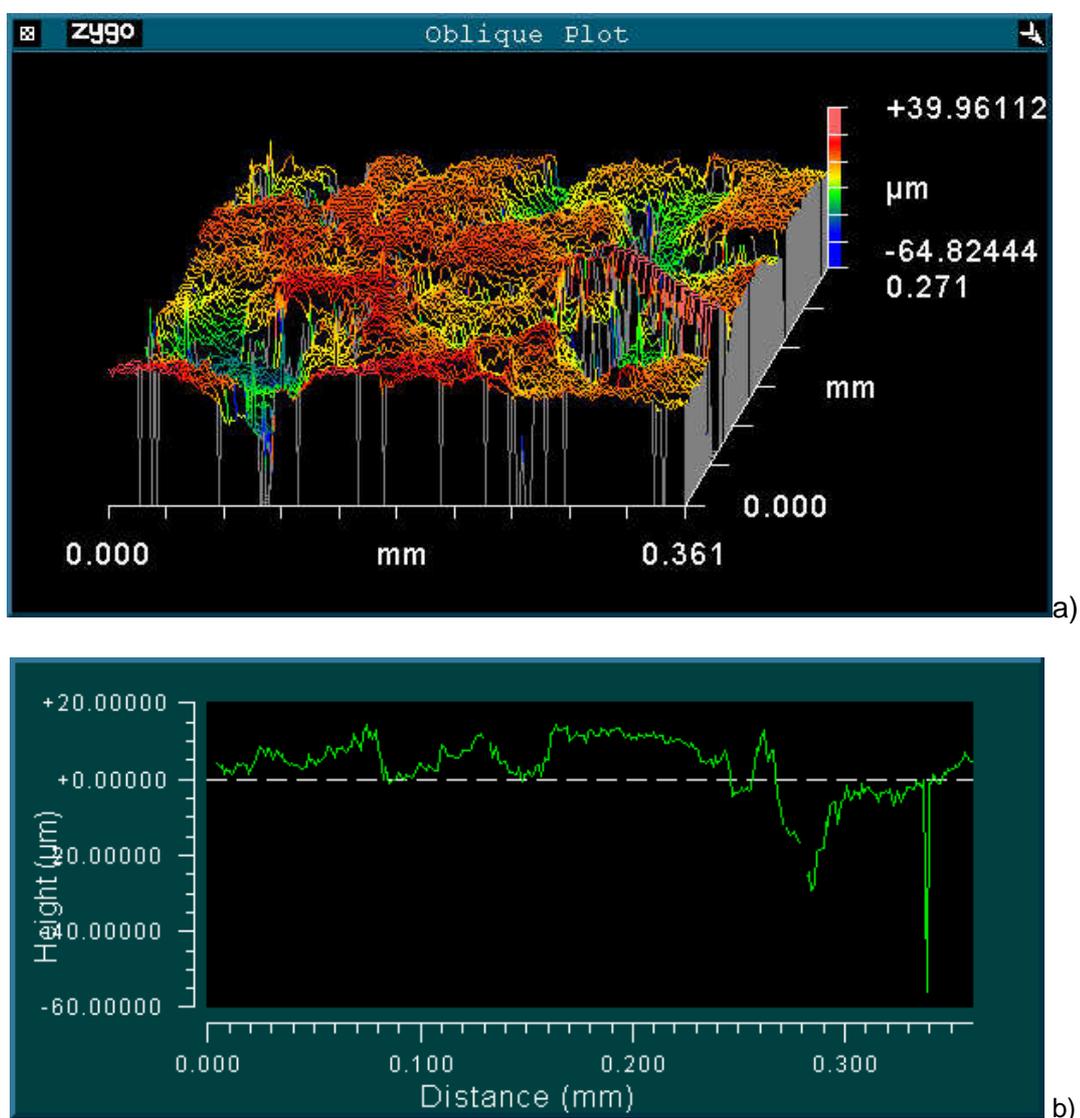


Figura 8.5 - a) Gráfico oblíquo do adobe e b) perfil da superfície correspondente à mesma área.

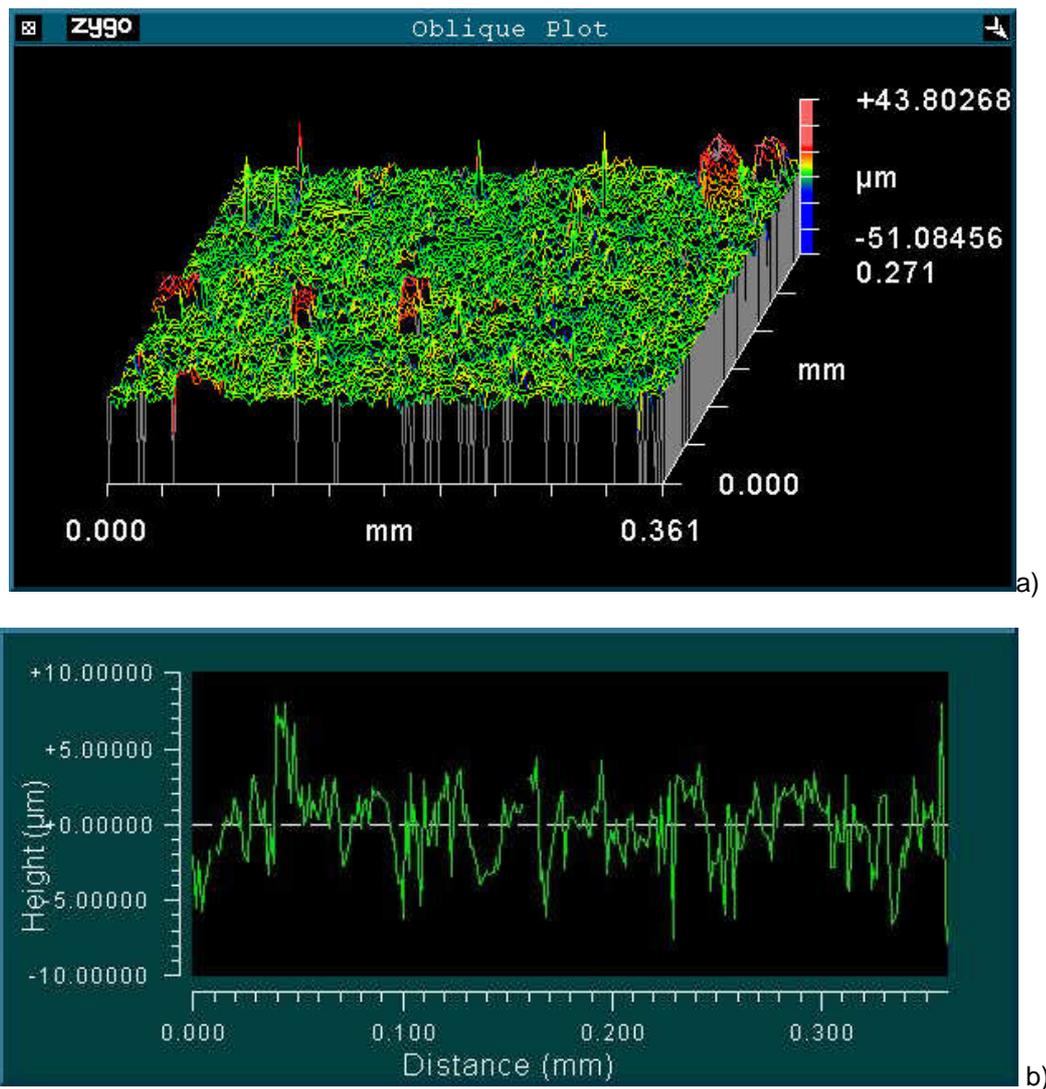


Figura 8.6 - a) Gráfico oblíquo da caulinita e b) perfil da superfície correspondente à mesma área.

Parâmetros de rugosidade obtidos através da técnica de análise Zygo® são mostrados nas Tabelas 8.6 e 8.7. O parâmetro ( $P_v$ ) é a altura entre o ponto mais baixo e o ponto mais alto da superfície analisada. O parâmetro ( $rms$ ) é o desvio médio da raiz quadrada, de todos os pontos dos planos de referência em relação à superfície em análise. O parâmetro ( $R_a$ ) é a média da rugosidade ou o desvio médio de todos os pontos do plano de referência em relação à superfície em análise (BEARDMORE et al., METROPRO, 2006).

Tabela 8.6 - Análise da rugosidade das amostras de adobe pelo modo Microscópio do Zygo®.

<b>Amostras</b>	<b>recobrimento</b>	<b>Pv (µm)</b>	<b>rms (µm)</b>	<b>Ra (µm)</b>
Adobe natural	sem recobrimento	99,25	13,67	9,94
Adobe membrana - B	viniltriétoxisilano	217,41	22,95	16,49
Adobe membrana - C	cloreto de titânio	425,47	62,64	39,94

Tabela 8.7 - Análise da rugosidade das amostras de caulinita pura pelo modo Microscópio do Zygo®.

<b>Amostras</b>	<b>recobrimento</b>	<b>Pv (µm)</b>	<b>rms (µm)</b>	<b>Ra (µm)</b>
Caulinita natural	sem recobrimento	95,44	3,61	2,2
Caulinita membrana - B	viniltriétoxisilano	96,43	3,5	2,36
Caulinita membrana - C	cloreto de titânio	94,2	2,57	1,78

As Tabelas 8.8 e 8.9 mostram os resultados de área superficial, número e área de picos e vales das amostras de adobe e de caulinita respectivamente.

Tabela 8.8 - Dados de área superficial, número e área dos picos e vales das amostras de adobe pelo modo *Advanced Texture Application* do Zygo®.

<b>Amostras</b>	<b>Área superficial</b>	<b>Picos</b>	<b>Área de picos</b>	<b>Vales</b>	<b>Área de vales</b>
Natural	3,34 mm <sup>2</sup>	532	0,27 mm <sup>2</sup>	565	0,20 mm <sup>2</sup>
membrana - B	1,03 mm <sup>2</sup>	859	0,07 mm <sup>2</sup>	299	0,06 mm <sup>2</sup>
membrana - C	3,72 mm <sup>2</sup>	584	0,29 mm <sup>2</sup>	371	0,25 mm <sup>2</sup>

Tabela 8.9 - Dados de área superficial, número e área dos picos e vales das amostras de caulinita pura pelo modo *Advanced Texture Application* do Zygo®.

<b>Amostras</b>	<b>Área superficial</b>	<b>Picos</b>	<b>Área de picos</b>	<b>Vales</b>	<b>Área de vales</b>
Natural	0,29 mm <sup>2</sup>	378	0,02 mm <sup>2</sup>	565	0,02mm <sup>2</sup>
membrana - B	0,14 mm <sup>2</sup>	531	0,01 mm <sup>2</sup>	860	0,01 mm <sup>2</sup>
membrana - C	0,19 mm <sup>2</sup>	575	0,02 mm <sup>2</sup>	649	0,02 mm <sup>2</sup>

Os resultados apresentados nas Tabelas (8.6, 8.7, 8.8 e 8.9) sugerem uma modificação na superfície das amostras de adobe e da caulinita pura. As amostras recobertas de ambos os substratos apresentaram uma maior resistência superficial ao contato com a água e ambientes de umidade extrema. As amostras recobertas não apresentaram repulsão à água. Este resultado é considerado positivo para o desempenho do sistema bifuncional proposto nesse trabalho. Isto ocorre porque a

membrana sol-gel à base de titânia necessita da presença da água para desempenhar adequadamente sua função auto-limpante. O molhamento da superfície do adobe permite que o mesmo continue funcionando como um agente regulador de umidade e como filtro de ar. A principal função do revestimento a prova d'água foi atingida, proteger o adobe contra o desgaste excessivo e da lixiviação quando em contato com a água, porém sem selar o adobe, não comprometendo suas principais qualidades.

### 8.5.1. Evolução de isotermas e histeréses

As Figuras de 8.7 a 8.10 ilustram a evolução de isotermas e suas respectivas curvas de histeréses para os sistemas de membranas A, B, C e D, para os dois substratos de caulinita e adobe. Nestas figuras podem ser observados comportamentos semelhantes em quase todas as situações descritas.

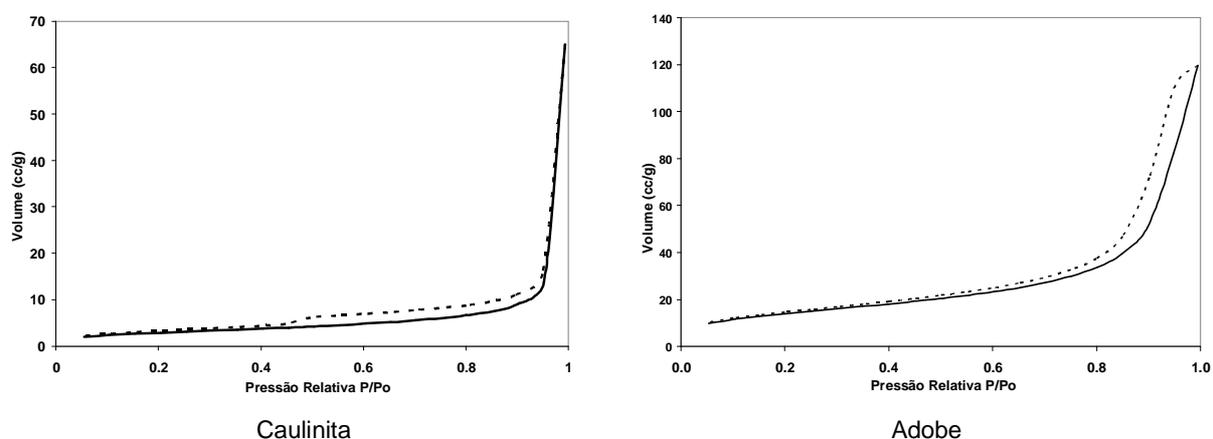


Figura 8.7 – Sistema A, membrana com DMF.

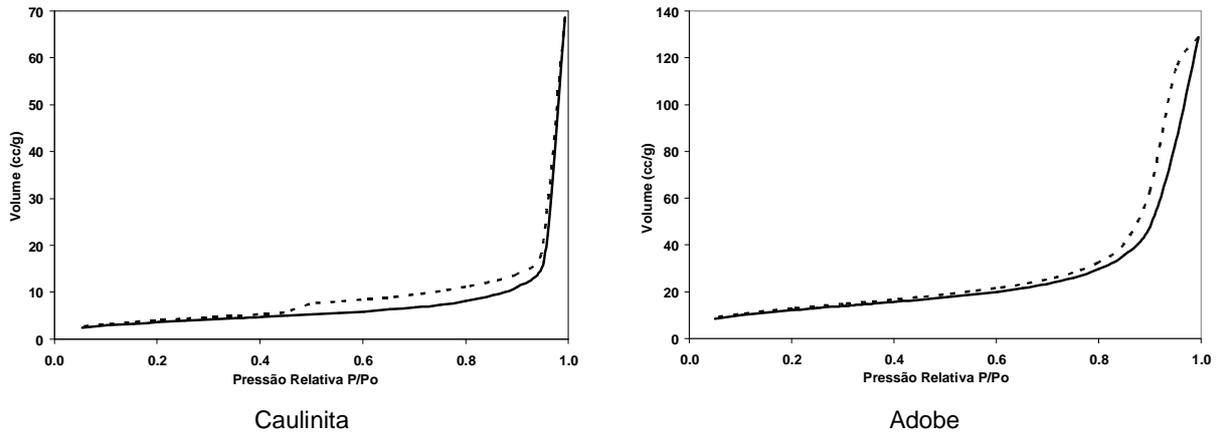


Figura 8.8 – Sistema B, membrana com VTs.

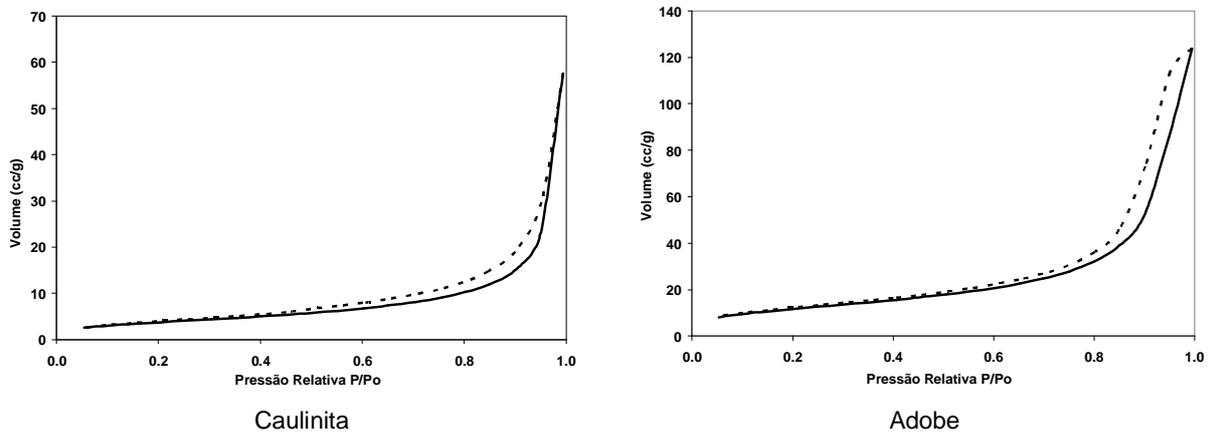
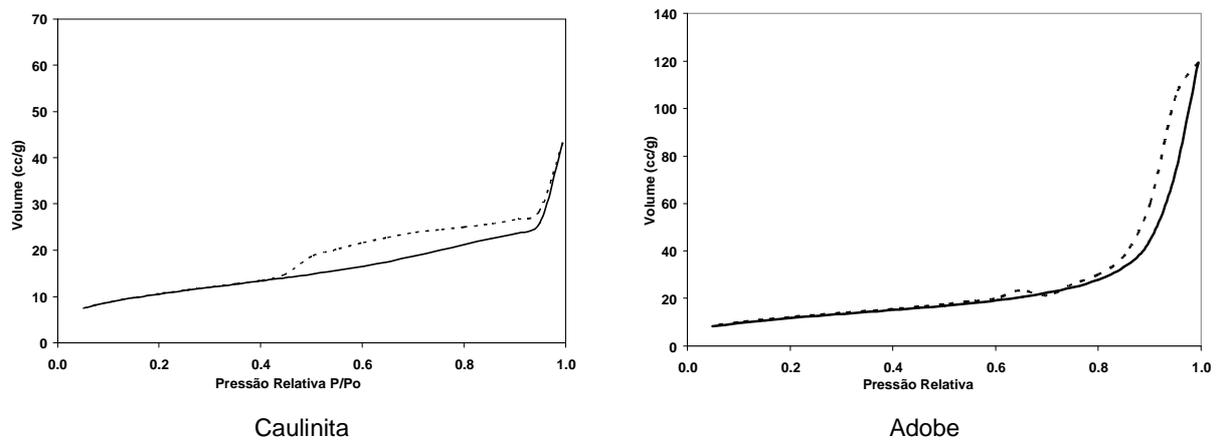
Figura 8.9 – Sistema C, membrana com  $TiCl_3$ .

Figura 8.10 – Sistema D, membrana com MTMS.

Quando se compara as curvas de isotermas das amostras de adobe com as isotermas das amostras de caulinita, pode-se perceber que o volume de nitrogênio adsorvido (aproximadamente  $120 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) pelo adobe em todos os sistemas é maior que o volume de nitrogênio adsorvido (aproximadamente  $70 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) pela caulinita.

Pode-se perceber também que após a aplicação dos diferentes sistemas de membranas sol-gel nas amostras de adobe e de caulinita não há grandes alterações na tipologia das isotermas. Apenas a amostra de caulinita de arquitetura superficial modificada pelo sistema D (MTMS) apresenta um volume de adsorção de nitrogênio menor, na faixa de  $45 \text{ cm}^3/\text{g}$  e também uma curva de histerése diferenciada das demais amostras.

As fotografias de microscopia eletrônica de varredura para o sistema C são mostradas a seguir nas Figuras 8.11 a 8.18. A análise unicamente através das fotomicrografias de MEV do adobe de arquitetura superficial modificada pelo sistema C não possibilita a visualização da membrana sol-gel na superfície do adobe. As Figuras 8.14 a 8.18 são fotomicrografias do monolito sol-gel do sistema C. Como observamos o monolito sol-gel do sistema C apresenta morfologia e tamanho típicos de partículas de  $\text{TiO}_2$ .

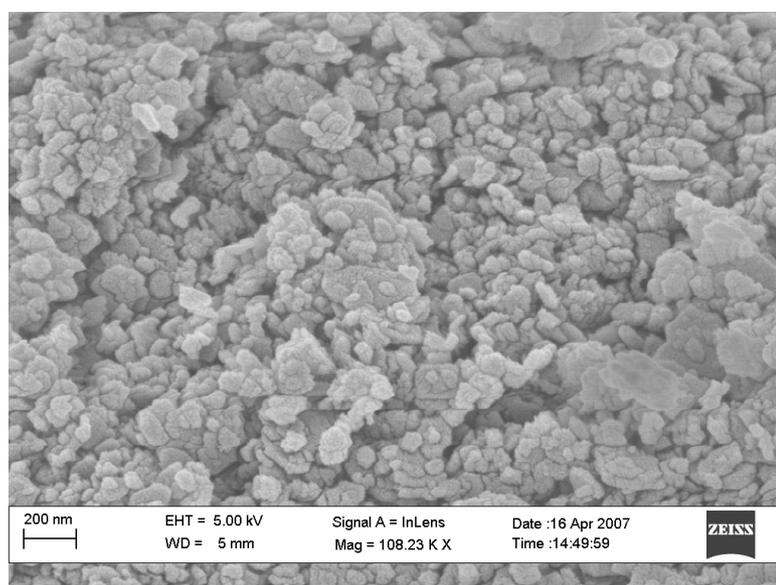


Figura 8.11 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, membrana com  $\text{TiCl}_3$  no substrato adobe.

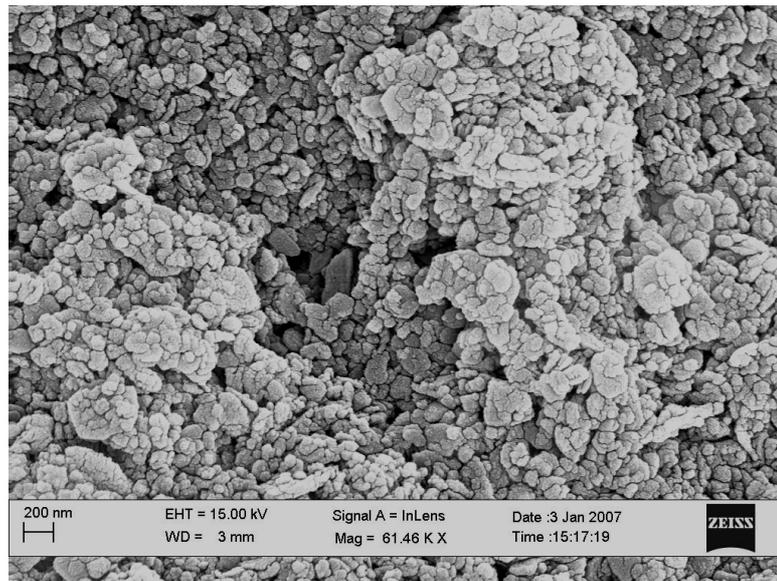


Figura 8.12 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, membrana com  $\text{TiCl}_3$  no substrato adobe.

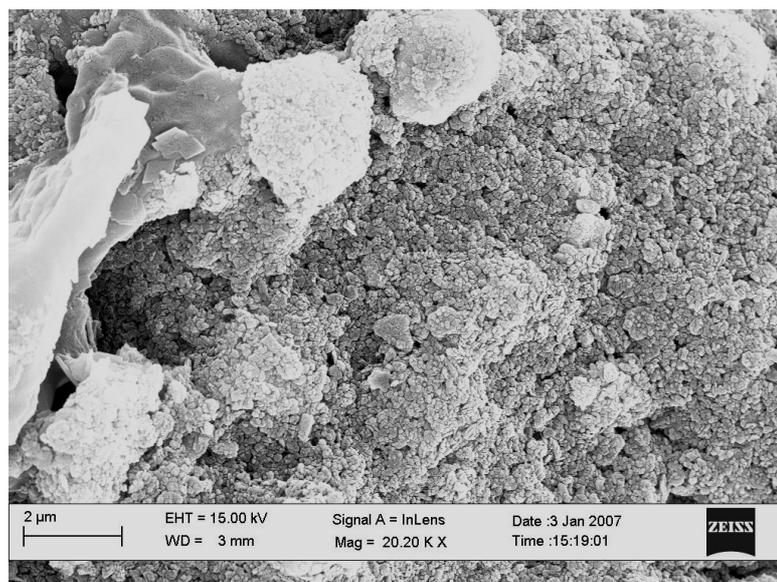


Figura 8.13 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, membrana com  $\text{TiCl}_3$  no substrato adobe.

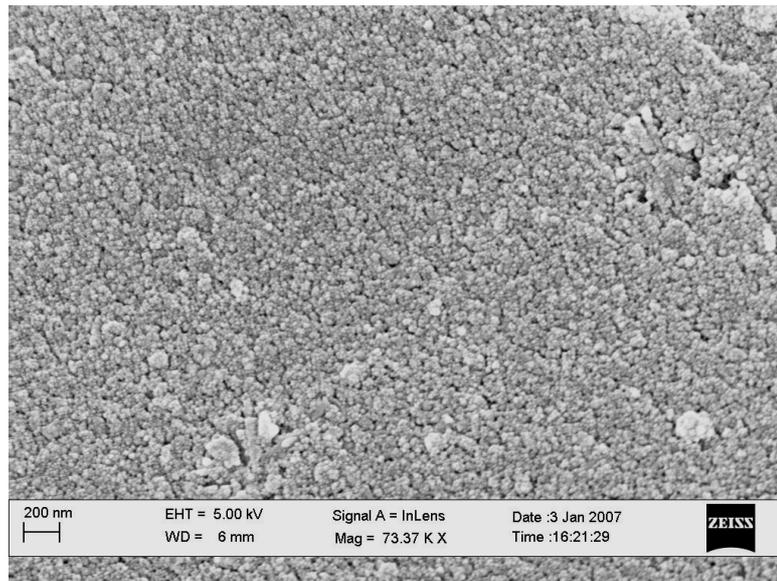


Figura 8.14 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, monolito sol-gel  $\text{SiO}_2$  com adição de  $\text{TiCl}_3$ .

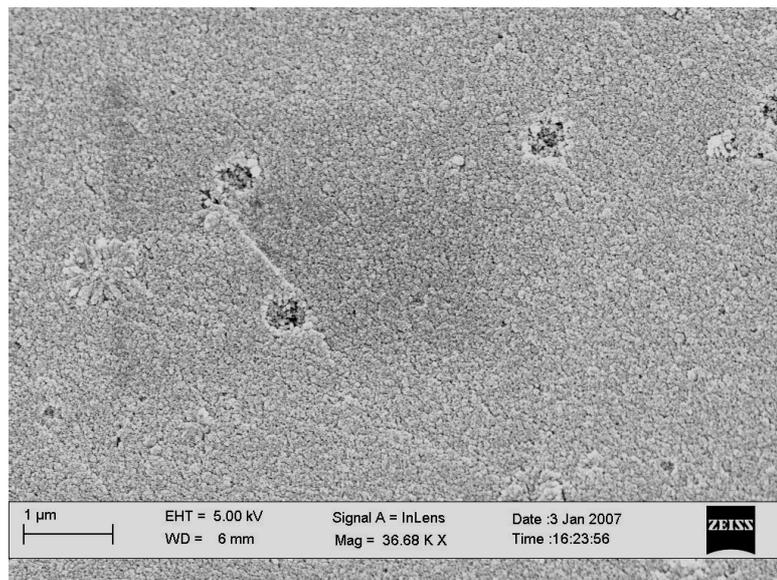


Figura 8.15 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, monolito sol-gel  $\text{SiO}_2$  com adição de  $\text{TiCl}_3$ .

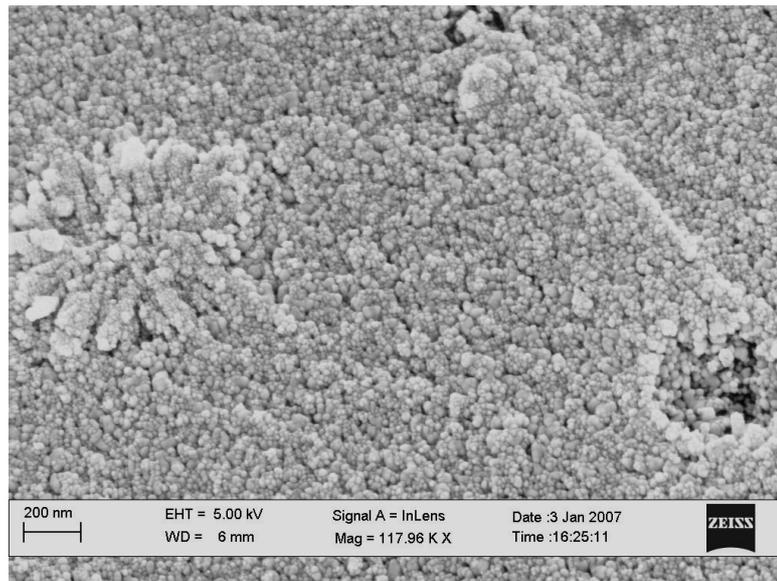


Figura 8.16 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, monolito sol-gel SiO<sub>2</sub> com adição de TiCl<sub>3</sub>.

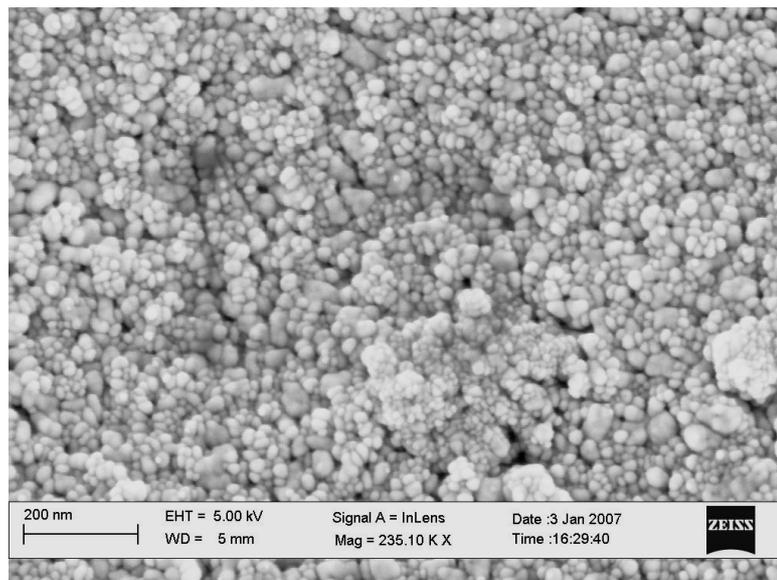


Figura 8.17 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, monolito sol-gel SiO<sub>2</sub> com adição de TiCl<sub>3</sub>.

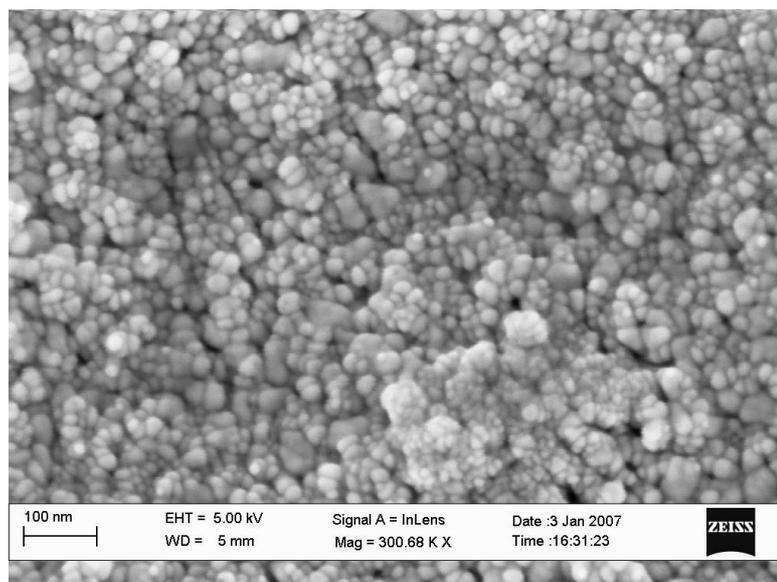


Figura 8.18 – Fotomicrografia (MEV) do sistema C, monolito sol-gel  $\text{SiO}_2$  com adição de  $\text{TiCl}_3$ .

De acordo com a literatura (VICKERMAN e BRIGGS, 2001), a espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS), em princípio, é uma técnica poderosa nas análises químicas de superfície. Em um espectro que contenha grupos CH não há manifestações óbvias dos fragmentos das unidades químicas de repetição. Para a maioria dos fragmentos de grupos CH de baixa massa, uma expressiva série de picos aparece devido a múltiplas repetições das unidades de fragmentos ( $nM + H^+$ ) em que M é a unidade de massa que se repete.

No processo de análise no equipamento MiniSIMS todas as 10 amostras (caulinita natural, amostras de caulinita modificadas com membranas A, B, C, e D; e adobe natural, amostras de adobe modificadas com membranas A, B, C, e D) foram submetidas a 40 bombardeamentos na superfície. Foram escolhidos 4 pontos em cada corpo de prova (disco de aproximadamente 10 mm de diâmetro por 2 mm de espessura). Cada ponto foi bombardeado 10 vezes e o tempo de incidência dos feixes de íons primários de gálio de 0,01 segundos. Dessa forma as imagens apresentadas a seguir (Figuras 8.19 a 8.26) são resultados típicos das 10 amostras analisadas, de caulinita; e adobe em seu estado natural (sem recobrimento); de arquitetura superficial modificadas pelos sistemas A, B, C e D.

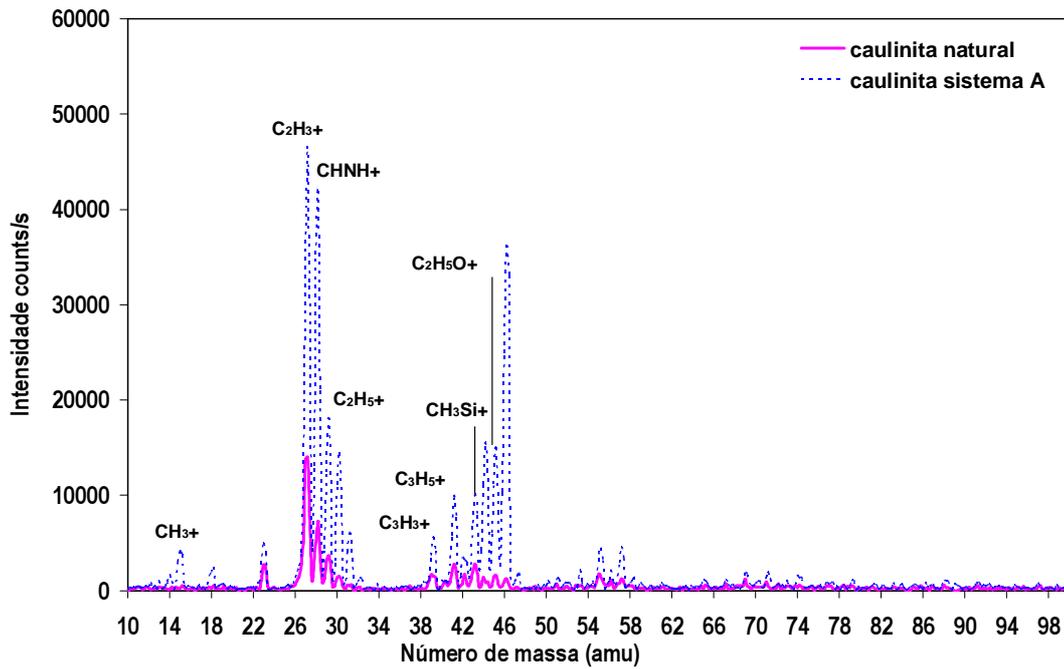


Figura 8.19 – Comparativo de espectros de massa (SIMS) das amostra de caulinita natural e da amostra de caulinita de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana A.

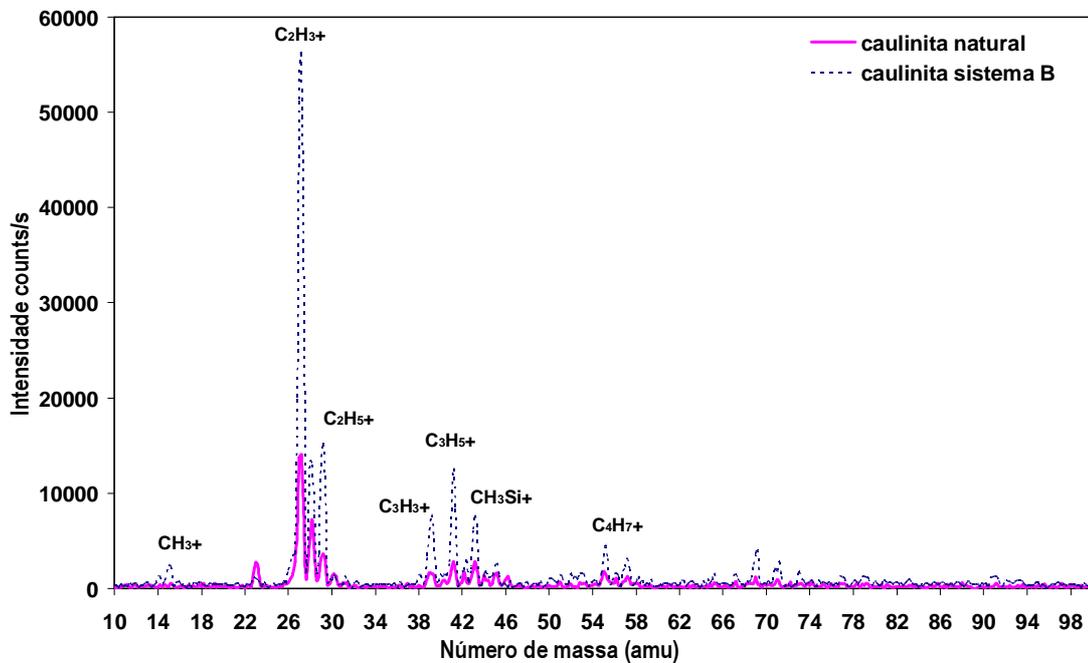


Figura 8.20 – Comparativo de espectro de massa (SIMS) das amostra de caulinita natural e da caulinita de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana B.

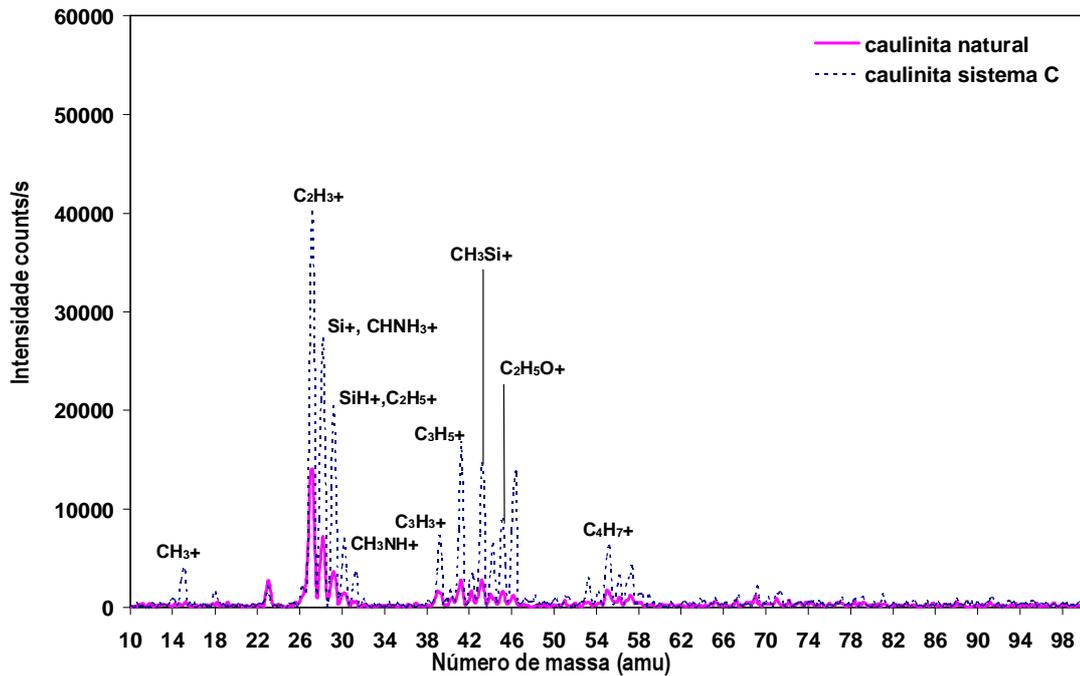


Figura 8.21 – Comparativo de espectro de massa (SIMS) das amostra de caulinita natural e da caulinita de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana C.

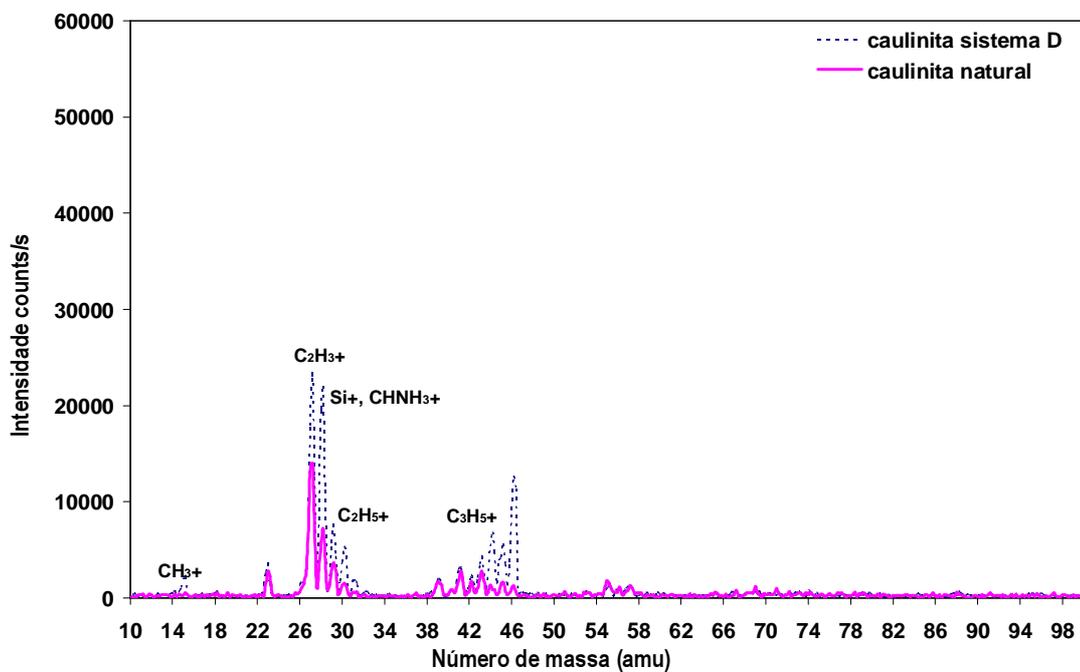


Figura 8.22 – Comparativo de espectro de massa (SIMS) das amostra de caulinita natural e da caulinita de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana D.

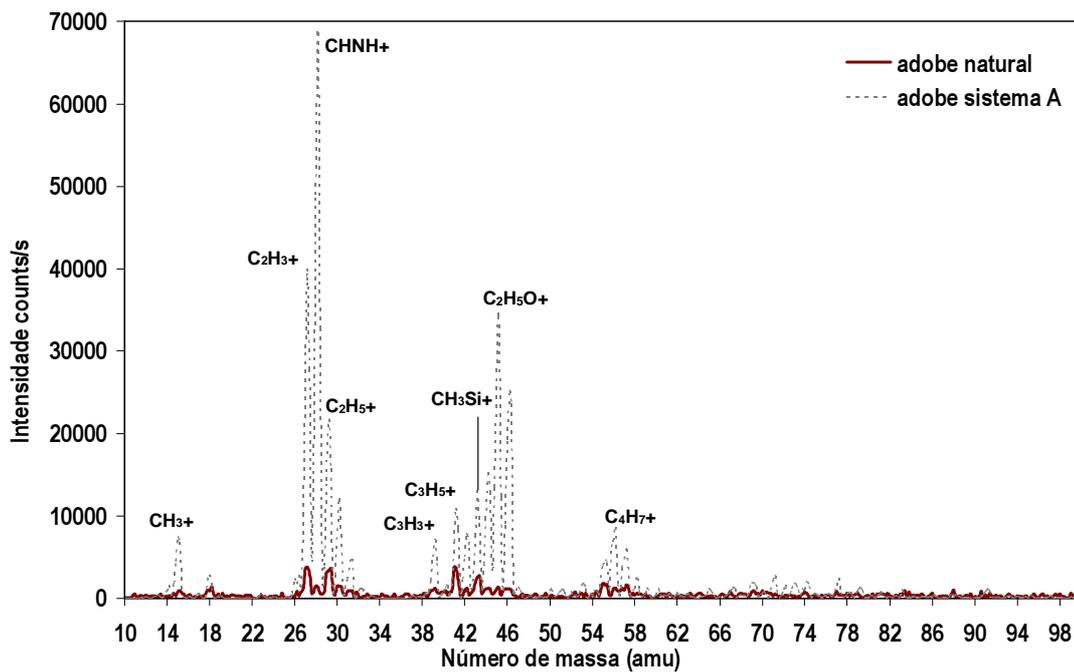


Figura 8.23 – Comparativo de espectros de massa (SIMS) das amostra de adobe natural e de adobe de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana A.

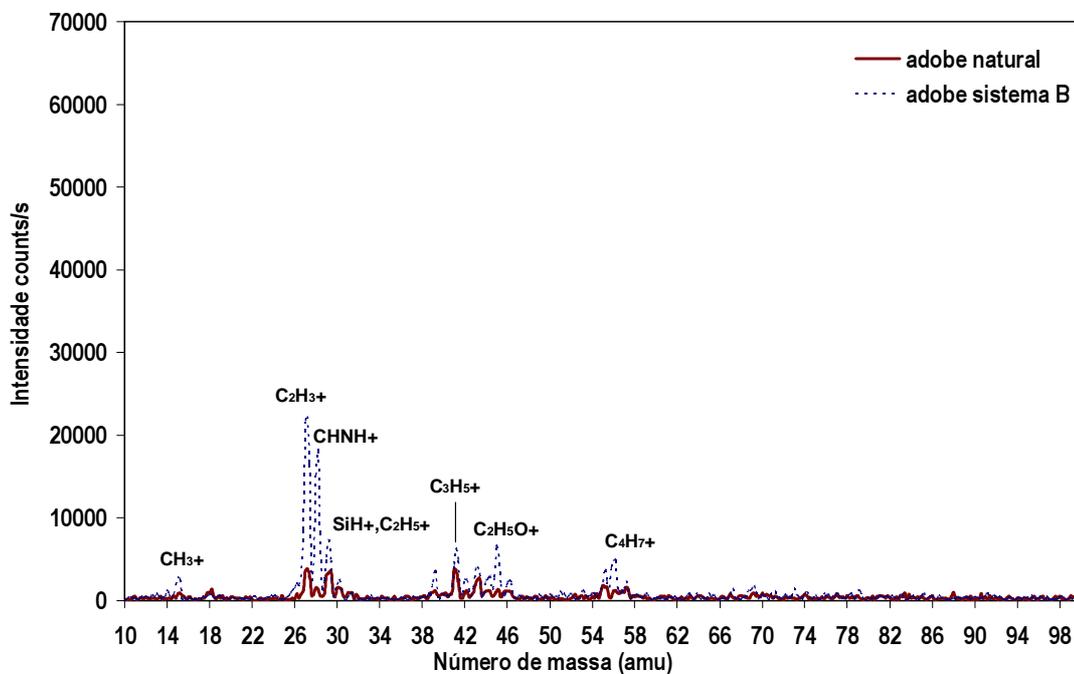


Figura 8.24 – Comparativo de espectros de massa (SIMS) das amostra de adobe natural e de adobe de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana B.

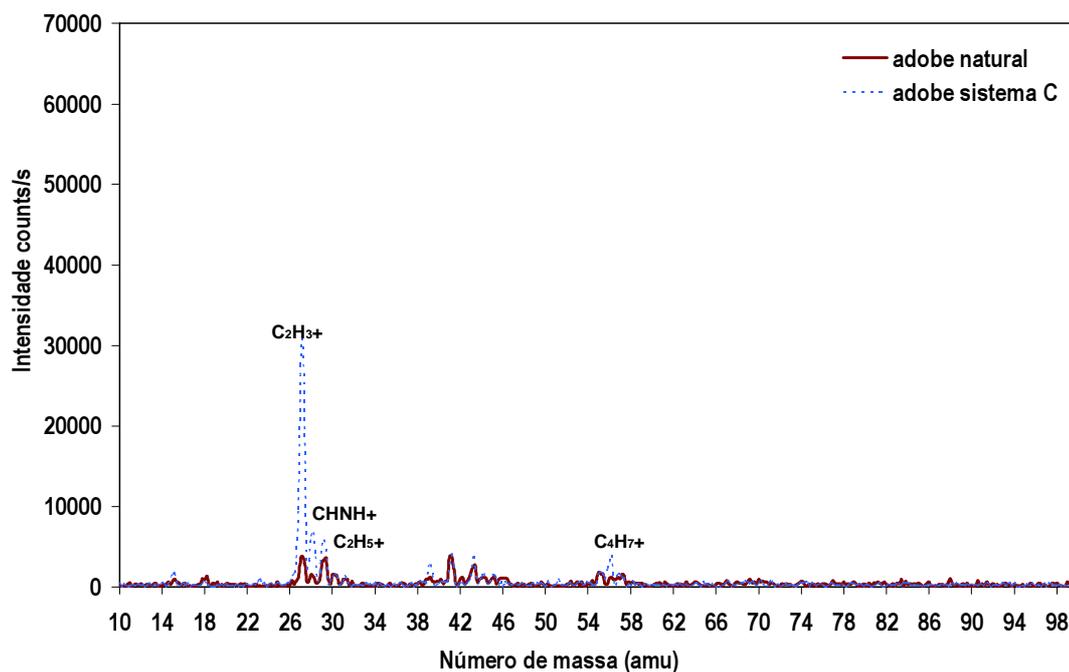


Figura 8.25 – Comparativo de espectros de massa (SIMS) das amostra de adobe natural e de adobe de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana C.

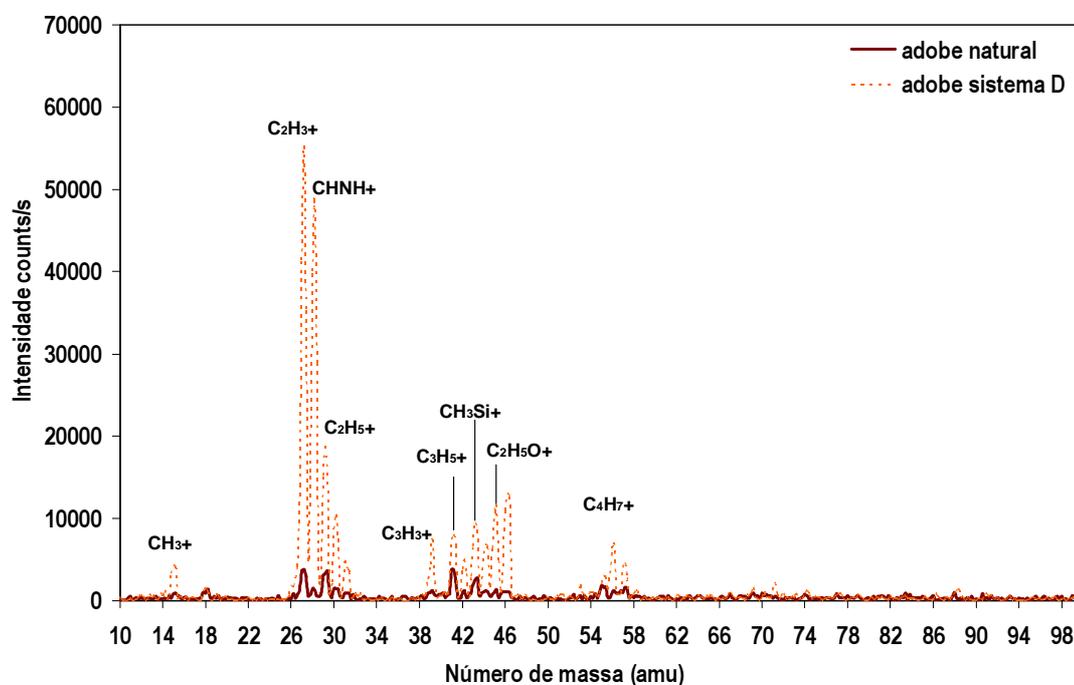


Figura 8.26 – Comparativo de espectros de massa (SIMS) das amostra de adobe natural e de adobe de arquitetura superficial modificada pelo sistema de membrana D.

Quando analisadas as Figuras de 8.19 a 8.22, referentes aos espectros positivos de massa das amostras de caulinita sem recobrimento e com arquitetura de superfície modificada pelos os sistemas de membrana monocamada A, B, C e D, foi possível perceber a presença de vários grupamentos orgânicos ( $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_3\text{Si}^+$ ,  $\text{CHNH}^+$  etc). Esses resultados sugerem que as membranas sol-gel foram formadas na superfície dos substratos de caulinita. Esse comportamento também pode ser observado para as amostras de adobe sem recobrimento e para as que tiveram a arquitetura superficial funcionalizada pelas membranas monocamadas A, B, C e D (Figuras 8.23 a 8.26). Por meio dos espectros positivos não foi possível detectar a fragmentos de titânia na superfície das amostras de caulinita e de adobe funcionalizadas pelos sistemas de membranas monocamadas C.

### **8.6. Otimizando os Sistemas de Membranas**

De posse dos resultados das membranas monocamadas viu-se a necessidade de se otimizar os sistemas e os métodos de aplicação dos recobrimentos. O próximo passo é o aperfeiçoamento dos sistemas estudados e desenvolvidos nessa primeira fase.

O sistema bifuncional apresentou os seguintes passos em sua execução: primeiramente foi depositado o filme com propriedades de hidrofobia, sol-gel à base de sílica associado a grupos  $\text{C}_m\text{H}_n$ , membrana essa em contato com o substrato. A membrana à base de titânia foi aplicada posteriormente, podendo ser identificada como membrana externa.

Os recobrimentos propostos e desenvolvidos possuem como premissa características como uma espessura fina e a presença de poros, uma vez que não se deseja selar o material em estudo (adobe). O substrato possui uma alta rugosidade superficial em escalas que vão desde a nanométrica, passando pela micrométrica e podendo até mesmo ser observada a olho nu. A detecção do filme por técnicas que avaliam a superfície em escalas micrométricas não puderam detectar com clareza a formação das membranas sol-gel na superfície do adobe.

Na intenção de facilitar a identificação da formação das membranas na superfície do adobe, as rotas sol-gel passaram por um processo de otimização. Os precursores dos grupamentos orgânicos foram substituídos por precursores doadores de cadeias orgânicas maiores a fim de aumentar o grau de hidrofobia.

A rota sol-gel formadora de membranas de caráter hidrofóbico foi sintetizada a partir da seguinte solução: 1M de tetraetilortossilicato (TEOS), 1/3M de Metiltrietoxissilano (MTES), 1/3M DCCA, 4M de etanol (EtOH), 8M H<sub>2</sub>O, 1/200M de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Os reagentes utilizados foram: N,N-dimetilformamida (DCCA), 99,9%, Aldrich C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO; Metiltrietoxissilano (MTES) Fluka, C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Si, 98%; tetraetilortossilicato (TEOS) C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Si, 98%, Aldrich; ácido nítrico, Fluka HNO<sub>3</sub>; etanol, Analar, 99,7%. Todos os reagentes foram misturados e a solução foi preparada a uma temperatura de 40° C e agitada por um período de aproximadamente 1 hora.

O precursor da rota destinada à obtenção de óxido de titânio na fase anatásio também foi substituído de modo a simplificar o processo de obtenção e manipulação da solução, passando de TiCl<sub>3</sub> para isopropóxido de titânio IV (Ti [OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>) ou Ti<sup>4+</sup>.

Para a solução bactericida duas rotas foram desenvolvidas e otimizadas. A primeira apresenta a seguinte fração molar: 1M de isopropóxido de titânio IV (Ti<sup>4+</sup>), 12M de etanol (EtOH), 3M de água (H<sub>2</sub>O), 6,5M de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). À segunda rota foi adicionado um aditivo de secagem a saber: N,N-dimetilformamida (DCCA). A fração molar utilizada foi: 1M de Ti<sup>4+</sup>, 12M de EtOH, 3M H<sub>2</sub>O, 6,5M HNO<sub>3</sub>, 1M de DCCA.

Os reagentes utilizados foram: N,N-dimetilformamida (DCCA), 99,9%, Aldrich C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO; ácido nítrico, Fluka (HNO<sub>3</sub>); etanol (EtOH), Analar, 99,7% e isopropóxido de titânio IV (Ti<sup>4+</sup>) a 97 %, Aldrich. Todos os reagentes foram misturados e a solução foi preparada à temperatura ambiente e agitada vigorosamente por um período de aproximadamente 2 horas.

Primeiramente as amostras de adobe e caulinita receberam duas camadas de sol-gel a base de titânia (bactericida). Essas amostras foram previamente tratadas com uma camada de recobrimento sol-gel com MTES (hidrofobia) e passaram por um período de envelhecimento de 7 dias a uma temperatura de aproximadamente 37°C. Esse recobrimento combinado foi preparado a fim de produzir as duas propriedades ao mesmo tempo, bem como proteger o adobe com funcionalidade bactericida de possível degradação ambiental. Algumas amostras também foram recobertas unicamente com o filme de titânia onde foram depositadas duas camadas desse recobrimento.

No dia seguinte as amostras foram colocadas no forno para obtenção da fase anatásio. Foi acoplado ao forno, com atmosfera inerte (argônio), um detector de gases

capacitado para a identificação dos seguintes gases, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e acetileno. No tratamento térmico as amostras foram aquecidas por 10 minutos a 80°C e por 5 minutos a 150°C. Nesse processo não foi detectado qualquer emissão de CO<sub>2</sub>.

O processo de aplicação também foi modificado. A deposição se deu em múltiplas camadas a fim de melhorar a adesão da membrana formadora da nova arquitetura de superfície dos substratos, possibilitando o surgimento de diferentes propriedades superficiais às amostras de adobe e caulinita.

Os filmes sol-gel à base de titânia que utilizam o isopropóxido de titânio IV como precursor, geralmente são muito sensíveis à umidade do ar e necessitam de uma câmara seca com gás inerte para sua manipulação e síntese. Nesse processo, a síntese e a manipulação da solução se deram em temperatura ambiente. É importante observar que não ocorreu precipitação da solução no contato com a superfície das amostras de adobe e de caulinita.

Na obtenção de funcionalidades simples, unicamente bactericida ou unicamente hidrofóbica, o número de camadas depositadas foram 5. Já para a funcionalidade composta, hidrofóbica – bactericida, foram depositadas 10 camadas, sendo 5 de cada funcionalidade.

A seguir são apresentados gráficos de DRX (Figuras 8.27 a 8.30) e FTIR (Figuras 8.31 a 8.33) do adobe sem recobrimento e das amostras de adobe recobertas na fase de otimização das membranas. Os resultados de DRX foram obtidos em equipamento Philips, modelo PW-1710, com radiação Cu-K $\alpha$ , 40 mA, 40 kV, velocidade do goniômetro de 0,040° 2 $\theta$  por passo e tempo de aquisição de 1 segundo por passo.

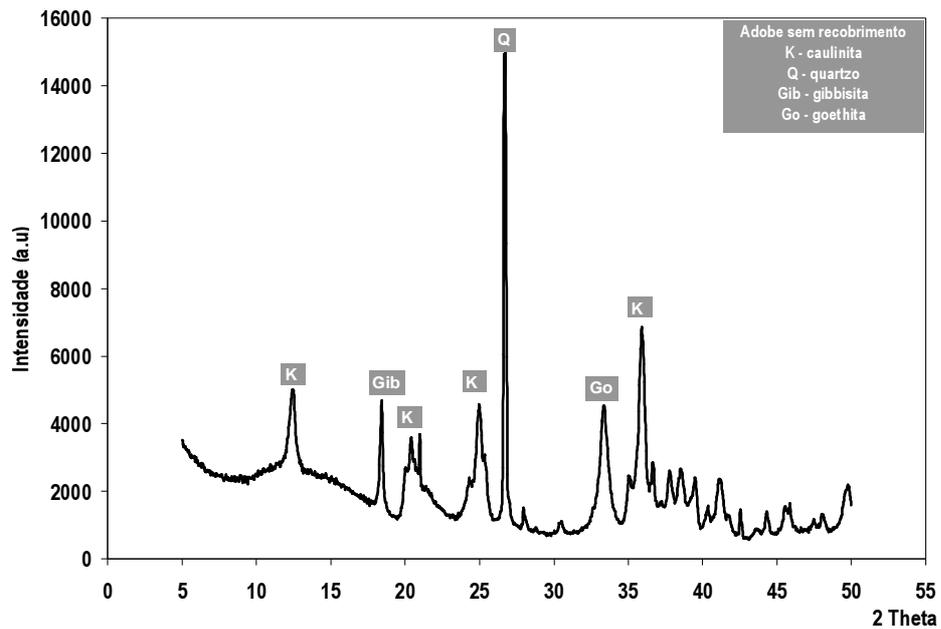


Figura 8.27 – Difratoograma de raios X da amostra de adobe natural, sem aplicação de filme sol-gel.

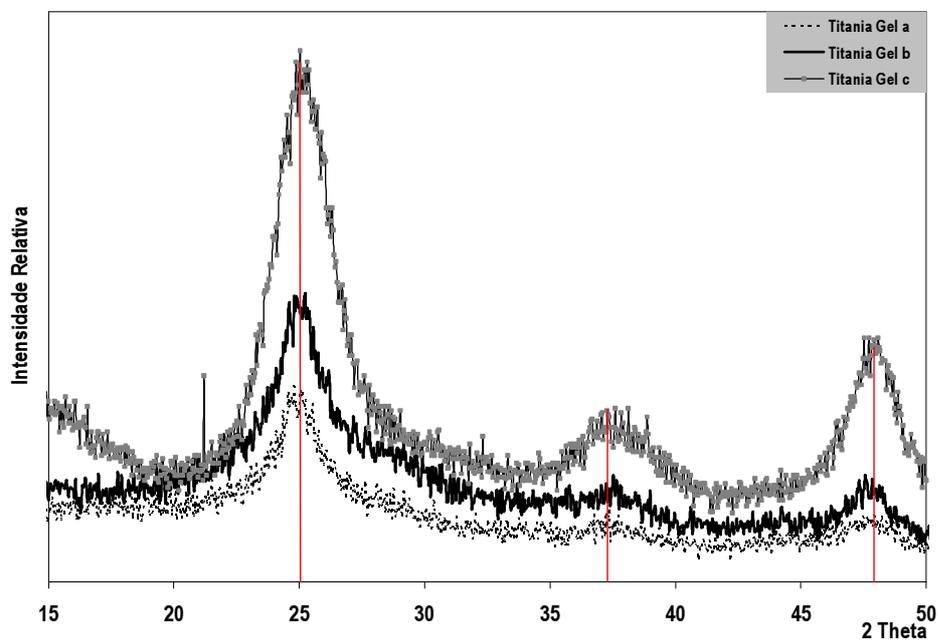


Figura 8.28 – Difratoogramas de raios X comparativos de três rotas do recobrimento sol-gel à base de titânia.

Os resultados de difração de raios X (presença dos picos em 25°, 37° e 48°) apresentados na Figura 8.28 estão em concordância com a literatura (ZHANG, 2005; TAKENAKA e KOZUKA, 2001). Onde os difratogramas de raios X e os espectros de FTIR sugerem que a sílica não-cristalina se encontra presente como uma fase segregada em uma matriz de titânia na forma de anatásio. Esses resultados sugerem que a fase anatásio foi formada na membrana depositada na superfície das amostras de adobe podendo, portanto, conferir o caráter bactericida a essa membrana e conseqüente alteração da arquitetura de superfície do adobe.

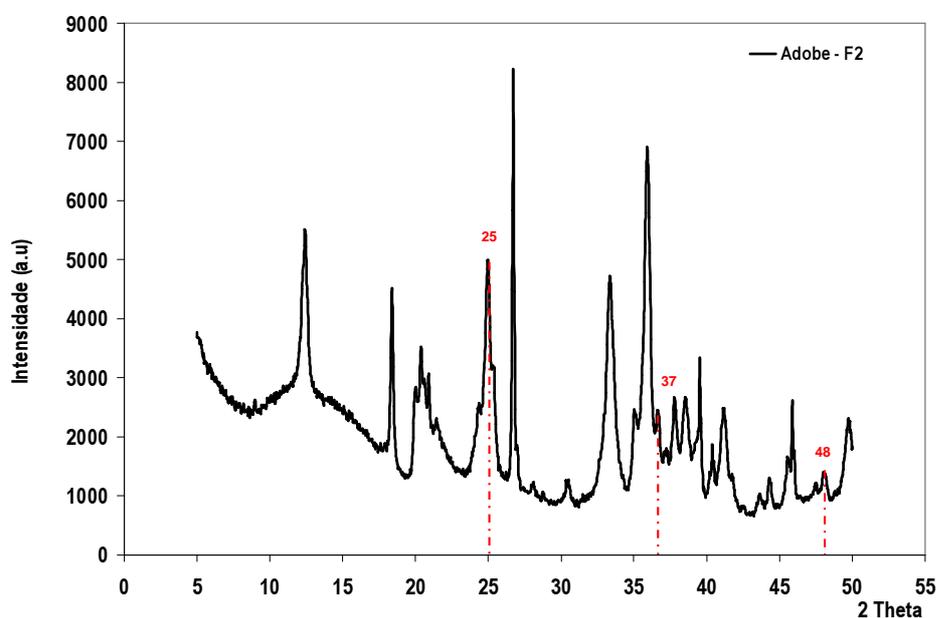


Figura 8.29 – Difratogramas de raios X da amostra de adobe com membrana sol-gel de titânia aplicada à sua superfície.

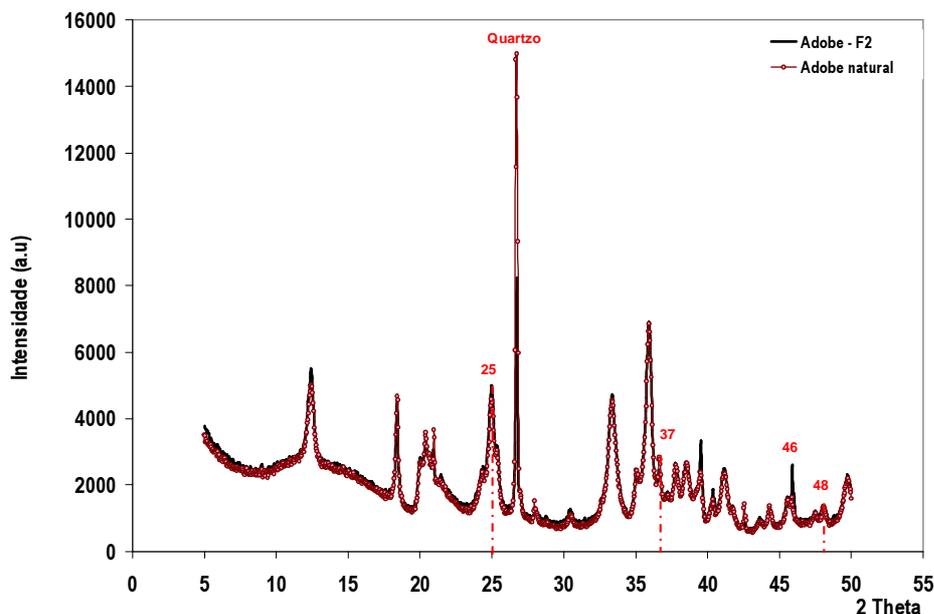


Figura 8.30 – Difratoformas de raios X comparativos das amostra de adobe natural e do adobe com membrana sol-gel de titânia aplicada à sua superfície.

De acordo com a literatura (DAOUD e XIN, 2004) os picos referentes à fase anatásio no espectro de raios X podem ser observados a 25, 37 e 48 graus. A Figura 8.29 representa o espectro do adobe recoberto com o filme sol-gel à base de titânia. Já a Figura 8.30 apresenta um espectro comparativo entre o adobe sem recobrimento e o adobe com a aplicação da membrana sol-gel à base de titânia. A identificação da formação de membranas finas na superfície do adobe por meio da técnica de DRX torna-se uma tarefa bastante difícil. Isto ocorre, por exemplo, devido ao fato do tijolo de adobe possuir um grau de impureza bastante elevado, ou melhor, dizendo por sua complexa constituição química e a presença significativa de matéria orgânica. Outro fator que dificulta muito essa investigação é o fato do  $\text{TiO}_2$  estar presente em sua constituição química original, como pode ser observado pela Tabela 8.2.

As Figuras 8.31, 8.32 e 8.33 apresentam gráficos de FTIR para as amostras de adobe e caulinita. Foram analisadas amostras para os dois substratos com aplicação de membranas de funcionalidades simples e membranas de funcionalidade dupla.

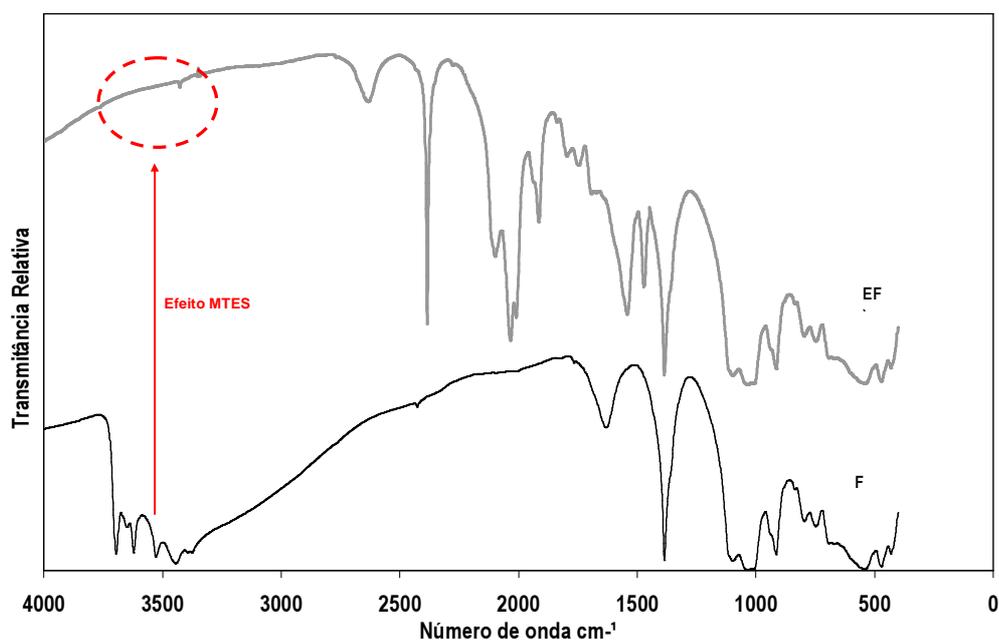


Figura 8.31 – Espectros de FTIR comparativos das amostra de adobe com aplicação da membrana funcional simples, bactericida (F), e amostra de adobe com aplicação da membrana de dupla funcionalidade, hidrofóbica – bactericida (EF).

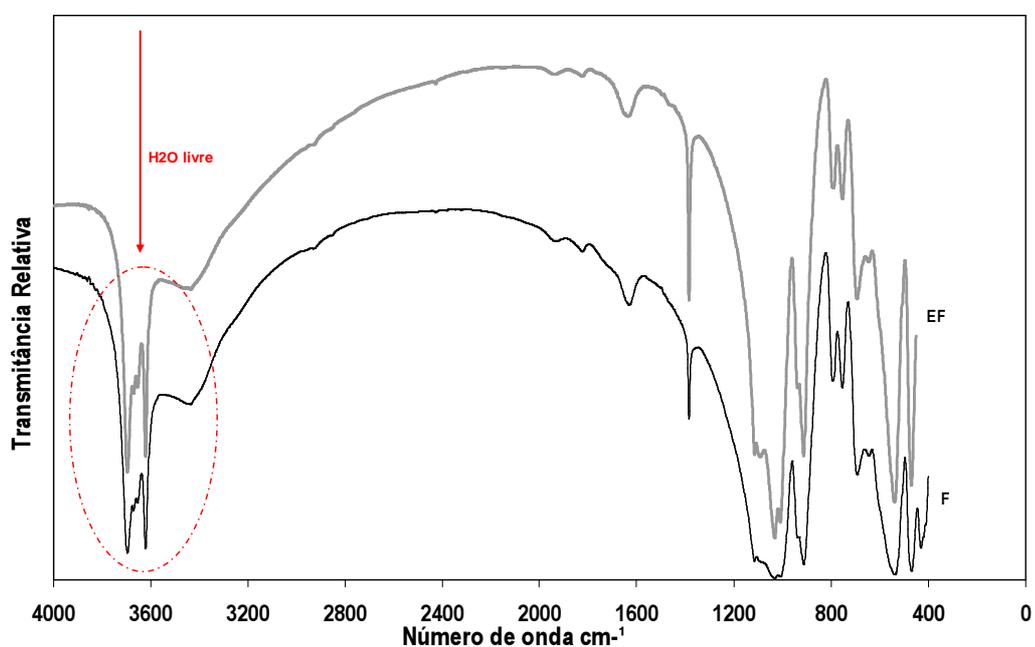


Figura 8.32 – Espectros de FTIR comparativos das amostra de caulinita com aplicação da membrana funcional simples, bactericida (F), e amostra de caulinita com aplicação da membrana bifuncional, hidrofóbica – bactericida (EF).

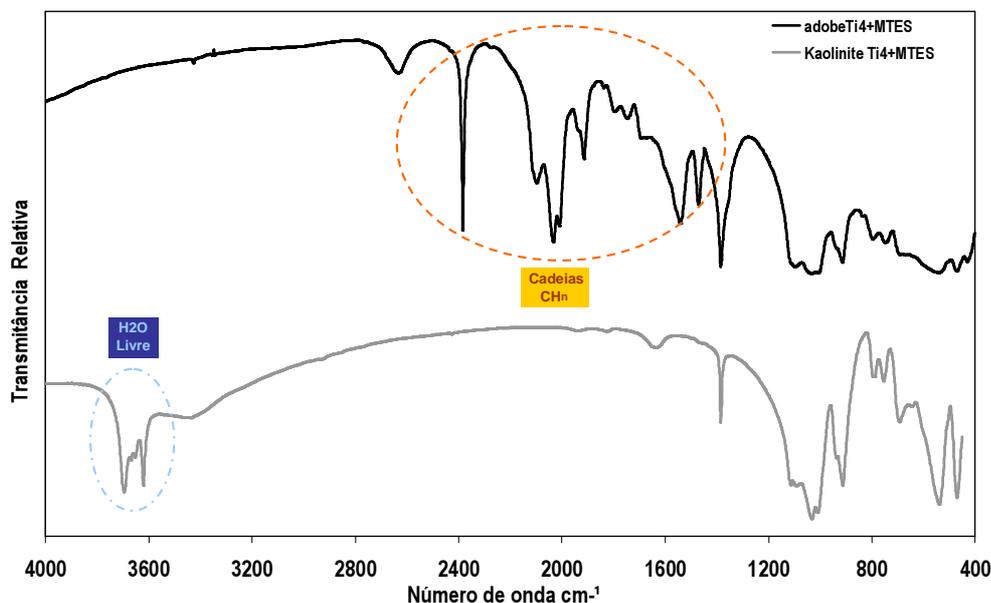


Figura 8.33 – Espectros de FTIR comparativos entre as amostras adobe e de caulinita com aplicação da membrana bifuncional, hidrofóbica – bactericida (EF).

Géis hidrofóbicos sintetizados com TEOS e MTES possuem picos de C-H de estiramento e dobramento em  $2950\text{ cm}^{-1}$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Picos em  $847\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos a ligações Si-C. Os picos referentes aos grupos OH podem ser encontrados a  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Já os picos em  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos de vibração assimétricos e simétricos do  $\text{SiO}_2$  respectivamente (RAO et al., 2003).

Por meio das Figuras 8.31 a 8.33 pode-se observar que a arquitetura de superfície das amostras são diferentes para as vários tipos de recobrimento, bem como, se comportam diferentemente em relação à natureza do substrato (adobe e caulinita). É possível perceber que as amostras de adobe são mais sensíveis à aplicação da membrana sol-gel. Apresentando uma arquitetura de superfície modificada e funcionalizada, como evidenciada pela impressão digital conferida pela alteração de seus grupamentos químicos da superfície.

A Figura 8.31, mostra o mesmo substrato, adobe, com aplicação de dois sistemas distintos. Analisando os espectros da Figura 8.31 para as amostras com aplicação de membrana funcional simples de caráter bactericida (F) e membrana bifuncional de caráter hidrofóbico-bactericida (EF), pode-se perceber que a banda larga na amostra

F em aproximadamente  $1500\text{ cm}^{-1}$  se divide em dois picos na amostra EF, a saber,  $1446\text{ cm}^{-1}$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$ . Na faixa que vai de aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$  até  $2600\text{ cm}^{-1}$  a amostra EF apresenta um sucessão de picos, o que não ocorre para a amostra E. Isso se dá em EF muito provavelmente em função do efeito MTES responsável pela doação de grupos CH.

A amostra EF não apresenta picos na região de água livre. Já para a amostra F há picos ( $3672, 3573, 3481\text{ cm}^{-1}$ ) na região de água livre.

O efeito do precursor MTES, doador de grupamentos  $\text{CH}_3$ , pode ser evidenciado pela ausência de picos na região de característica de  $\text{H}_2\text{O}$  livre para argilas do tipo cauliniticas, região compreendida entre  $3700\text{ cm}^{-1}$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo que essa banda sofreu um deslocamento, quando comparado ao gel puro. Isso se aplica também em relação à presença de picos na região dos compostos orgânicos, compreendida entre  $2700\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

De acordo com a literatura (OLPHEN,1977) o pico que distingue a fase anatásio das outras fases do titânio é o pico em  $811\text{ cm}^{-1}$ . Quando o anatásio é fabricado artificialmente este pico pode ficar mascarado por uma banda larga em  $750\text{ cm}^{-1}$ . Formação de rede a partir ligações de Ti-O-Ti pode ser identificada em  $450\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  (DENG et al., 1998)

Mesmo passando por tratamento térmico de  $160^\circ\text{C}$  por 15 minutos, as amostras de adobe com aplicação da membrana funcional simples de caráter bactericida apresentam picos na região de água livre. Isto sugere que mesmo perdendo água no processo de tratamento térmico, a amostra volta a hidratar. Este fato pode ser mais um indicativo que o filme de titânia tenha se formado, uma vez que o mesmo possui caráter hidrofílico.

A Figura 8.32 apresenta os espectros da caulinita recobertos com a membrana funcional simples, bactericida (F) e a membrana bifuncional de caráter hidrofóbico-bactericida (EF). A diferença entre os espectros é praticamente inexistente. Há apenas uma intensificação dos picos presentes, sugerindo que as amostras de caulinita possuem uma superfície menos reativa quando comparada com as amostras de adobe. A região de água livre está presente nas duas amostras de caulinita.

### 8.7. Sistema de Membranas Multicamadas

Nesta fase ocorreu uma otimização dos principais sistemas desenvolvidos nas etapas anteriores.. A saber, a membrana sol-gel incorporada à superfície do adobe com propriedades bactericidas e de hidrofobia. Foram depositadas múltiplas camadas das membranas sol-gel nos substratos de adobe e caulinita fato esse identificado pela adição do expoente 2 à nomenclatura previamente adotada.

O monitoramento das mudanças interfaciais de caráter químico e físico se deu através dos ensaios descritos a seguir:

- SIMS
- Zygo
- BET
- MEV
- FIB
- MET

A variação da porosidade das amostras de adobe com a aplicação de diferentes membranas sol-gel à superfície do substrato adobe foi avaliada por meio da técnica de adsorção de nitrogênio. Esse método possui uma faixa de erro associada de aproximadamente 5%. Alterações na arquitetura de superfície das amostras de adobe podem ser observadas pelas isotermas de adsorção – dessorção de  $N_2$  (Figuras 8.34 a 8.39), dados de área superficial específica, volume específico de poros e tamanho médio de poros, bem como curvas de distribuição de tamanho de poros por área e por volume (Figuras 8.40 a 8.45).

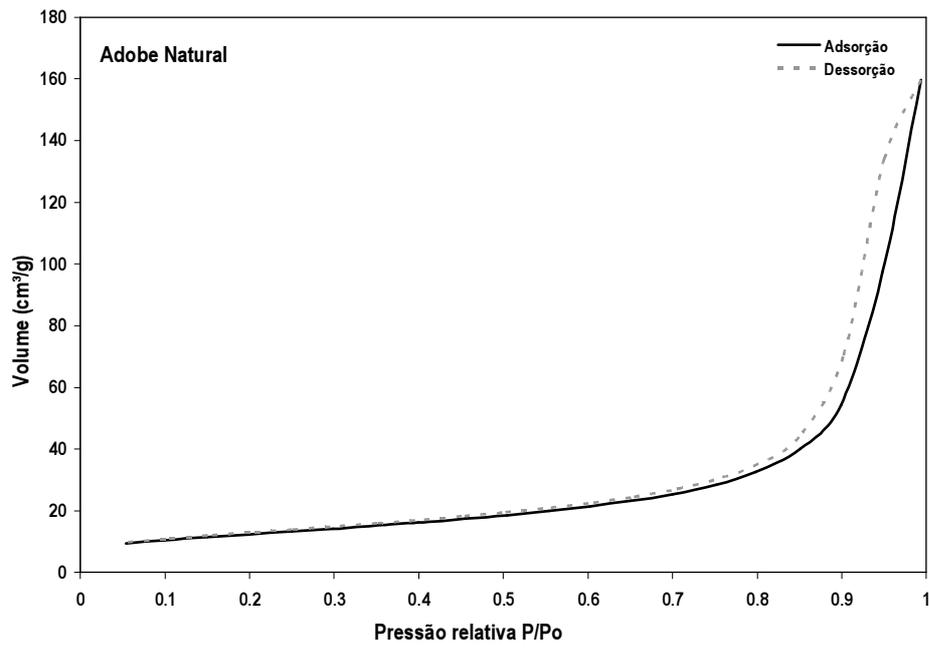
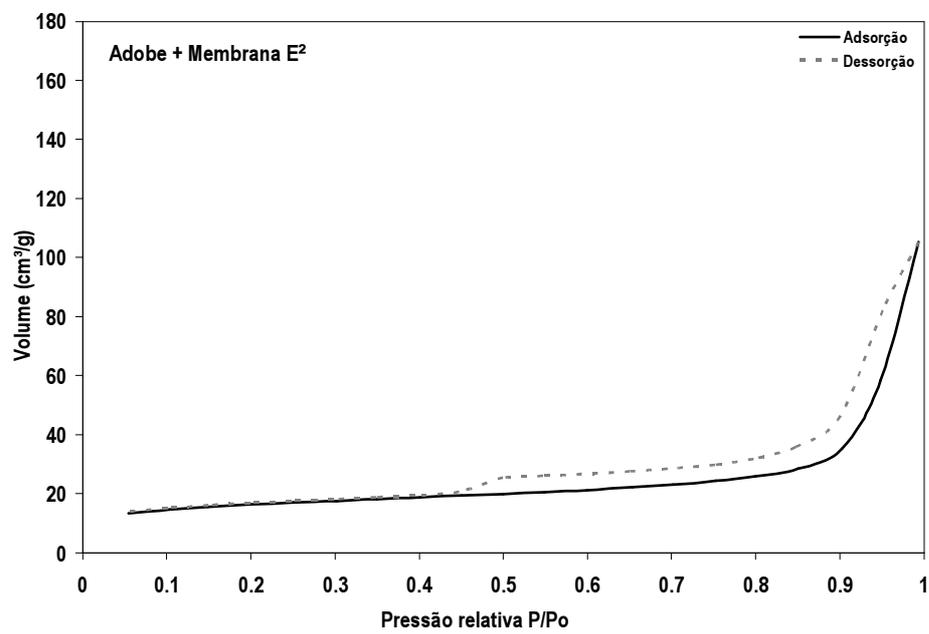


Figura 8.34 – Isoterma do adobe natural.

Figura 8.35 – Isoterma do adobe com aplicação da membrana sol-gel E<sup>2</sup>.

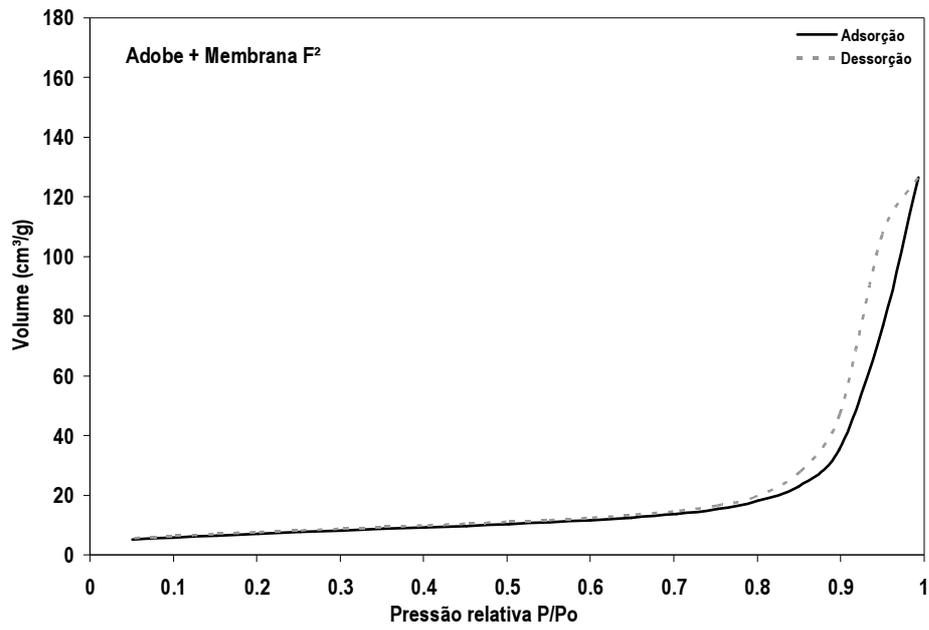


Figura 8.36 – Isotherma do adobe com aplicação da membrana sol-gel F<sup>2</sup>.

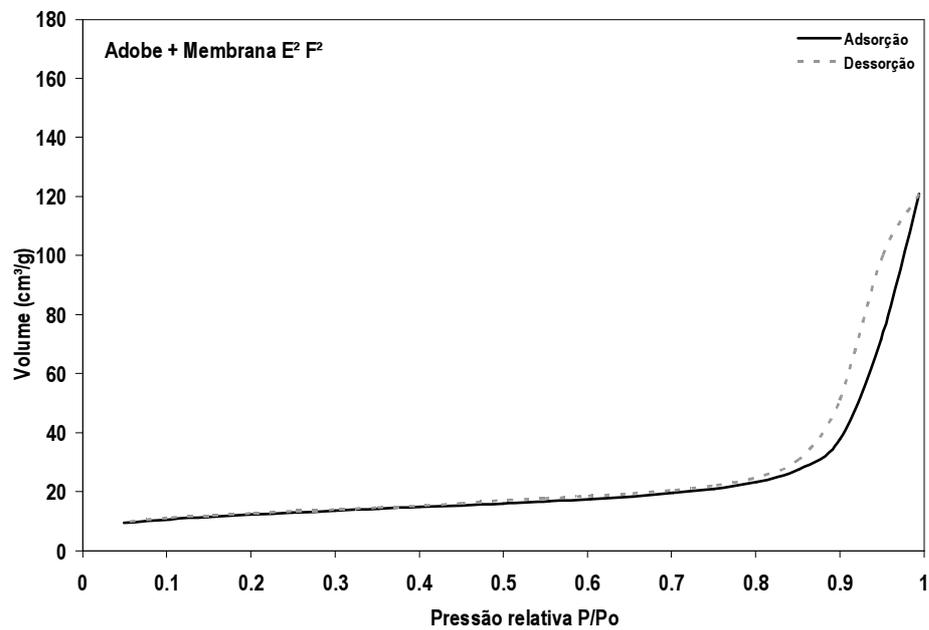


Figura 8.37 – Isotherma do adobe com aplicação da membrana sol-gel E<sup>2</sup> F<sup>2</sup>.

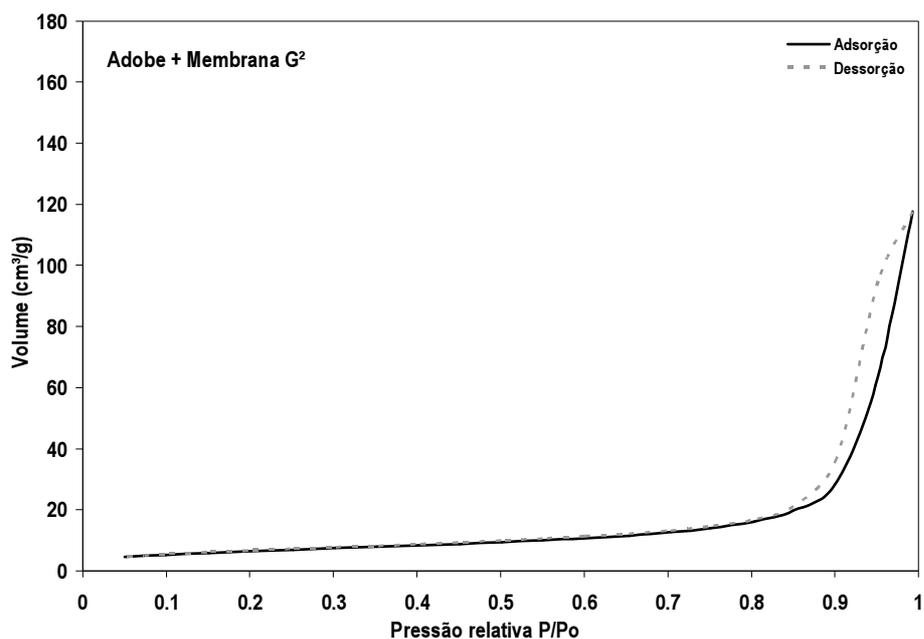


Figura 8.38 – Isotherma do adobe com aplicação da membrana sol-gel G<sup>2</sup>.

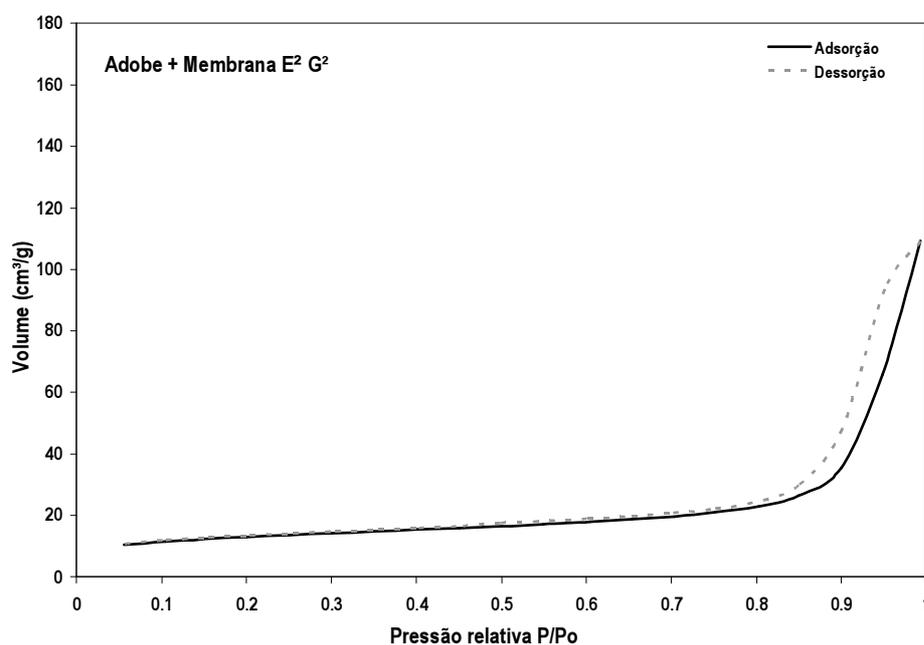


Figura 8.39 – Isotherma do adobe com aplicação da membrana sol-gel E<sup>2</sup> G<sup>2</sup>.

De acordo com as curvas de isothermas (Figuras 8.36 a 8.39) não é possível perceber grandes diferenças entre as amostras de adobe modificadas pelas membranas sol-gel multicamadas, a não ser pela amostra de adobe com arquitetura superficial,

modificada pela membrana E<sup>2</sup> que apresenta o menor volume de nitrogênio adsorvido (aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>/g), quando comparada com as demais amostras, principalmente com o adobe natural (aproximadamente 160 cm<sup>3</sup>/g).

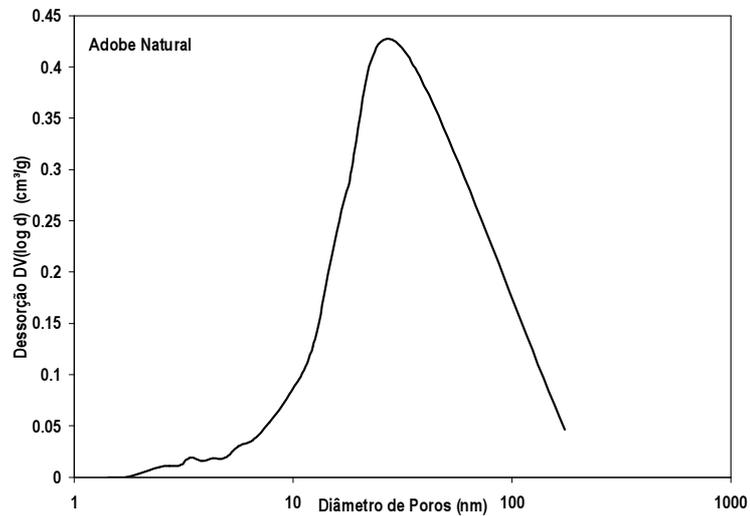


Figura 8.40 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe natural.

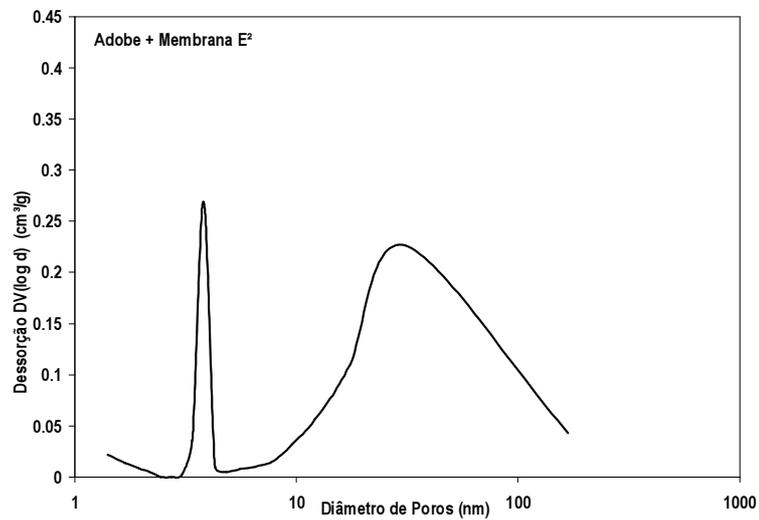


Figura 8.41 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe modificado com a aplicação da membrana E<sup>2</sup>.

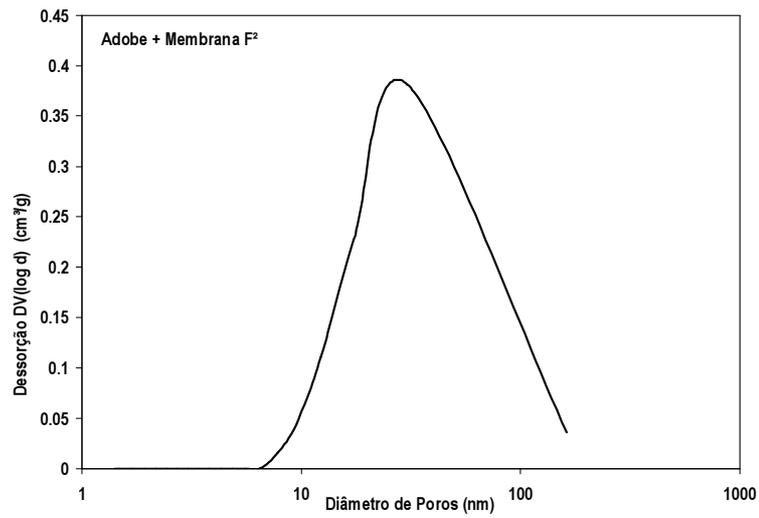


Figura 8.42 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe modificado com a aplicação da membrana F<sup>2</sup>.

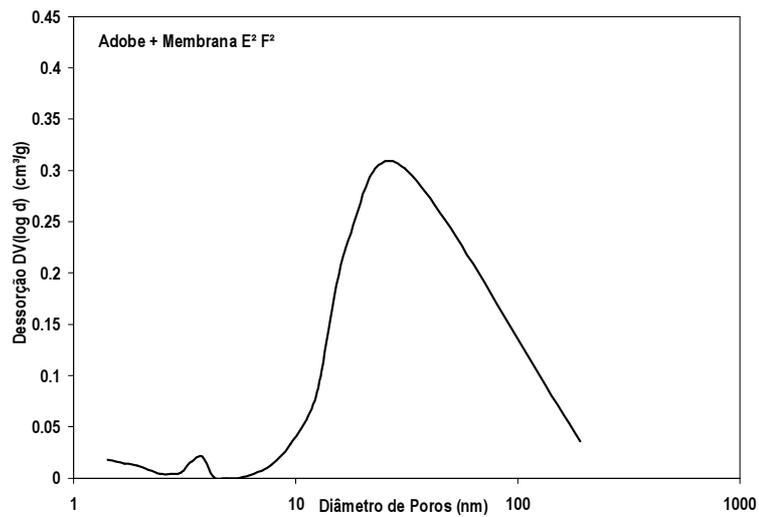


Figura 8.43 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe modificado com a aplicação da membrana E<sup>2</sup> F<sup>2</sup>.

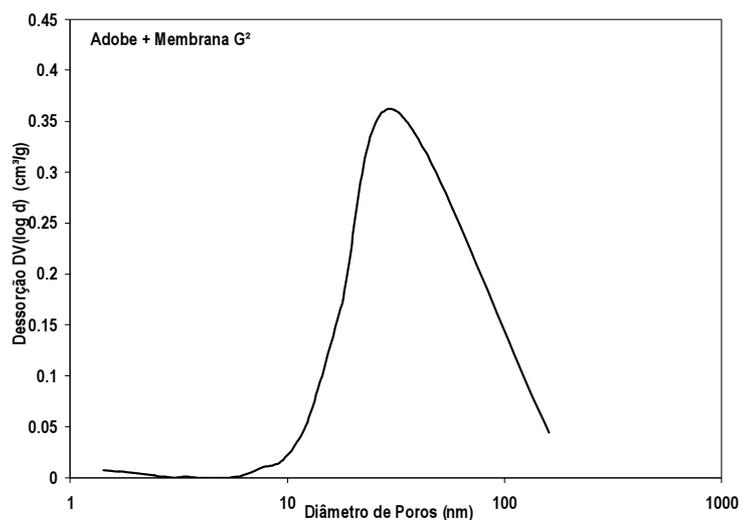


Figura 8.44 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe modificado com a aplicação da membrana  $G^2$ .

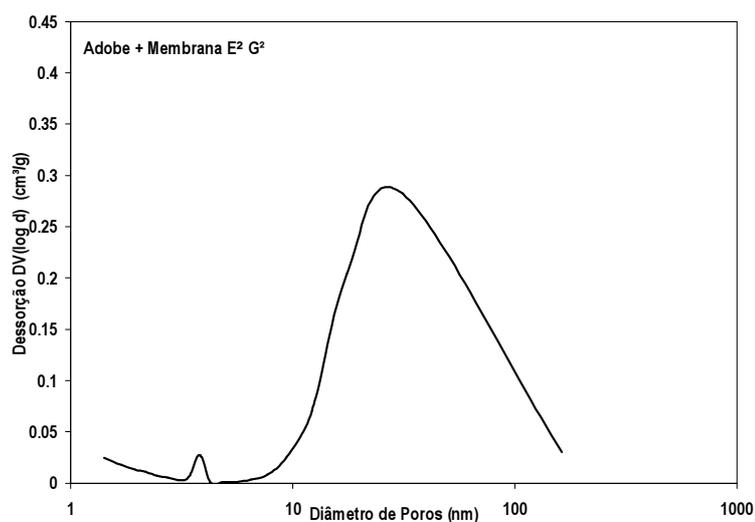


Figura 8.45 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe modificado com a aplicação da membrana  $E^2G^2$ .

Distribuições de tamanho de poros por volume do adobe, também mostram que para as amostras de adobe de arquitetura superficial modificadas, que continham a membrana  $E^2$ ,  $E^2F^2$ ,  $E^2G^2$  apresentaram poros na faixa de 5 nm. Na amostra de adobe com aplicação da membrana monofuncional  $E^2$  o volume dessorvido para poros de 5 nm chegou a  $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Figura 8.41).

A Tabela 8.10 apresenta os resultados de área superficial específica ( $S_p$ ), volume específico de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_p$ ) para as amostras de adobe natural e modificadas pelas membranas  $E^2$ ,  $F^2$ ,  $E^2F^2$ ,  $G^2$ ,  $E^2G^2$ .

Tabela 8.10 – Análise de estrutura de poros das amostras de adobe modificadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel.

Adsorção de Nitrogênio - Método BET						
Sistema	Precusores	Camadas	$S_p$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)	Propriedades
Adobe natural	ausente	0	44,15	0,24	22,39	hidrofílico
Adobe - $E^2$	TEOS & MTES	5	52,63	0,16	12,38	a prova d'água
Adobe - $F^2$	Ti4	5	25,9	0,20	30,21	bactericida
Adobe - $E^2F^2$	TEOS & MTES + Ti4	10	41,19	0,18	18,15	a prova d'água & bactericida
Adobe - $G^2$	Ti4 & DCCA	5	23,21	0,18	31,34	bactericida
Adobe - $E^2G^2$	TEOS & MTES + Ti4 & DCCA	10	42,89	0,17	15,77	a prova d'água & bactericida

O sistema identificado como adobe -  $E^2$  apresentou a maior área superficial específica. Já os sistemas Adobe -  $E^2F^2$  e Adobe -  $E^2G^2$  apresentam resultados muito próximos ao adobe natural.

Por meio do interferômetro de luz branca, Zygo®, foi possível fazer um mapeamento da superfície das amostras de adobe natural e funcionalizadas pelas membranas sol-gel multicamadas,  $E^2$ ,  $E^2F^2$  e  $E^2G^2$ . A lente utilizada foi de 50x de aumento, uma resolução de câmera de 640 x 480 e foi construída uma imagem por meio da modalidade operacional *Advanced Texture*, usando o método *stitch* ou “colcha de retalhos” 8 x 8, ou seja, 64 imagens totalizando aproximadamente 1  $\mu\text{m}^2$  para que os resultados produzidos fossem representativos das amostras.

De acordo com a literatura (PERSSON et al., 2005), a rugosidade da superfície possui uma influência enorme em muitos fenômenos físicos, tais como contato mecânico, ação selante, adesão e fricção. Uma das modernas aplicações da rugosidade de superfície é a formação de recobrimentos hidrofóbicos através da criação de um tipo apropriado de rugosidade de superfície. Na natureza muitas superfícies de plantas são altamente hidrofóbicas como o resultado de uma formação de tipos de rugosidade de superfícies especiais. A rugosidade da superfície permite que o ar seja aprisionado entre o líquido e o substrato, enquanto o líquido permanece suspenso nas pontas das “asperezas”. Já que a área real do contato líquido-substrato é altamente reduzida, o ângulo de contato da gota de um líquido é determinado quase que somente pela tensão superficial do líquido, levando a um ângulo de contato bem grande (> 90 graus).

As imagens a seguir (Figuras 8.46 a 8.57) apresentam a rugosidade da superfície dessas amostras, o mapa de intensidade e a rugosidade de superfície com vista de topo e em perspectiva. A Tabela 8.11 apresenta os dados de área superficial do adobe natural e das amostras funcionalizadas pelas membranas sol-gel multicamadas,  $E^2$ ,  $E^2F^2$  e  $E^2G^2$ , obtidas por meio do microscópio Zygo®.

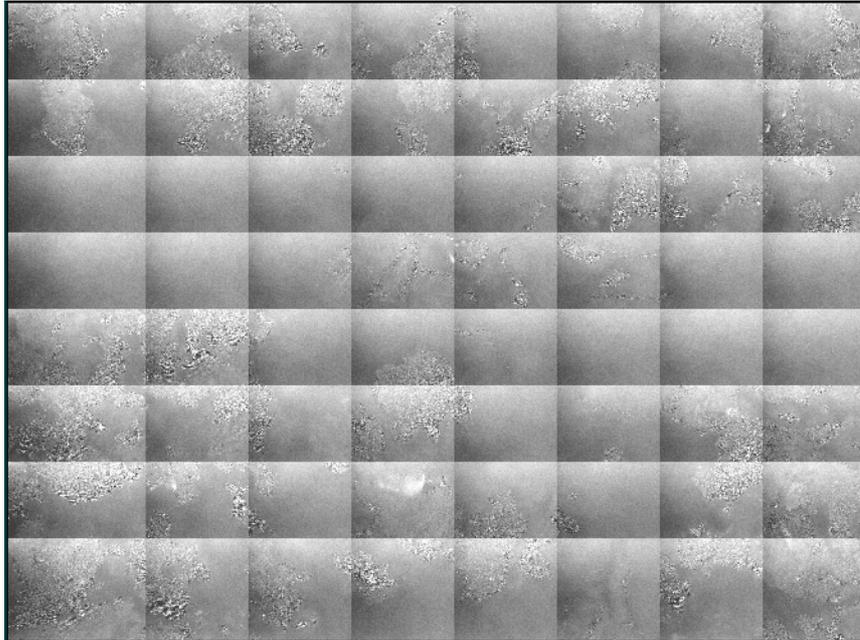


Figura 8.46 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe natural.

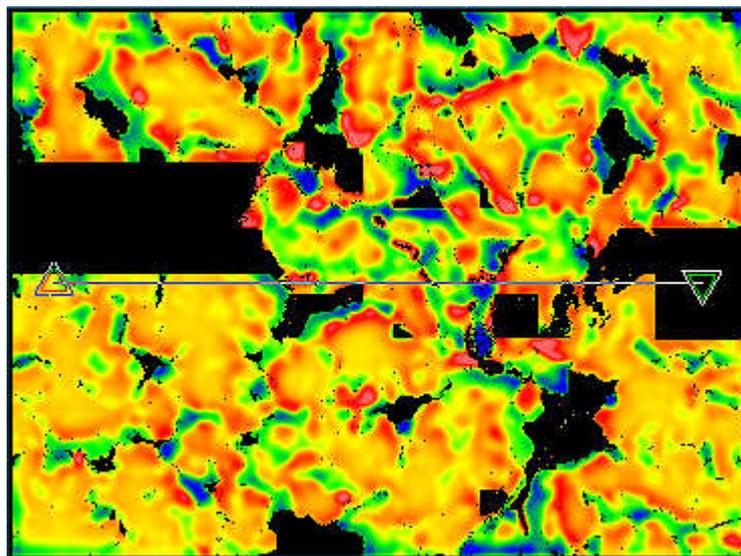


Figura 8.47 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície , vista de topo, da amostra de adobe natural.

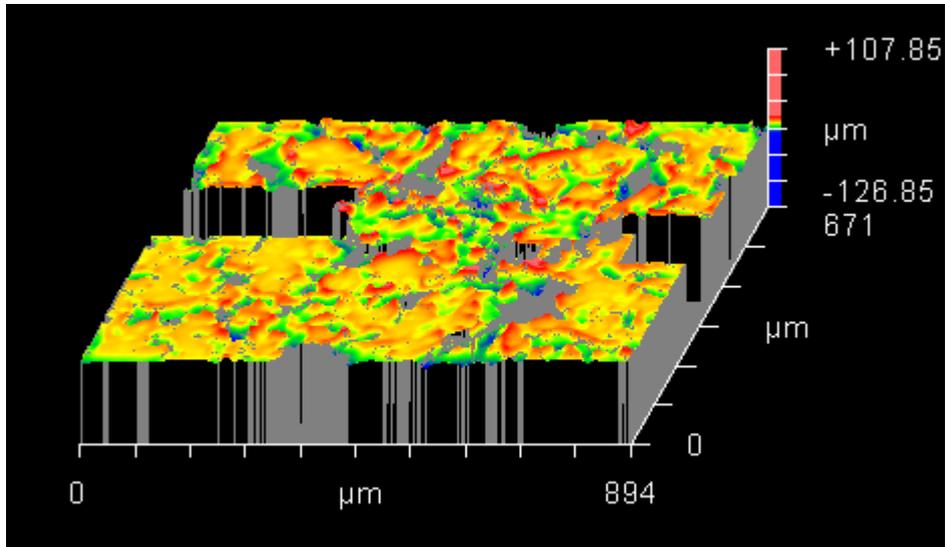


Figura 8.48 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe natural.

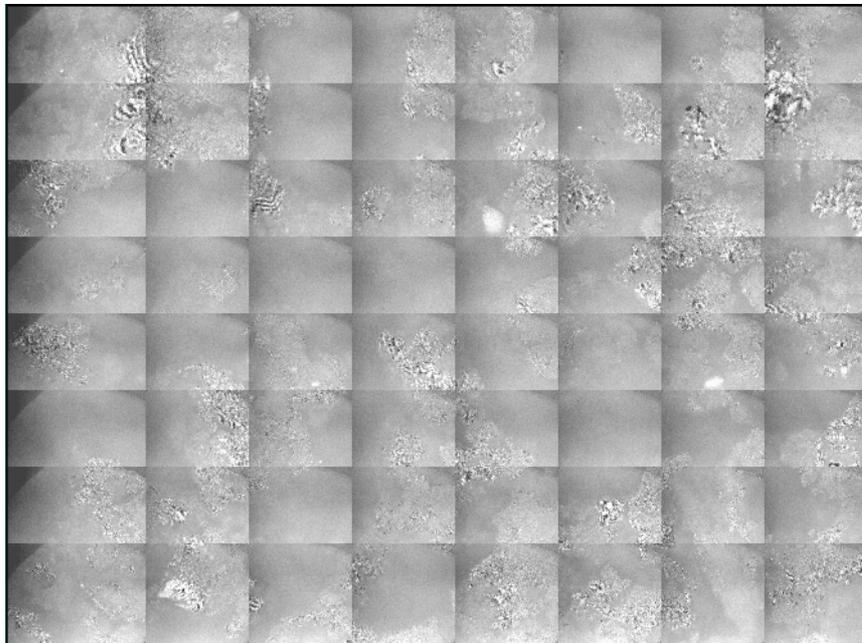


Figura 8.49 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E<sup>2</sup>.

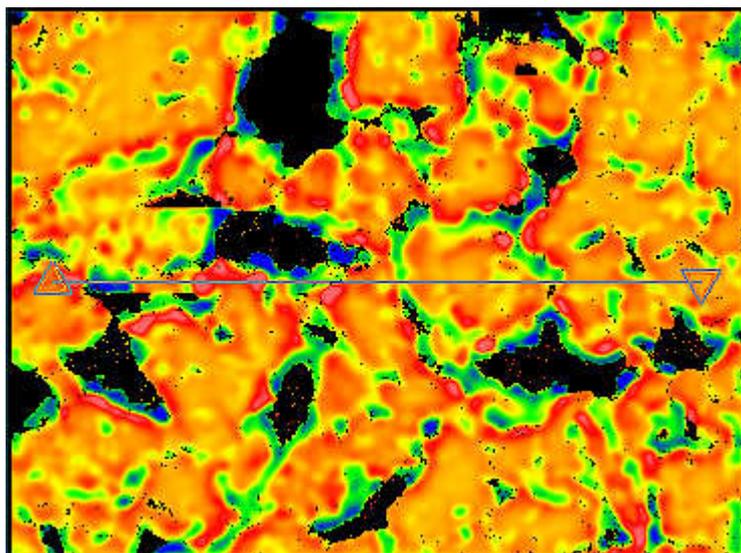


Figura 8.50 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície , vista de topo, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E<sup>2</sup>.

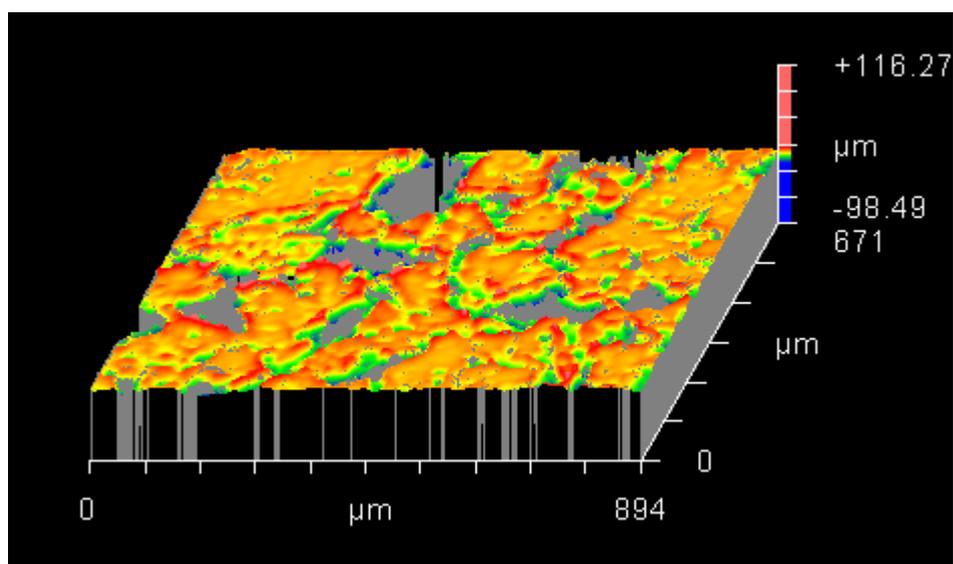


Figura 8.51 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E<sup>2</sup>.

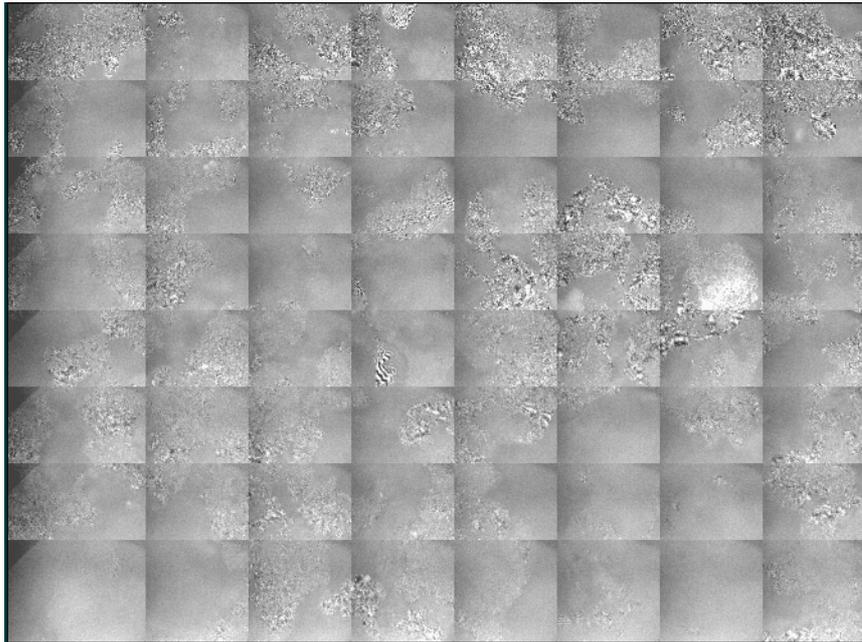


Figura 8.52 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional  $E^2F^2$ .

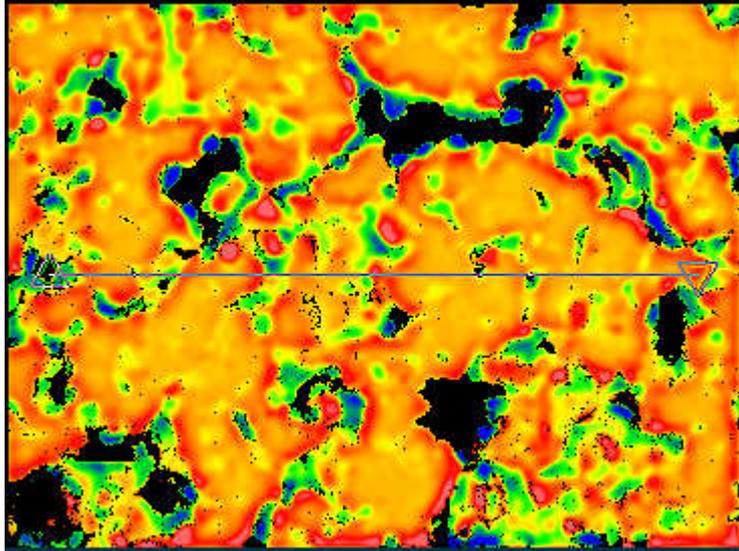


Figura 8.53 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista de topo, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional  $E^2F^2$ .

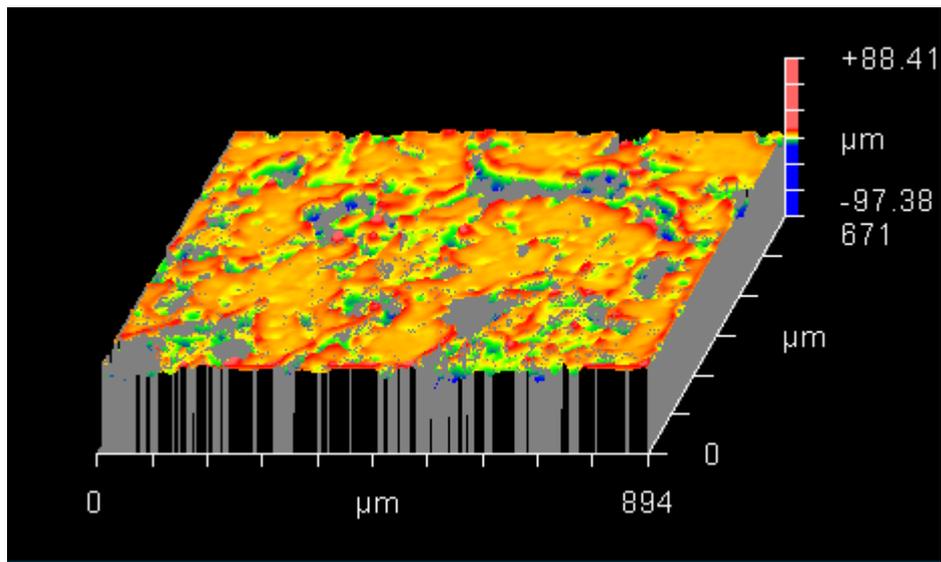


Figura 8.54 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional  $E^2F^2$ .

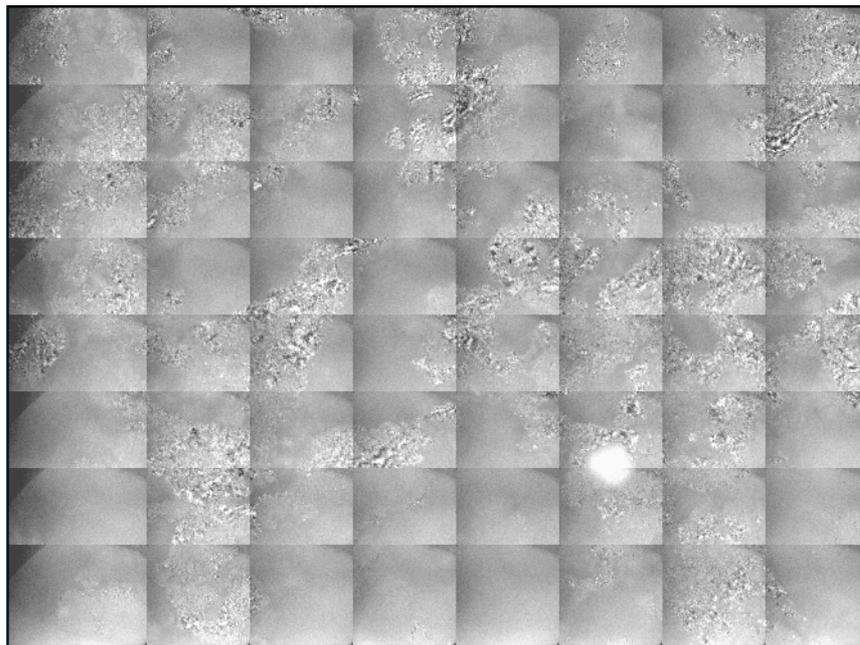


Figura 8.55 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional  $E^2G^2$ .

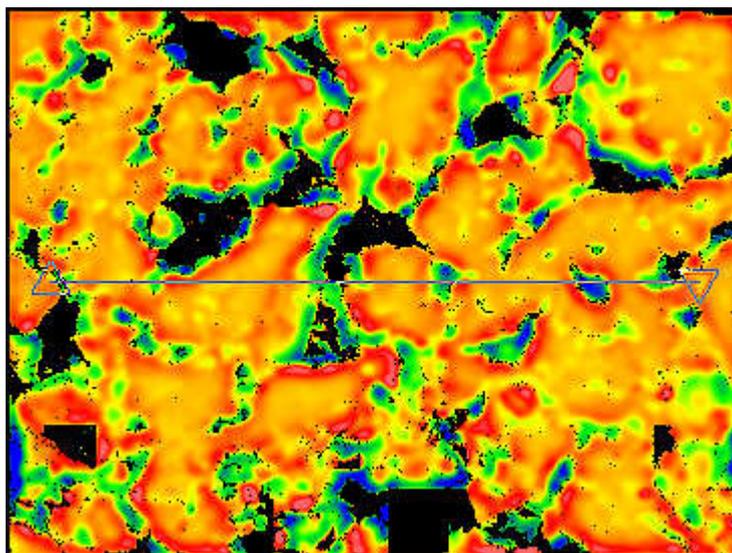


Figura 8.56 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista de topo, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

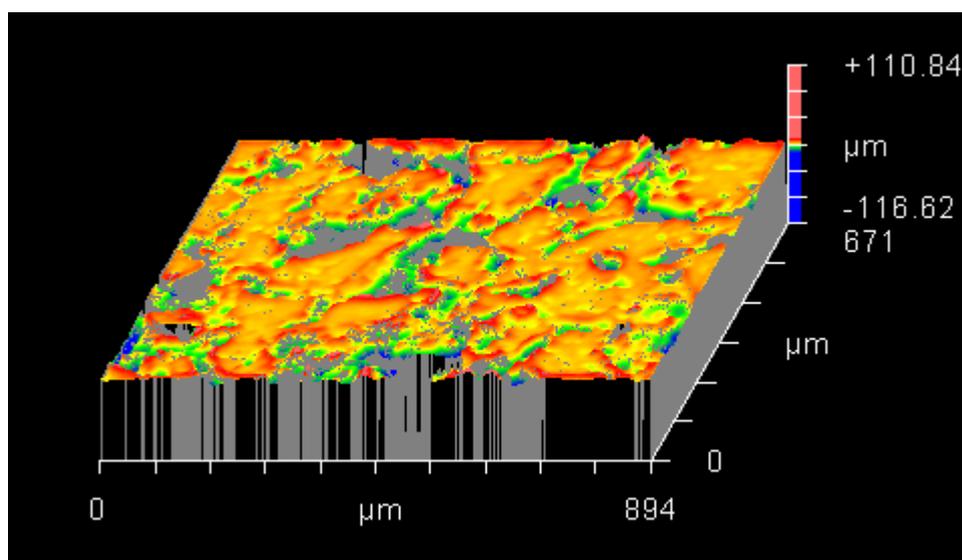


Figura 8.57 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

Analisando as Figuras (8.46 a 8.57) os resultados de Zygo® sugerem que todas as amostras são bastante porosas e pode-se perceber também a presença de áreas escuras. Essas áreas são trechos em que o equipamento Zygo® não conseguiu efetuar as medidas. Isso se dá em função da alta rugosidade de superfície das amostras.

Tabela 8.11 – Análise da rugosidade superficial por meio dos dados de área superficial (Zygo®) das amostras de adobe natural e funcionalizadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel E<sup>2</sup>, E<sup>2</sup>F<sup>2</sup> e E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

<b>Amostras</b>	<b>Fator de rugosidade</b>	<b>Área superficial (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Área (mm<sup>2</sup>)</b>
<b>Adobe natural</b>	<b>5,89</b>	<b>3,38</b>	<b>0,48</b>
<b>Adobe E<sup>2</sup></b>	<b>6,12</b>	<b>3,77</b>	<b>0,53</b>
<b>Adobe E<sup>2</sup>F<sup>2</sup></b>	<b>5,40</b>	<b>3,45</b>	<b>0,54</b>
<b>Adobe E<sup>2</sup>G<sup>2</sup></b>	<b>6,65</b>	<b>4,06</b>	<b>0,53</b>

A Tabela 8.11 apresentou dados do Interferômetro Zygo de área superficial geométrica, área superficial (mm<sup>2</sup>) e área projetada (mm<sup>2</sup>).

O fator de rugosidade apresentado na Tabela 8.11 corresponde à área superficial geométrica como definida por METROPRO, 2006:

$$\text{Fator de rugosidade} = (\text{área superficial} / \text{área}) - 1 \quad (\text{Eq. 18})$$

Assim os dados de área superficial geométrica refletem a rugosidade da superfície de um determinado material. Quando se compara o adobe natural com as demais amostras de adobe funcionalizadas com as membranas nota-se que os resultados de área superficial geométrica são bastante próximos. Essas membranas parecem, portanto não interferir na rugosidade de superfície das amostras de adobe em questão. Embora se perceba uma certa tendência de suavização das superfícies das amostras.

Ensaio de MiniSIMS foram realizados para o gel da membrana monofuncional bactericida ,G<sup>2</sup> (Figura 8.58). A comparação entre os espectros mostra uma diferença nítida entre os espectros das amostras de adobe e caulinita sem recobrimento quando comparados com o espectro da membrana sol-gel monofuncional bactericida (G<sup>2</sup>). O espectro da membrana G<sup>2</sup> detectou picos de Ti<sup>+</sup> (massa 48) e TiO<sup>+</sup> (massa 64) o que é, portanto, um forte indício da formação da fase anatásio nessa membrana.

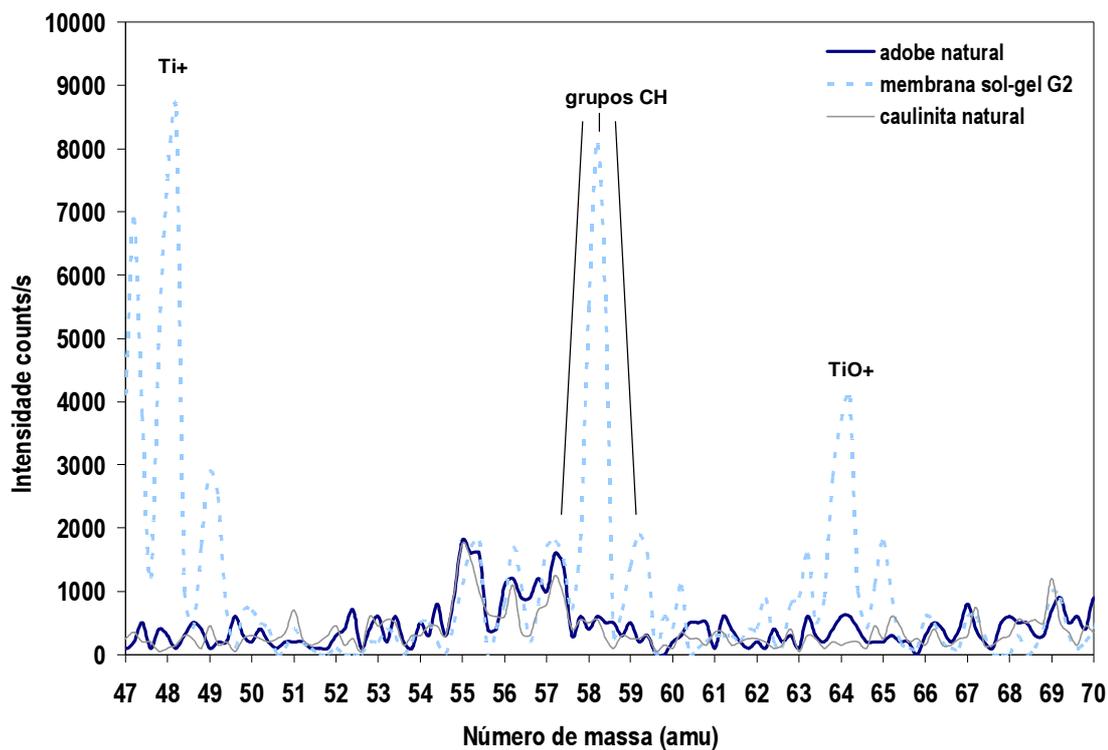


Figura 8.58 – Espectros de massa (SIMS) comparativos entre as amostras adobe e de caulinita naturais e do gel da membrana monofuncional bactericida ( $G^2$ ).

As imagens a seguir (Figuras 8.59 a 8.68) foram realizadas em equipamento Gemini 1525 FEGSEM. As amostras foram recobertas com ouro por 3 minutos a uma corrente de 30 kV. Essas imagens mostram aspectos das superfícies do adobe natural (sem aplicação de membranas funcionais) e do sistema formado pelo adobe e pela membrana monofuncional de propriedades bactericidas ( $G^2$ ).

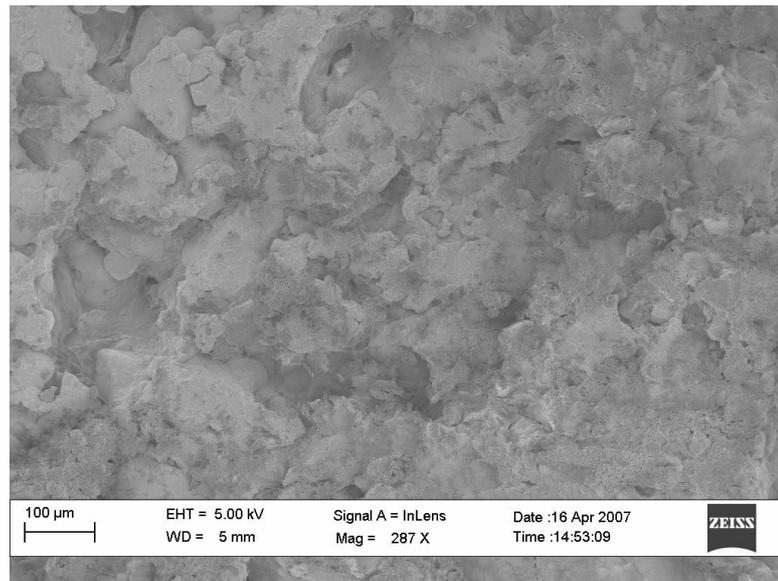


Figura 8.59 – Fotomicrografia (MEV) da superfície do adobe natural.

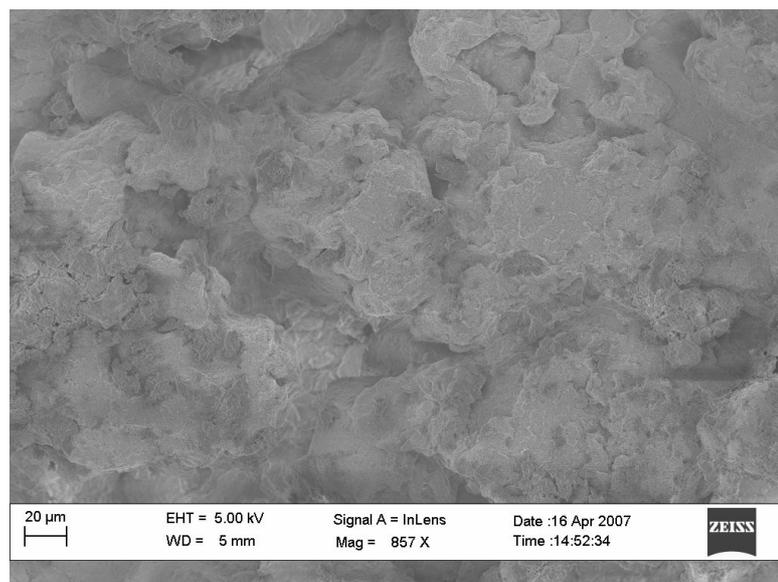


Figura 8.60 – Fotomicrografia (MEV) da superfície do adobe natural.

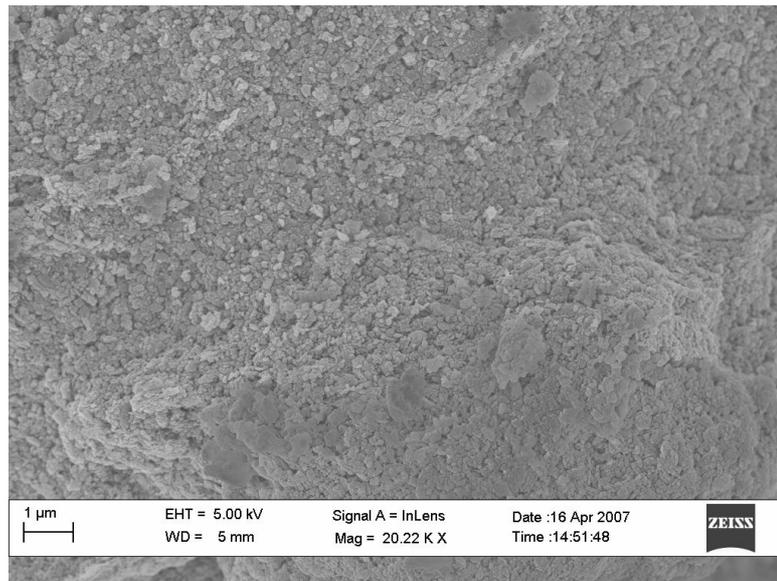


Figura 8.61 – Fotomicrografia (MEV) da superfície do adobe natural.

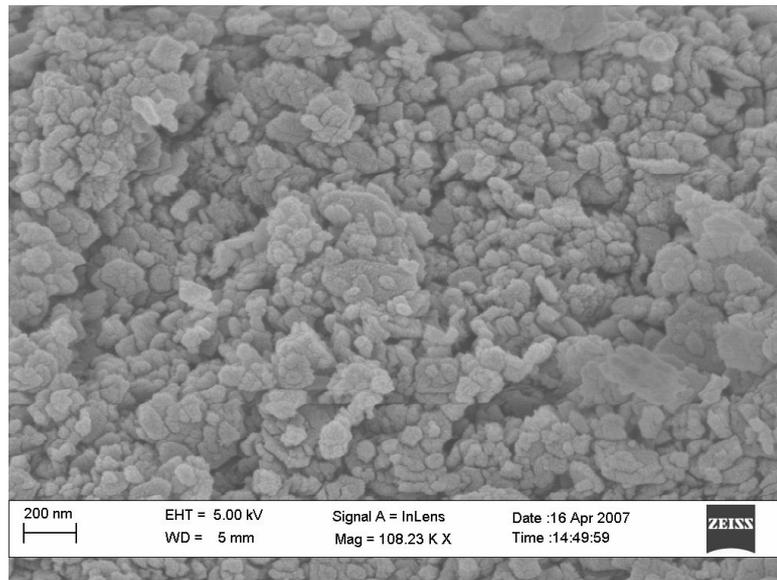


Figura 8.62 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura do adobe natural.

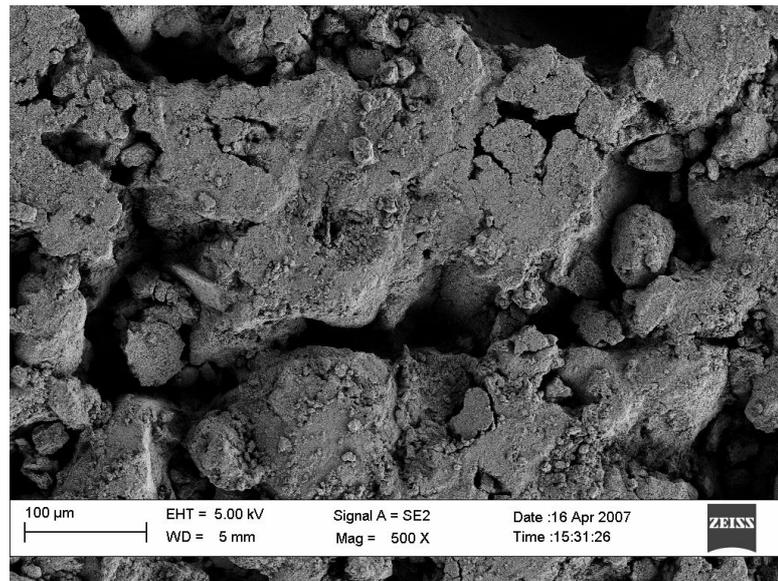


Figura 8.63 – Fotomicrografia (MEV) da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membranas monofuncionais G<sup>2</sup>.

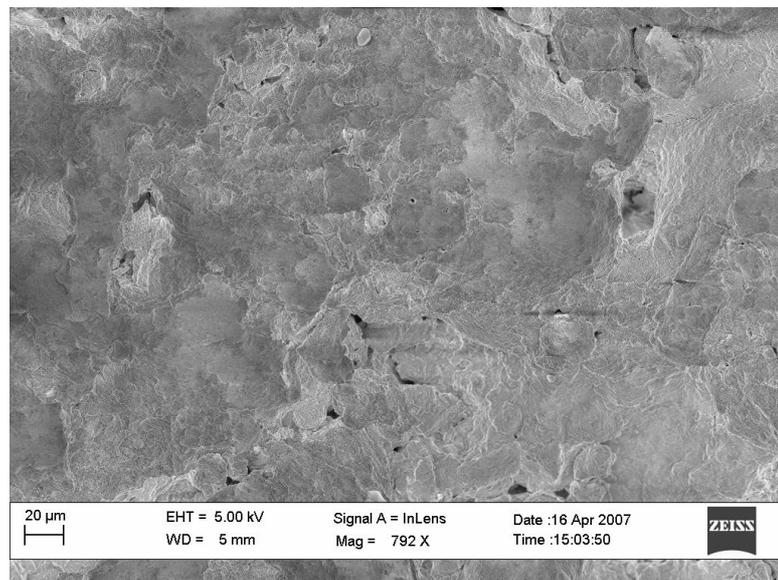


Figura 8.64 – Fotomicrografia (MEV) da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membranas monofuncionais G<sup>2</sup>.

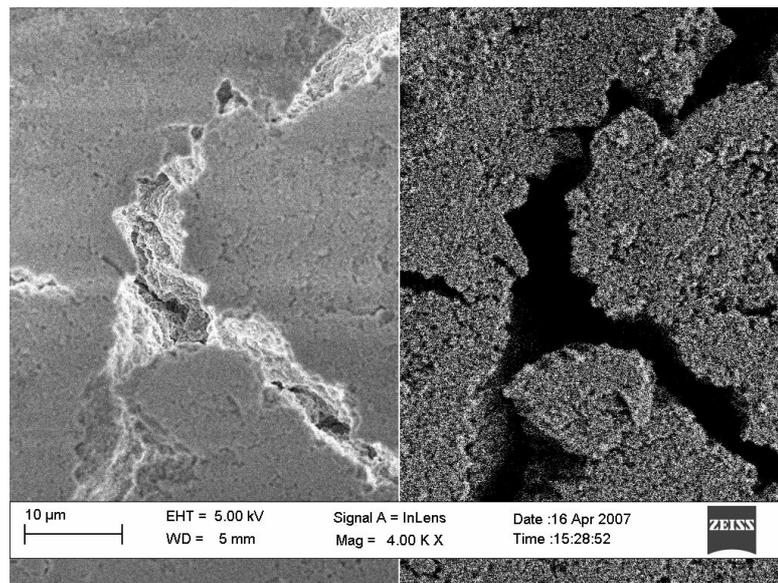


Figura 8.65 – Fotomicrografia (MEV) da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membranas monofuncionais  $G^2$ .

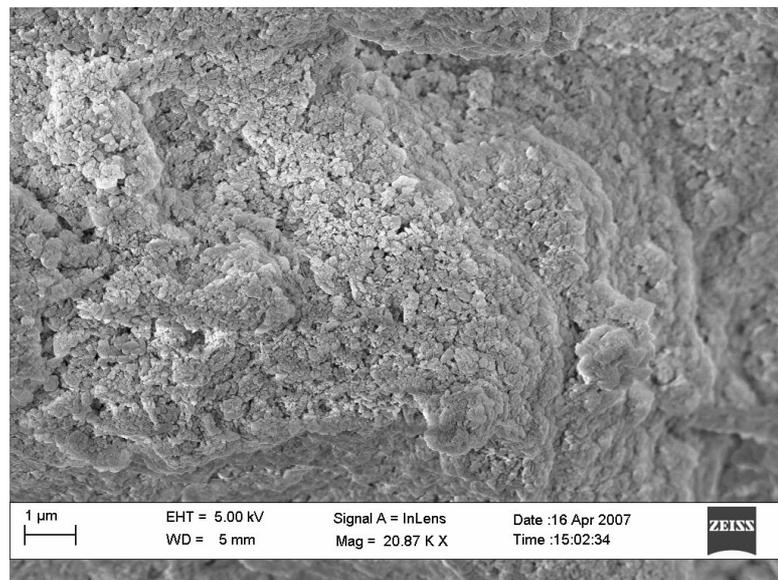


Figura 8.66 Fotomicrografia (MEV) da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membranas monofuncionais  $G^2$ .

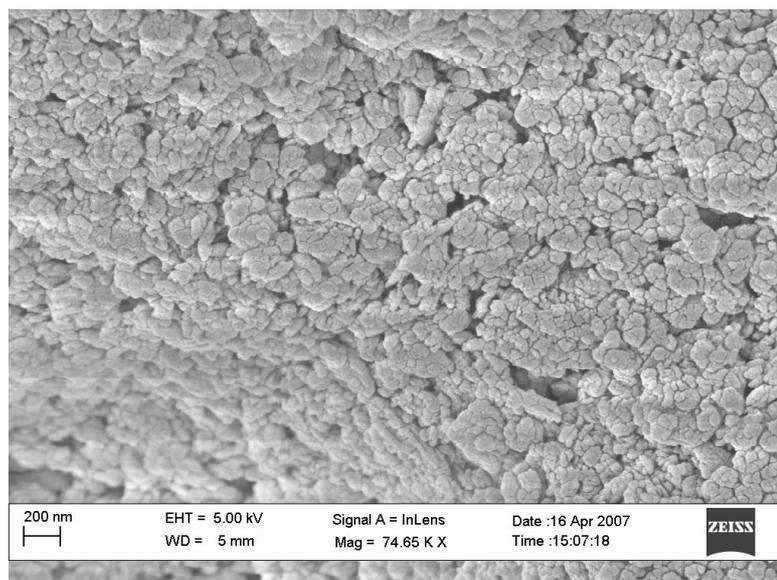


Figura 8.67 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membranas monofuncionais G<sup>2</sup>.

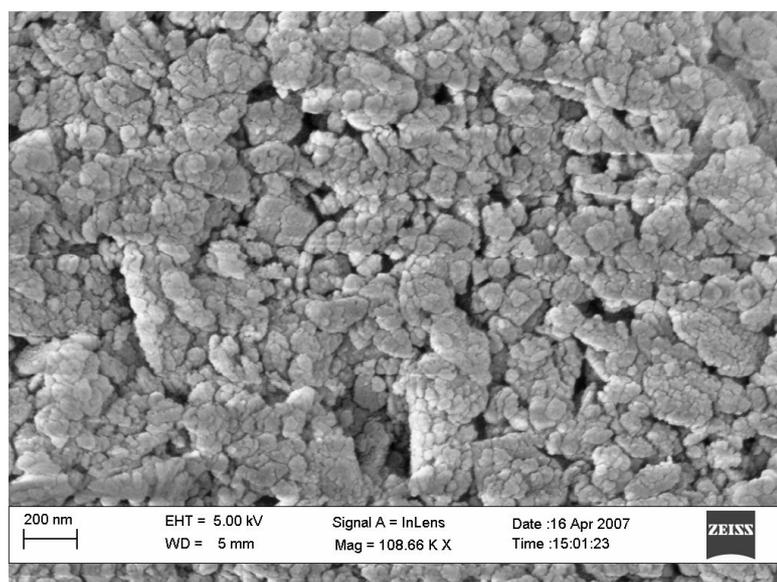


Figura 8. 68 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membranas monofuncionais G<sup>2</sup>.

As imagens a seguir (Figuras 8.69 a 8.79) foram realizadas no equipamento JEOL JSM 5610 LV (0.5-35 kV). As amostras foram recobertas com ouro por 3 minutos a uma corrente de 30 kV. Essas imagens mostram aspectos típicos das superfícies do

sistema bifuncional com propriedades bactericidas e de hidrofobia ( $E^2G^2$ ) para as amostras de adobe e de caulinita.

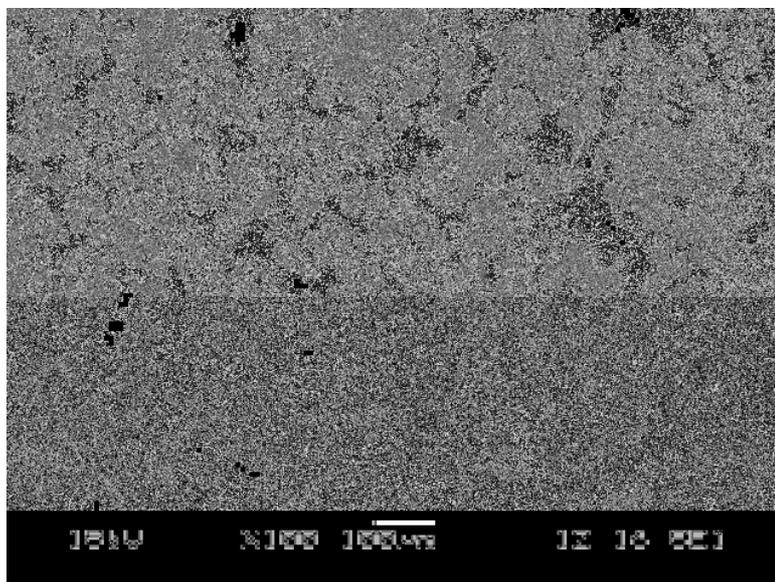


Figura 8.69– Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$ .

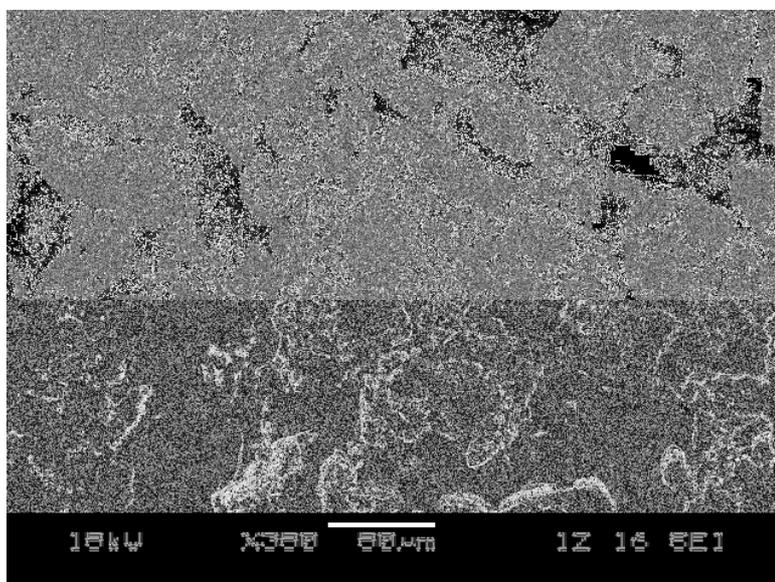


Figura 8.70 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$ .

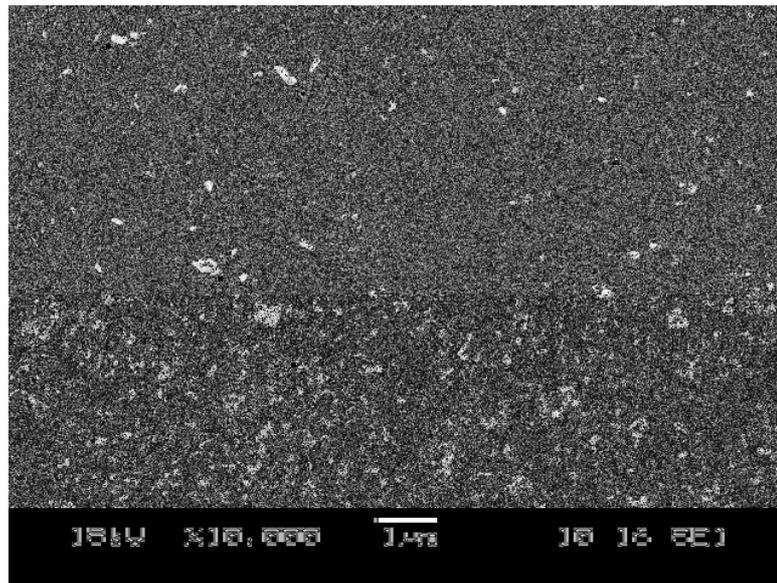


Figura 8.71 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membrana bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

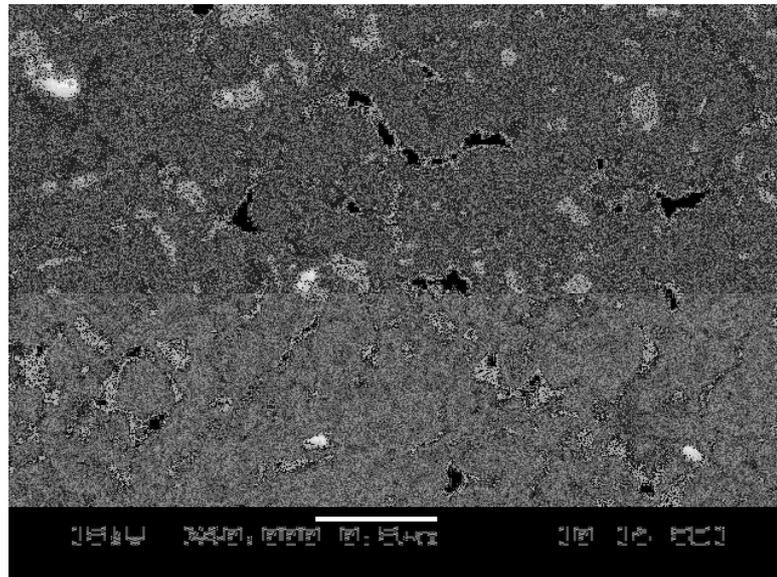


Figura 8.72 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de adobe recoberta com o sistema de membrana bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

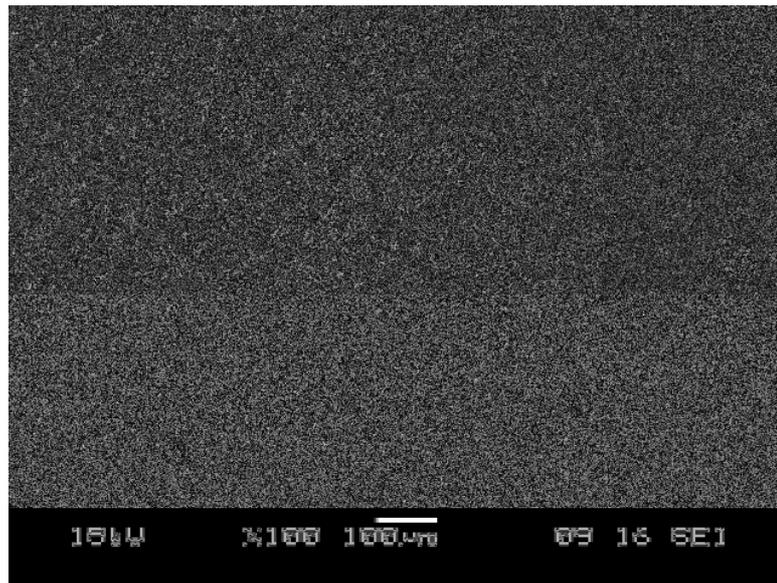


Figura 8.73 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

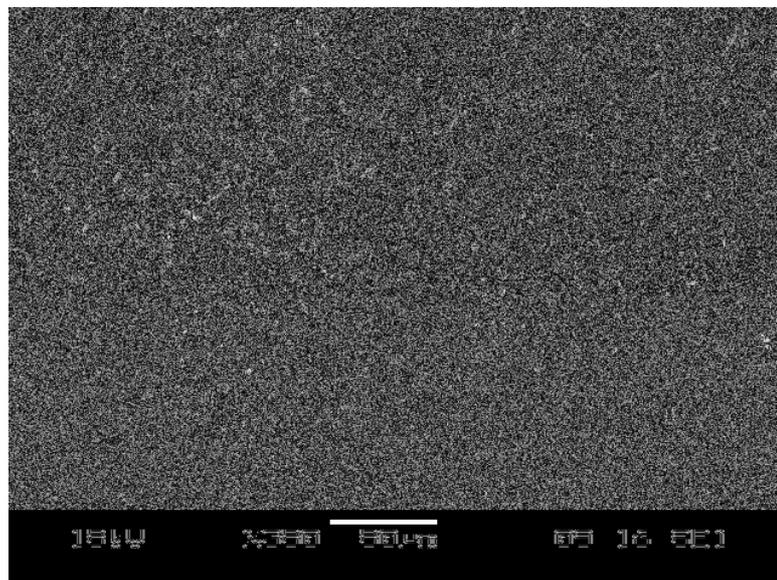


Figura 8.74 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

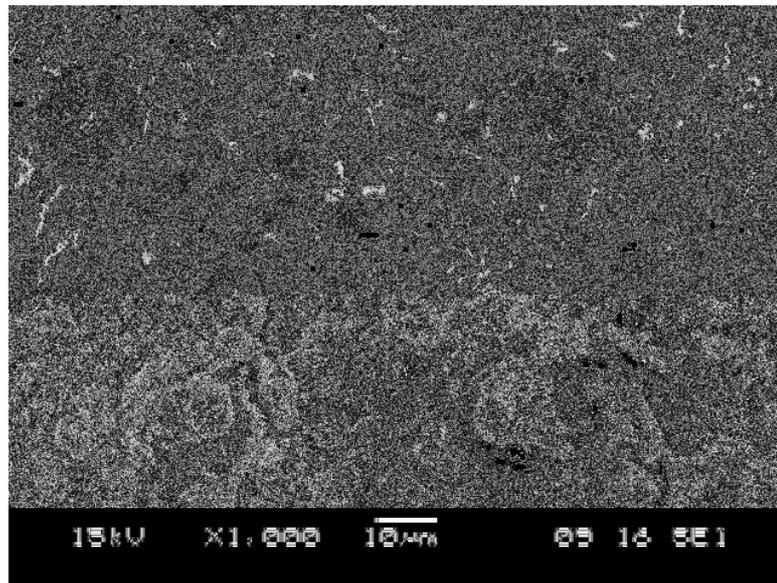


Figura 8.75 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

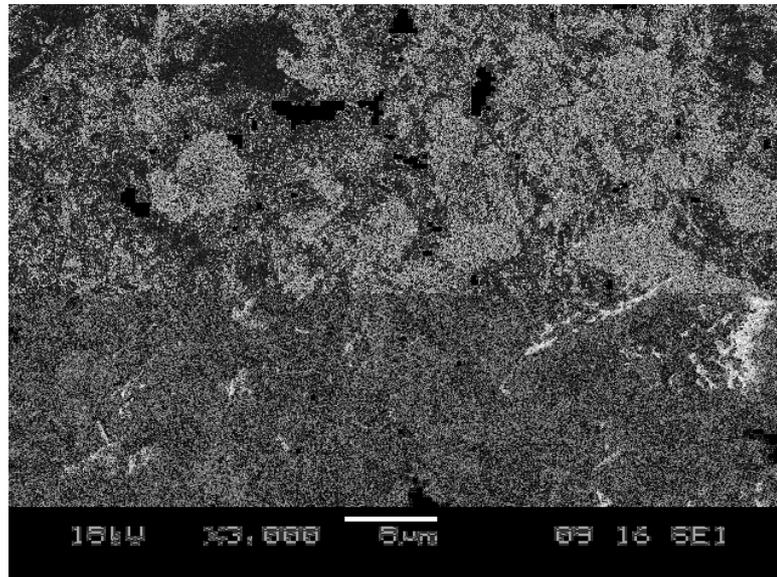


Figura 8.76 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

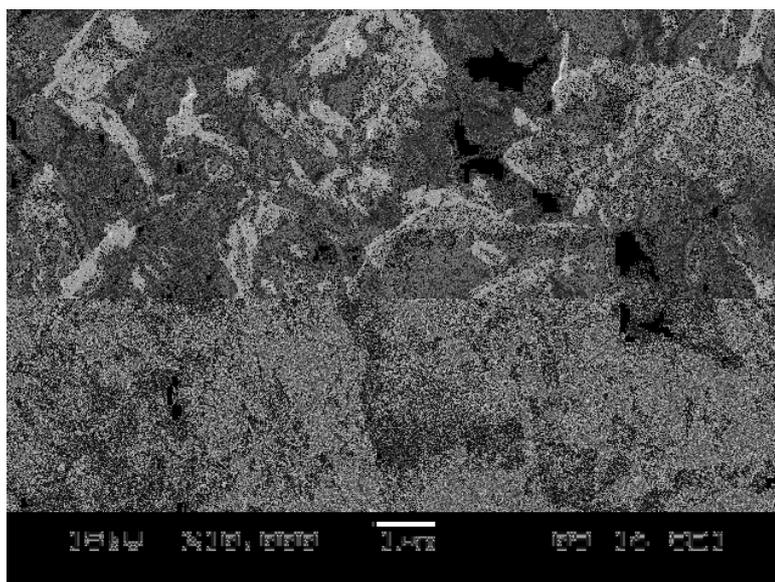


Figura 8.77 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

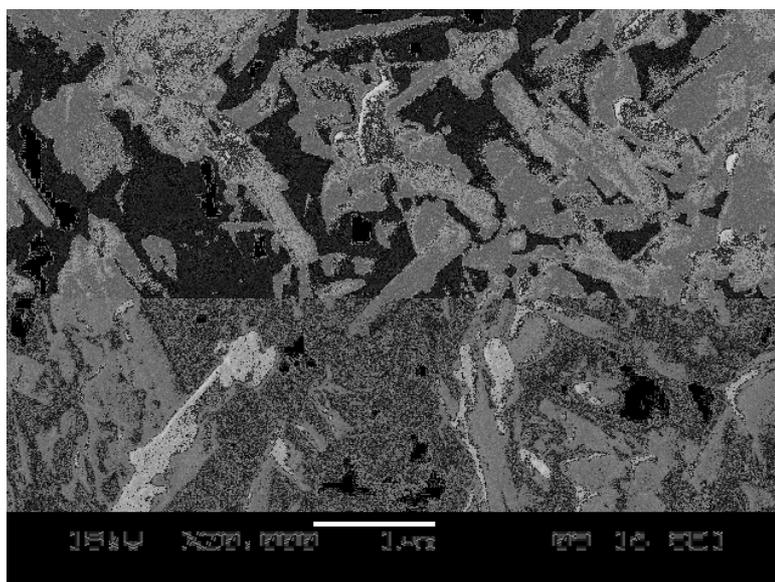


Figura 8.78 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

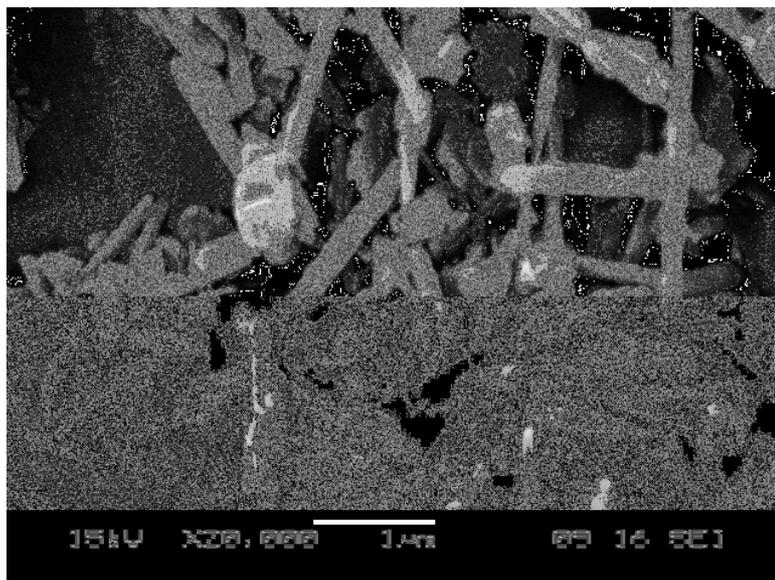


Figura 8.79 – Fotomicrografia (MEV) da microestrutura da superfície da amostra de caulinita recoberta com o sistema de membrana bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura foram feitas para os substratos recobertos com filmes sol-gel e para substratos em seu estado natural. Como era de se esperar essa técnica não nos permitiu detectar mudanças interfaciais expressivas nas superfícies das amostras de adobe e de caulinita. Isso se deve ao fato do feixe de elétrons penetrar cerca de 3 micrometros na amostra em análise. Em se tratando de filmes finos, 3  $\mu\text{m}$  já pode ser considerado parte do volume do material. Os filmes depositados nos substratos e desenvolvidos neste trabalho se enquadram na categoria de filmes finos (em escala nanométrica), tanto é que estão sendo denominados de membranas neste trabalho.

Entenda-se por propriedade de hidrofobia aqui desenvolvida como uma membrana porosa plenamente incorporada à superfície do substrato, onde a água é capaz de penetrar no substrato (adobe), porém sem destruir a estrutura física da amostra e da membrana, conforme comprovado nos ensaios de lixiviação.

Na tentativa de mostrar evidências da presença das membranas aplicadas nas amostras, realizou-se uma série de ensaios utilizando o equipamento FIB200-SIMS *workstation*. As imagens foram obtidas através do microscópio FIB por meio de feixes de íons. Também foram obtidas imagens de elétrons secundários utilizando-se o mesmo equipamento FIB. Passaram por essas análises as amostras de caulinita e

adobe sem recobrimento e as amostras de caulinita e adobe modificadas pelo sistema de membranas bifuncionais  $E^2G^2$  (Figuras 8.80 a 8.93). De posse desses resultados foi possível fazer uma comparação entre as amostras sem recobrimento e com substratos nos quais a arquitetura superficial foi modificada com o sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$ .

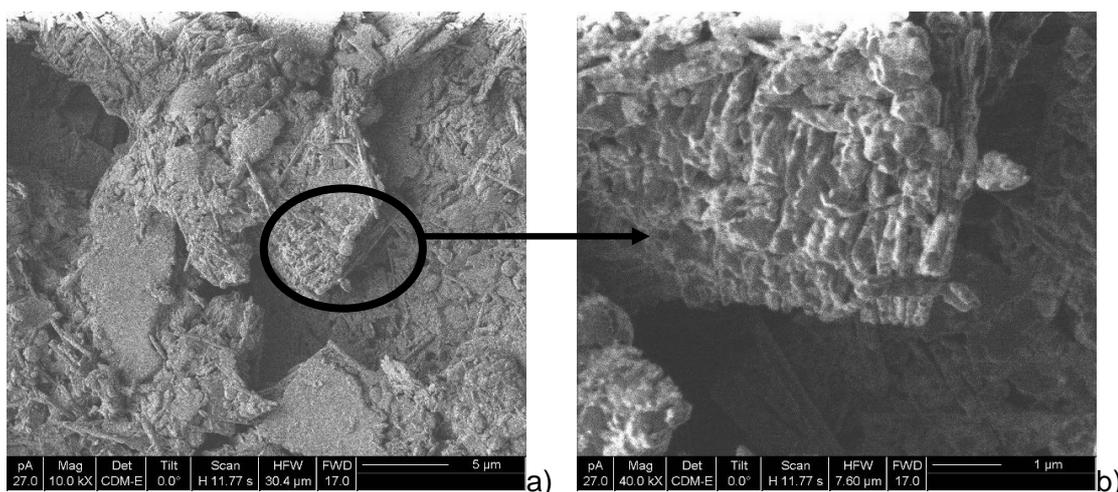


Figura 8.80 – a) e b) Fotomicrografias por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da localização do corte na amostra de caulinita sem recobrimento.

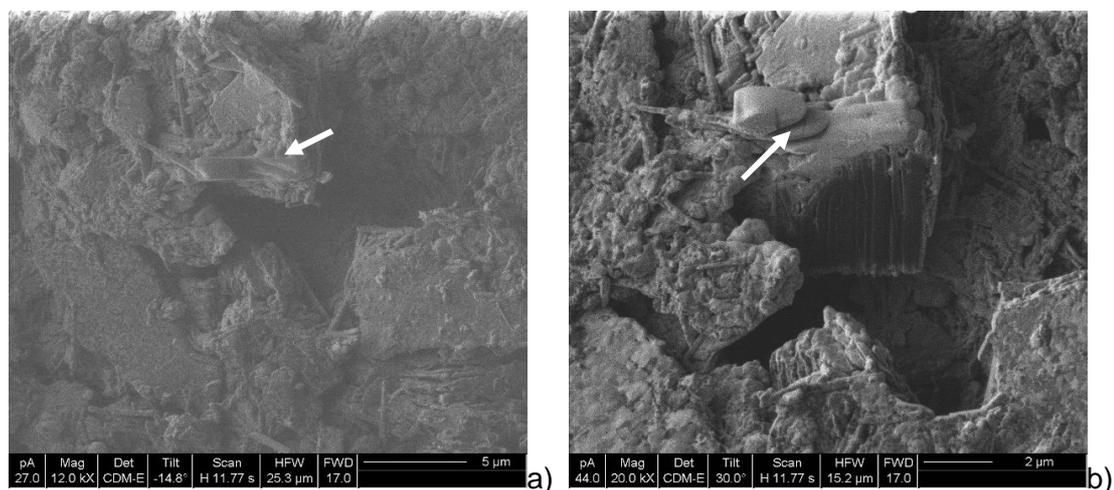


Figura 8.81 – a) e b) Fotomicrografias por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da deposição de platina sobre a amostra de caulinita para obtenção do perfil superfície - volume sem recobrimento.

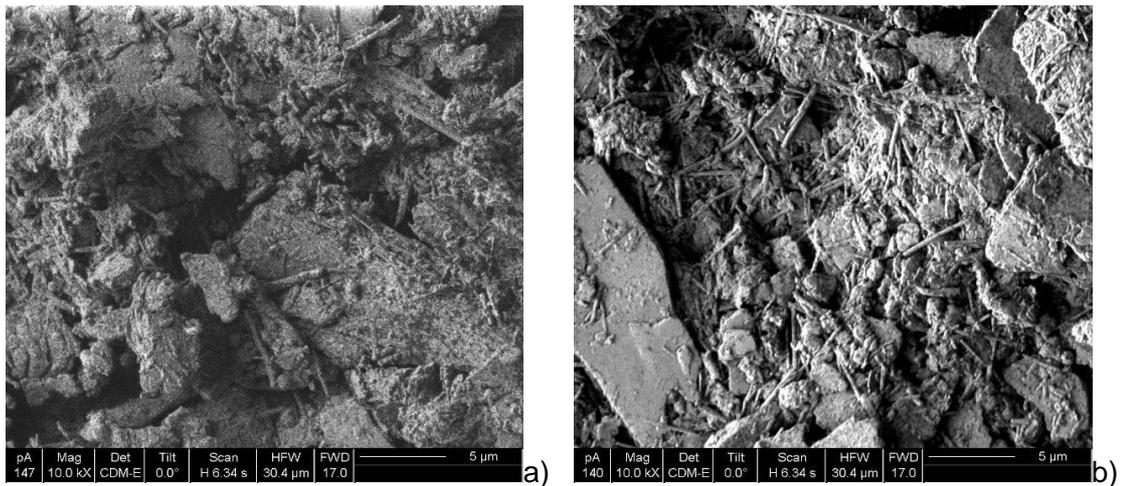


Figura 8.82 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento. b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membranas E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

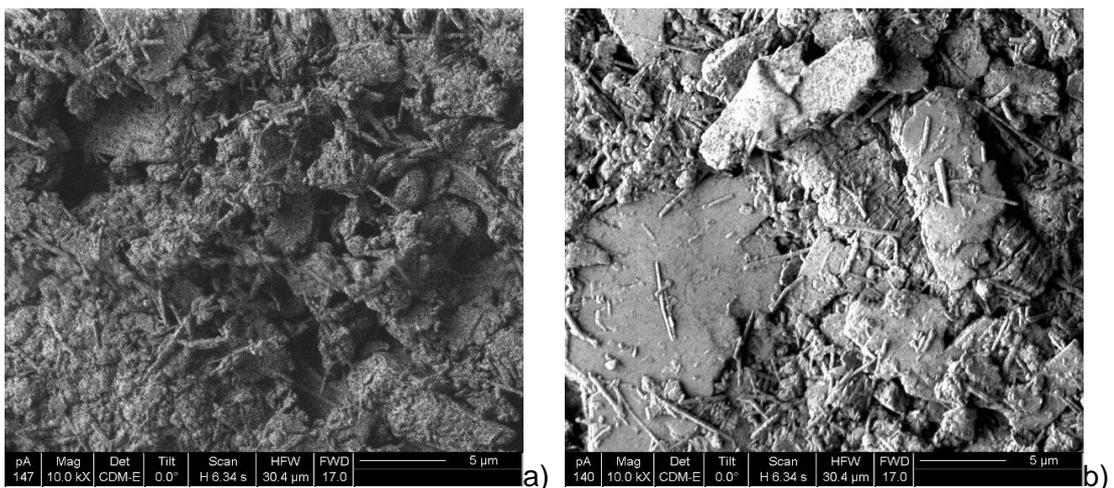


Figura 8.83 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento. b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membranas E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

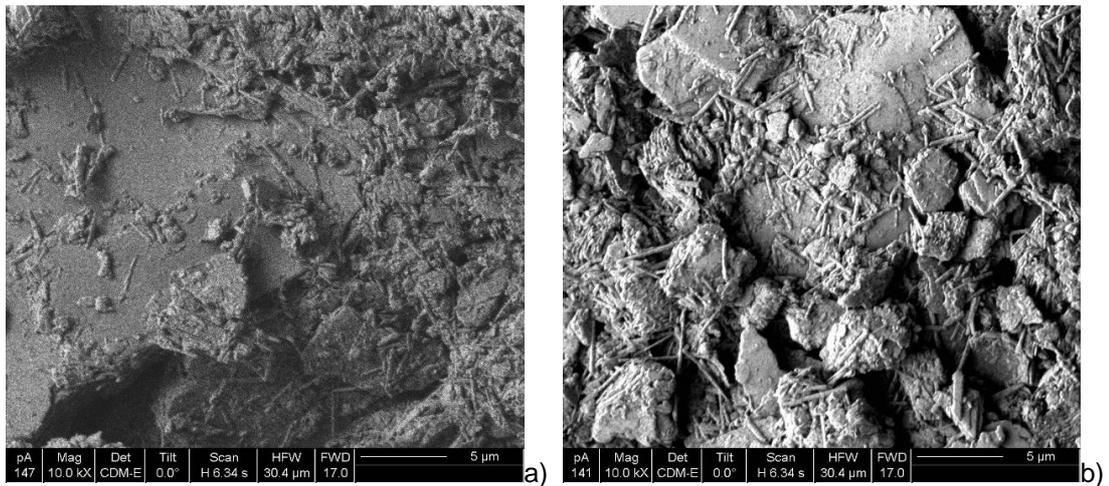


Figura 8.84 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento. b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membranas  $E^2G^2$ .

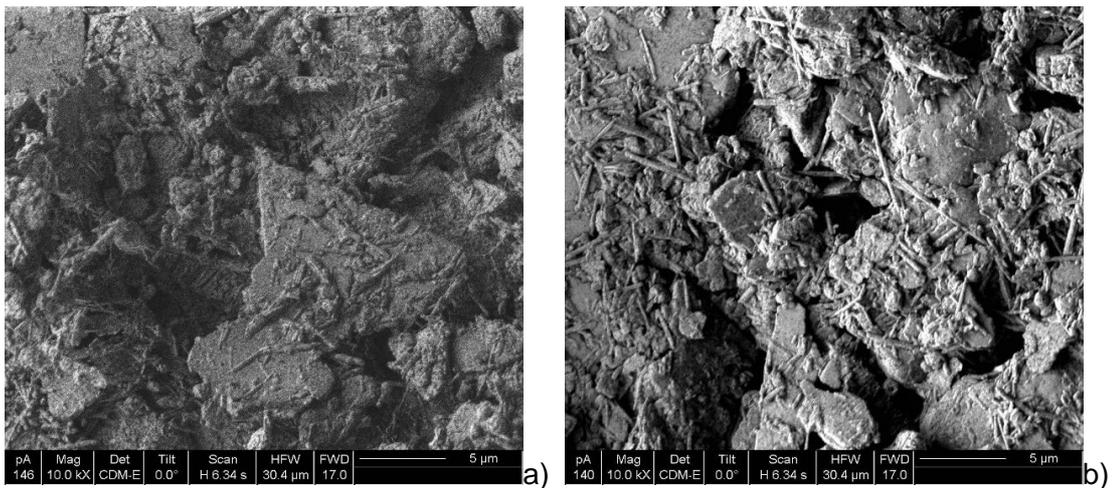


Figura 8.85 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento. b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membranas  $E^2G^2$ .

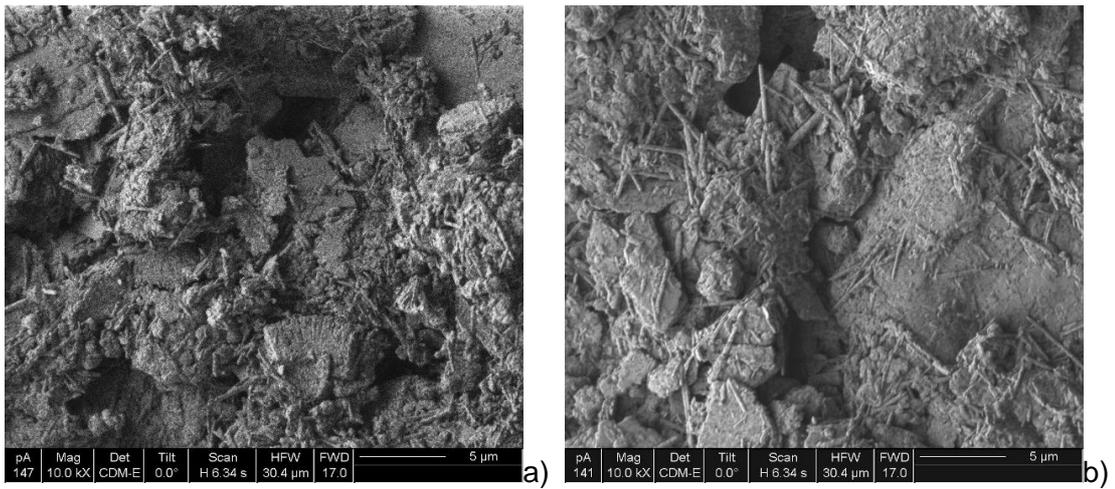


Figura 8.86 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento. b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membranas E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

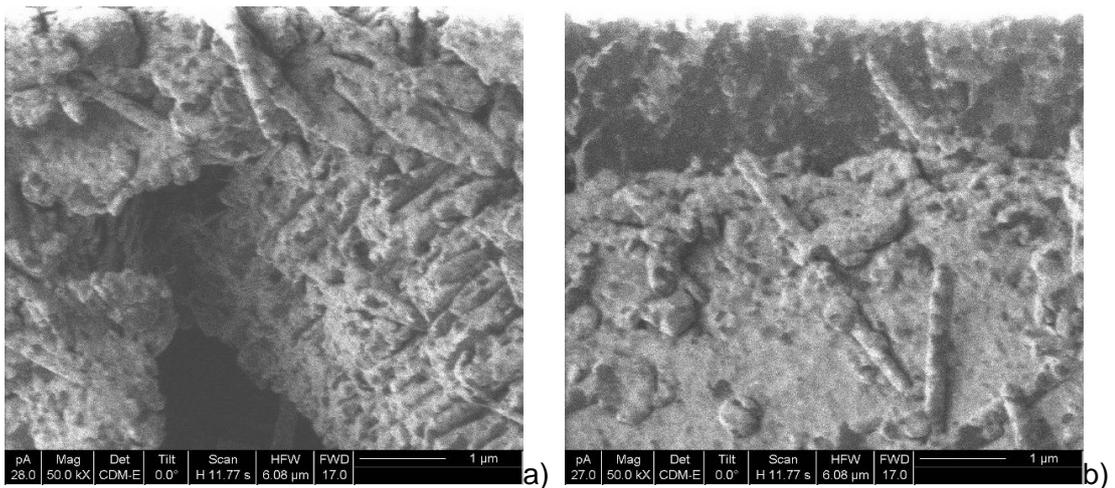


Figura 8.87 – a) e b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento, mostrando a presença de estruturas em forma de bastonetes.

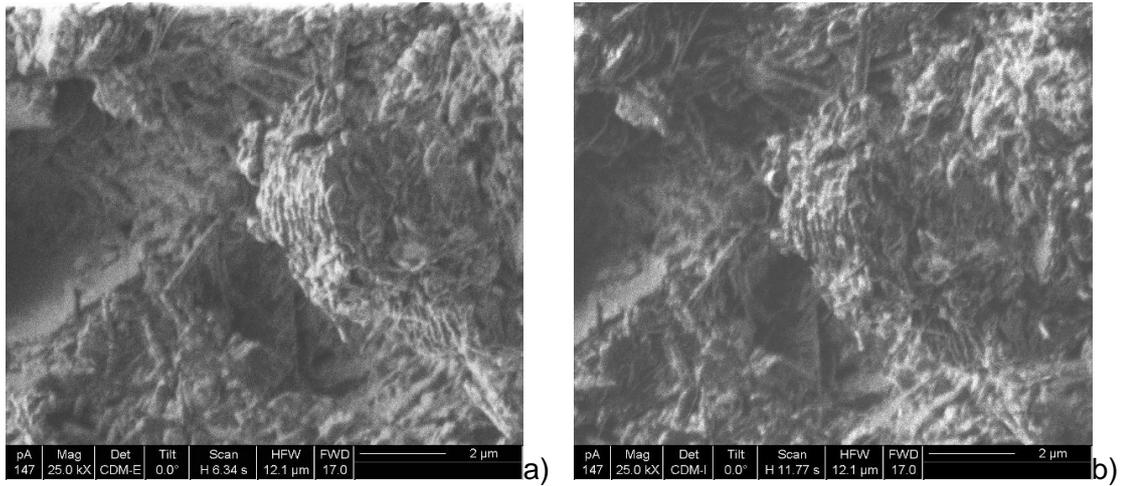


Figura 8.88 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da caulinita sem recobrimento e sua estrutura lamelar. b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via feixe de íons da caulinita sem recobrimento da mesma região.

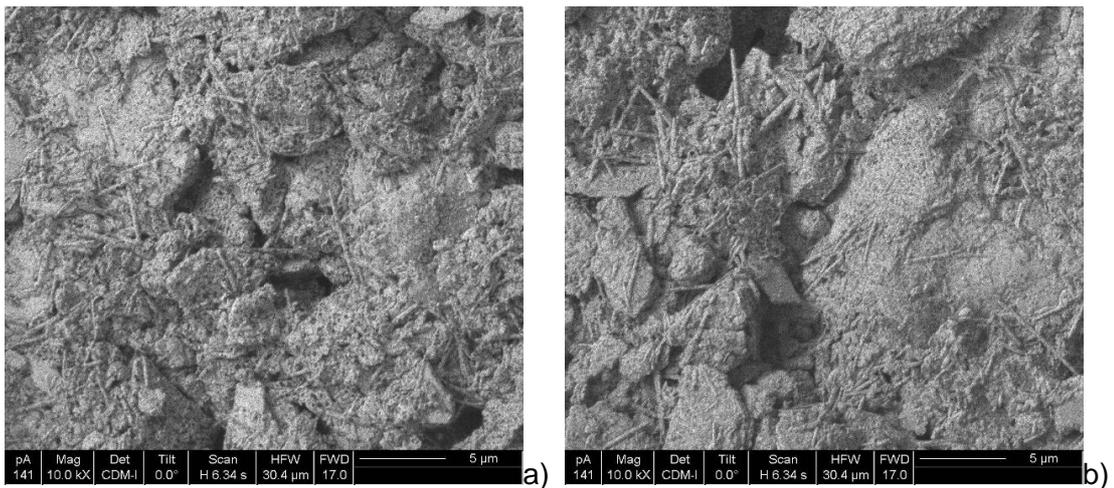


Figura 8.89 – a) e b) Fotomicrografias por meio do equipamento FIB via feixe de íons da caulinita modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$ .

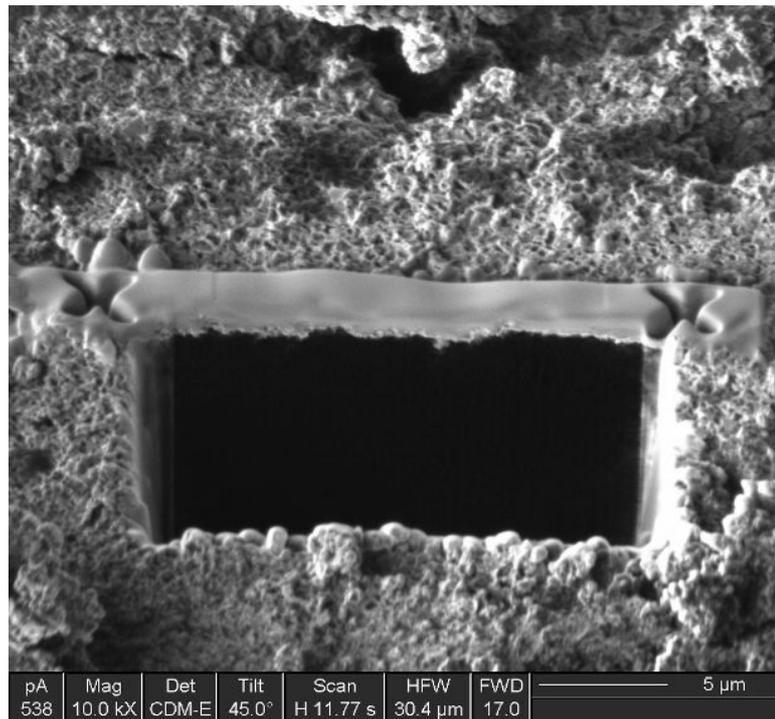


Figura 8.90 – Fotomicrografia da amostra de adobe sem recobrimento por meio do equipamento FIB via elétrons secundários na região do corte.

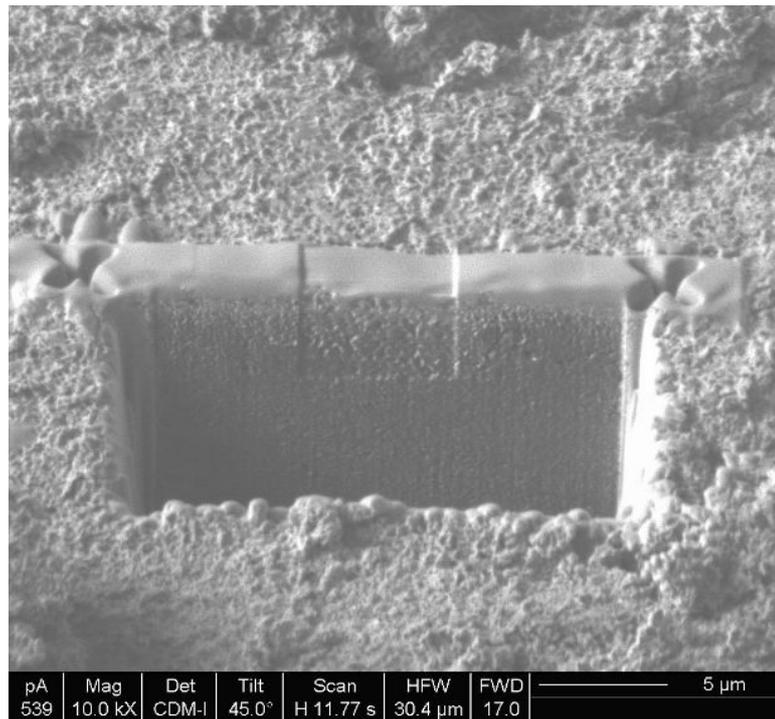


Figura 8.91 – Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via feixe de íons da localização do corte na amostra de adobe sem recobrimento. A porosidade na região seccionada da amostra não pôde ser observada pela imagem.

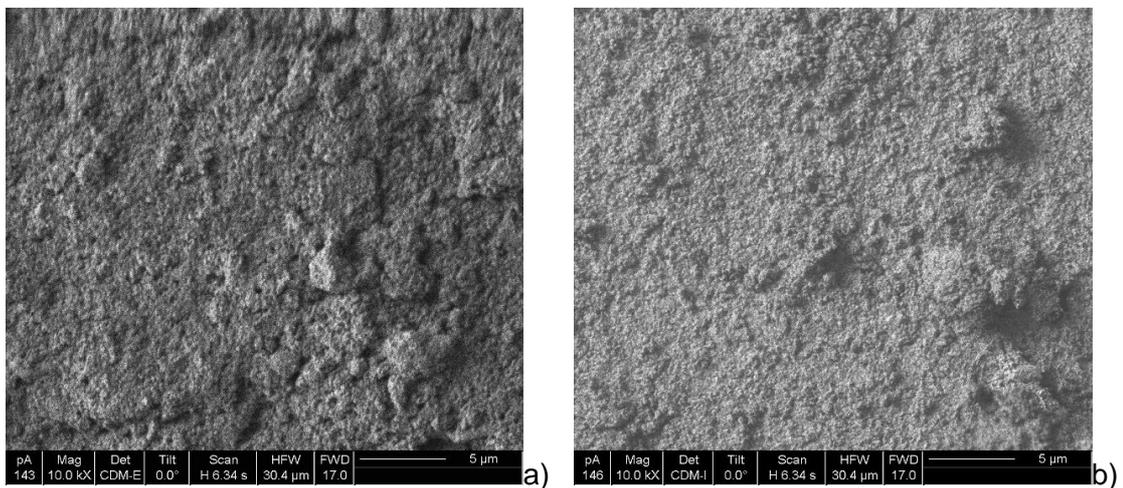


Figura 8.92 – a) Fotomicrografia da amostra de adobe por meio do equipamento FIB via elétrons secundários, modificada pelo sistema de membranas  $E^2G^2$ . b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via feixe de íons da amostra de adobe sem recobrimento.

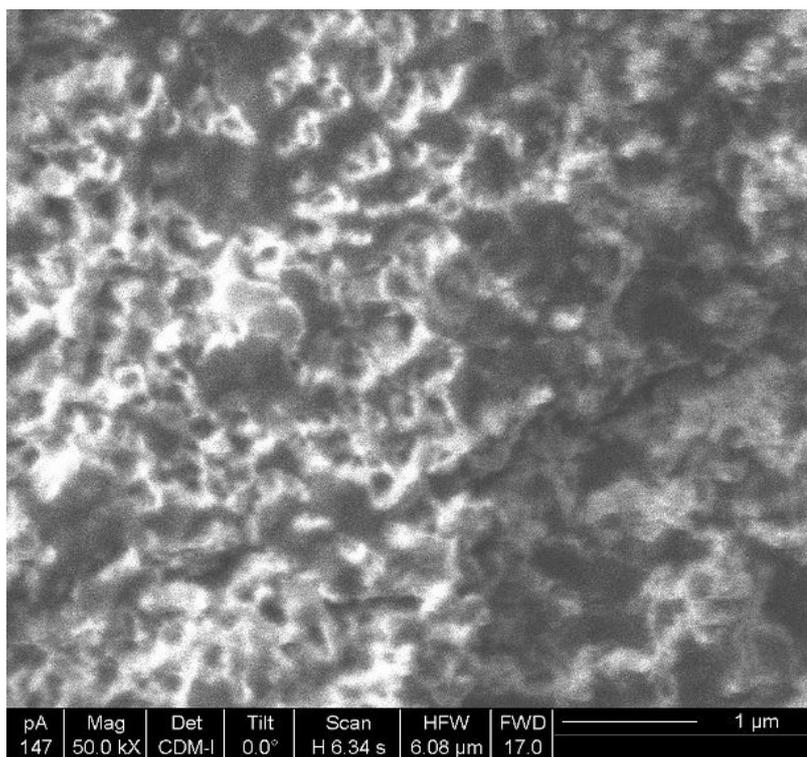


Figura 8.93 –Fotomicrografia da amostra de adobe por meio do equipamento FIB via elétrons secundários amostra de adobe sem recobrimento com um aumento de 50.000 vezes.

De acordo com as fotomicrografias (Figuras 8.87 a 8.89) as estruturas em forma de bastonetes aparentemente apresentam-se maiores na amostra de caulinita recoberta com o sistema de membranas bifuncionais  $E^2G^2$ . Esses resultados sugerem uma modificação na morfologia das partículas identificadas como bastonetes.

Não foi possível detectar mudanças significativas quando comparadas as imagens formadas pelo feixe de elétrons secundários com as imagens formadas pelo feixe de íons. Isso se aplica tanto para as amostras de caulinita e adobe sem recobrimento quanto para as amostras de caulinita e adobe modificadas pelo sistema bifuncional de membranas  $E^2G^2$ .

Também não foi possível visualizar por essa técnica mudanças significativas na arquitetura de superfície das amostras de adobe e de caulinita recobertas com o sistema de membranas bifuncionais  $E^2G^2$ .

As Figuras 8.94 a 8.101 mostram imagens, obtidas por meio do equipamento FIB, das amostras de adobe e caulinita obtidas durante o processo de preparação das mesmas

para análise no microscópio eletrônico de transmissão (MET). Esse procedimento consiste em obter seções de materiais porosos.

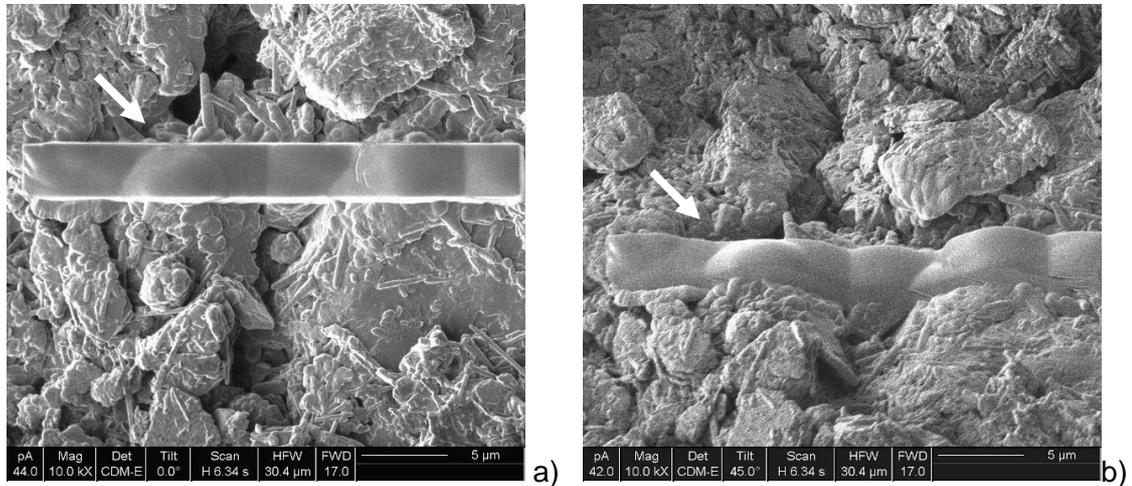


Figura 8.94 – a) Fotomicrografia (FIB) da deposição de platina sobre a amostra de caulinita modificada pelo sistema membrana bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>. b) Fotomicrografia (FIB), inclinada de 45°, da deposição de platina sobre a amostra de caulinita modificada pelo sistema membrana bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

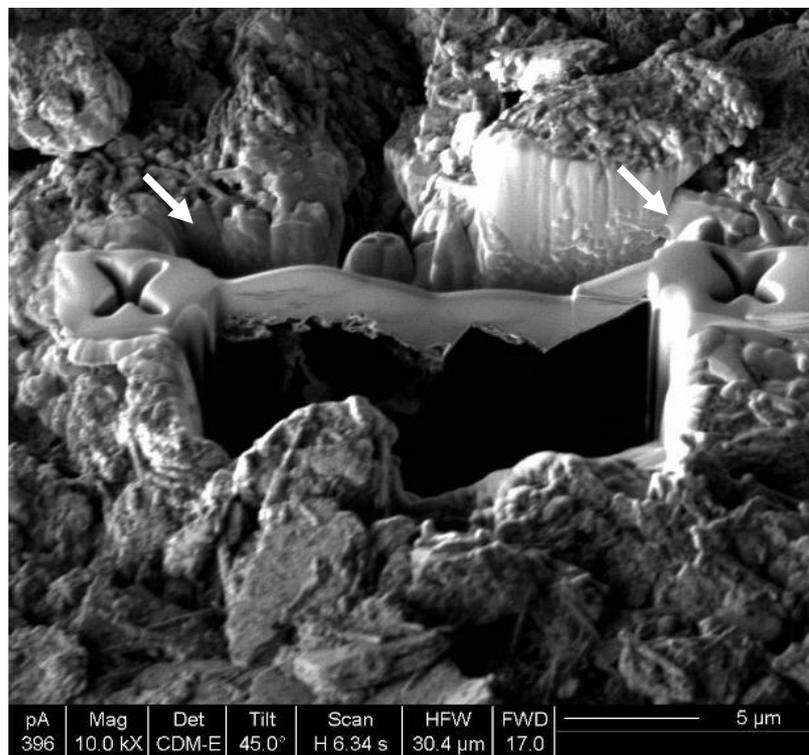


Figura 8.95 – Fotomicrografia (FIB), com uma inclinação de 45 graus, da seção da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$  momentos antes de ser removida.

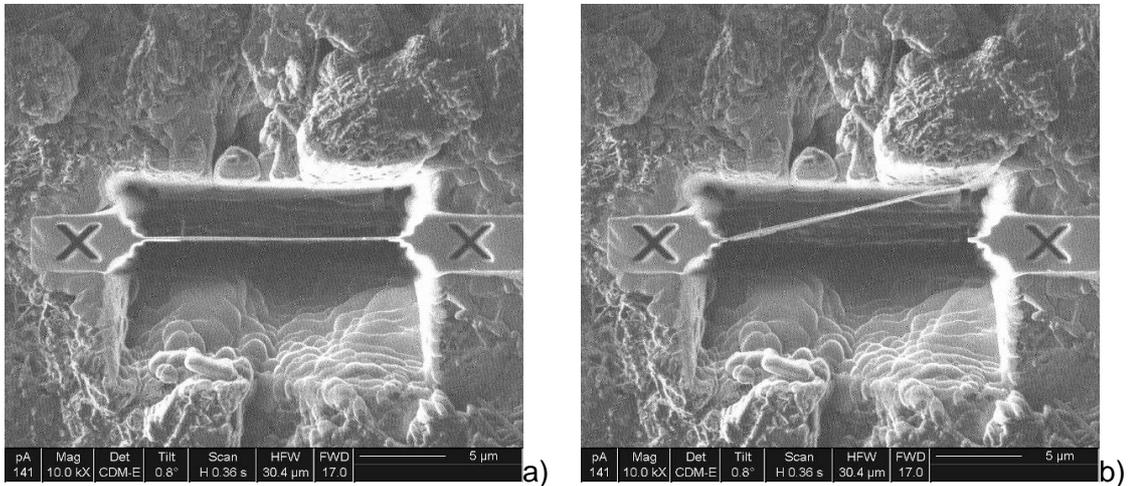


Figura 8.96 – a) Fotomicrografia (FIB), vista de topo, da seção da amostra de caulinita modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$  momentos antes de ser removida. b) Fotomicrografia (FIB), vista de topo, do rompimento de um dos lados da secção da caulinita modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$

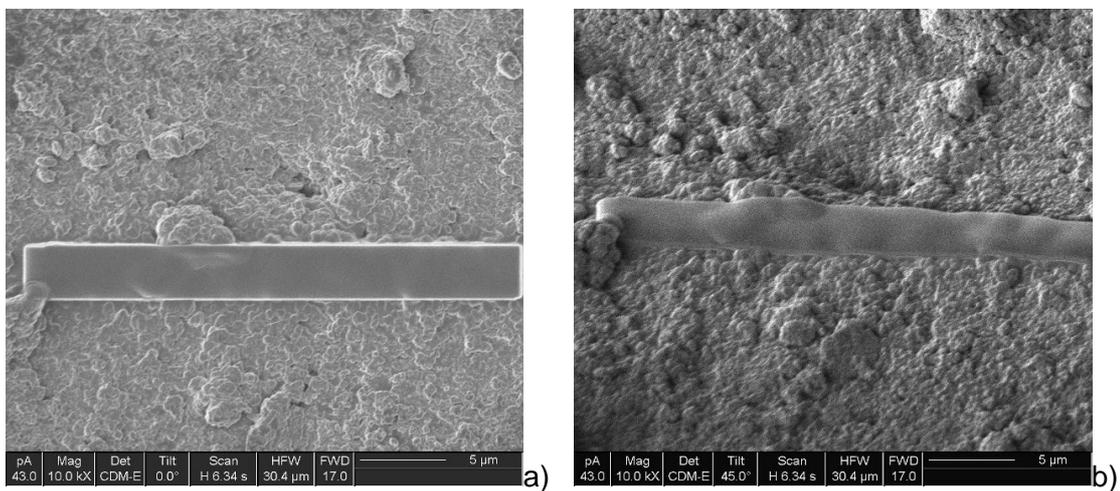


Figura 8.97 – a) Fotomicrografia (FIB) da deposição de platina sobre a amostra de adobe modificada pelo sistema membrana bifuncional  $E^2G^2$ . b) Fotomicrografia (FIB), inclinada de  $45^{\circ}$ , da deposição de platina sobre a amostra de adobe modificada pelo sistema membrana bifuncional  $E^2G^2$ .

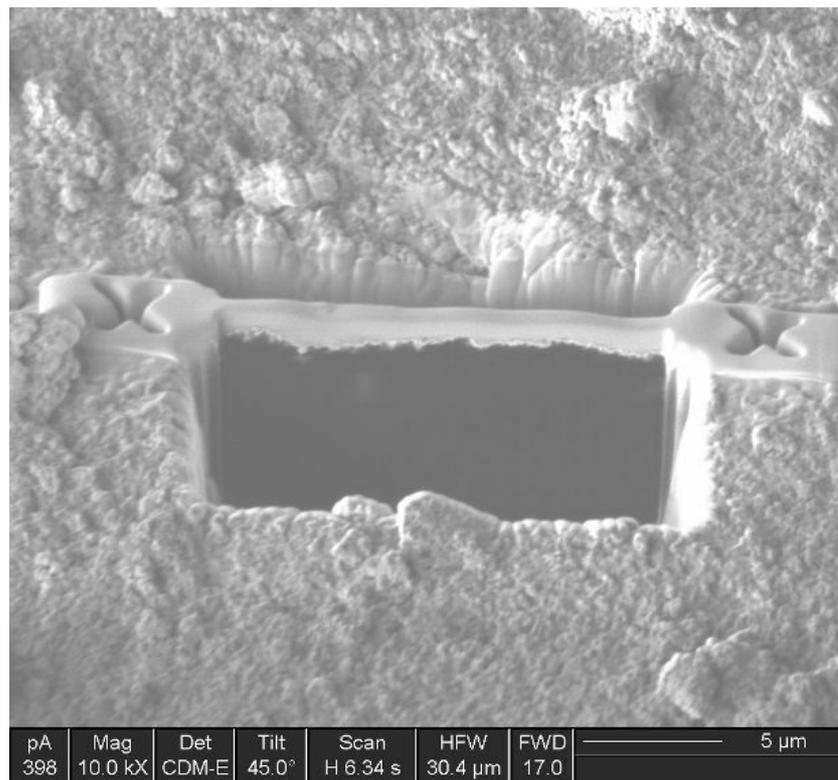


Figura 8.98 – Fotomicrografia (FIB), com uma inclinação de 45 graus, da seção da amostra de adobe modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$  momentos antes de ser removida.

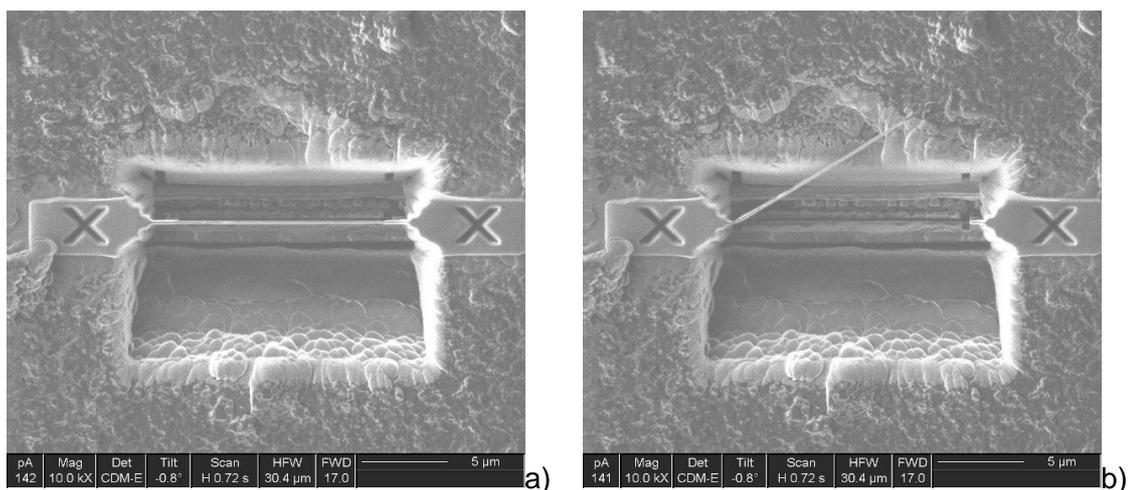


Figura 8.99 – a) Fotomicrografia (FIB), vista de topo, da seção da amostra de adobe modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$  momentos antes de ser removida. b) Fotomicrografia (FIB), vista de topo, do rompimento de um dos lados da seção da amostra de adobe modificada pelo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$ .

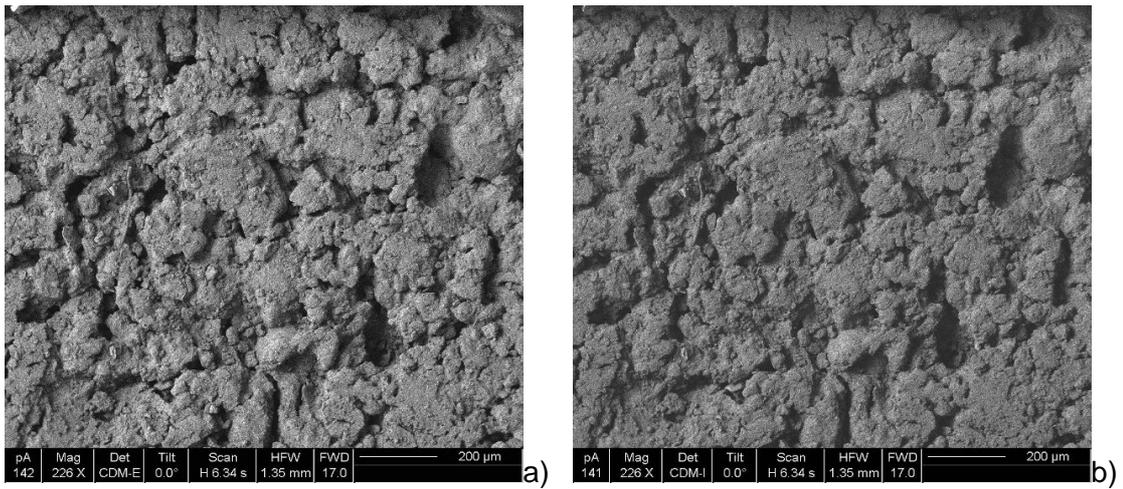


Figura 8.100 – a) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via elétrons secundários da amostra de adobe modificado com o sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$ . b) Fotomicrografia por meio do equipamento FIB via feixe de íons da mesma região da amostra de adobe com o mesmo sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$ .

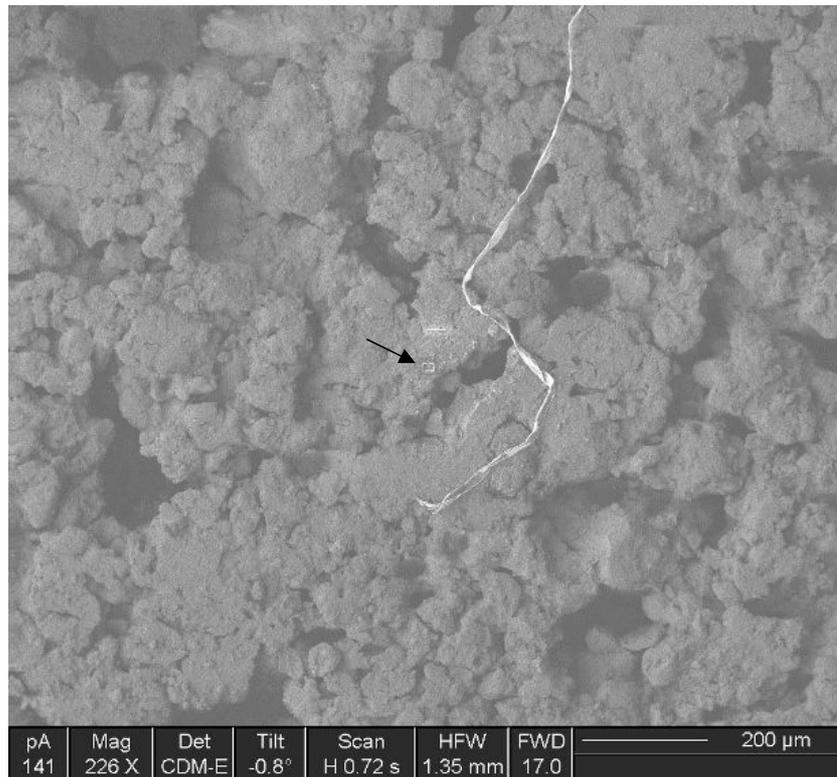


Figura 8.101 – Fotomicrografia (FIB) da localização do corte na amostra de adobe modificado com o sistema de membrana bifuncional  $E^2G^2$ .

Após o delicado processo de preparação das amostras de caulinita e de adobe com o sistema de membranas bifuncionais identificado como E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>, as seções das amostras foram levadas ao microscópio óptico com a finalidade de serem removidas. Em um meticuloso procedimento, a seção da amostra é retirada com uma agulha, e em seguida colocada em uma grade de cobre. Os quadrantes da grade são mapeados de forma a facilitar a localização da amostra quando levada ao MET.

As Figuras 8.102 a 8.111 ilustram as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as amostras de adobe e caulinita. As amostras analisadas foram as modificadas pela membrana bifuncional hidrofóbica-bactericida (E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>).

De acordo com a Figura 8.102 é possível identificar o recobrimento feito de platina depositado durante a preparação da amostra como sendo uma camada espessa e escura (preta).

A Figura 8.103 apresenta um aumento maior em relação à Figura 8.102 e é possível identificar a camada espessa e escura de platina, a camada de ouro de aproximadamente 15 nm e a membrana sol-gel bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup> variando entre 20 nm e 50 nm. A imagem sugere que a superfície do adobe é bastante irregular e que a membrana sol-gel aplicada acompanha a morfologia de superfície. Por meio das Figuras 8.103 a 8.105 não foi possível observar a presença de poros na membrana bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>. Outro aspecto importante a ser mencionado é que a membrana sol-gel bifuncional não apresentou trincas nem mesmo sinais de descolamento. Também não foi possível identificar a presença de interface presente entre as membranas, uma vez que as membranas foram preparadas em soluções distintas e o processo de aplicação se deu separadamente. Esses resultados sugerem uma boa aderência membrana-membrana, assim como uma boa adesão do sistema de dupla membrana-substrato.

As Figuras 8.103 e 8.104 apresentam resultados em concordância com a literatura (NETO, 2006; ZHANG, 2005; DAOUD e XIN, 2004). Os pontos mais escuros na matriz sol-gel com uma forma esferoidal de aproximadamente 5 nm, muito provavelmente são nanocristais de TiO<sub>2</sub> na fase anatásio. O difratograma da Figura 8.28 apresenta bandas largas nas regiões características da fase anatásio, para as membranas sol-gel de funcionalidade simples desenvolvidas a base de titânia.

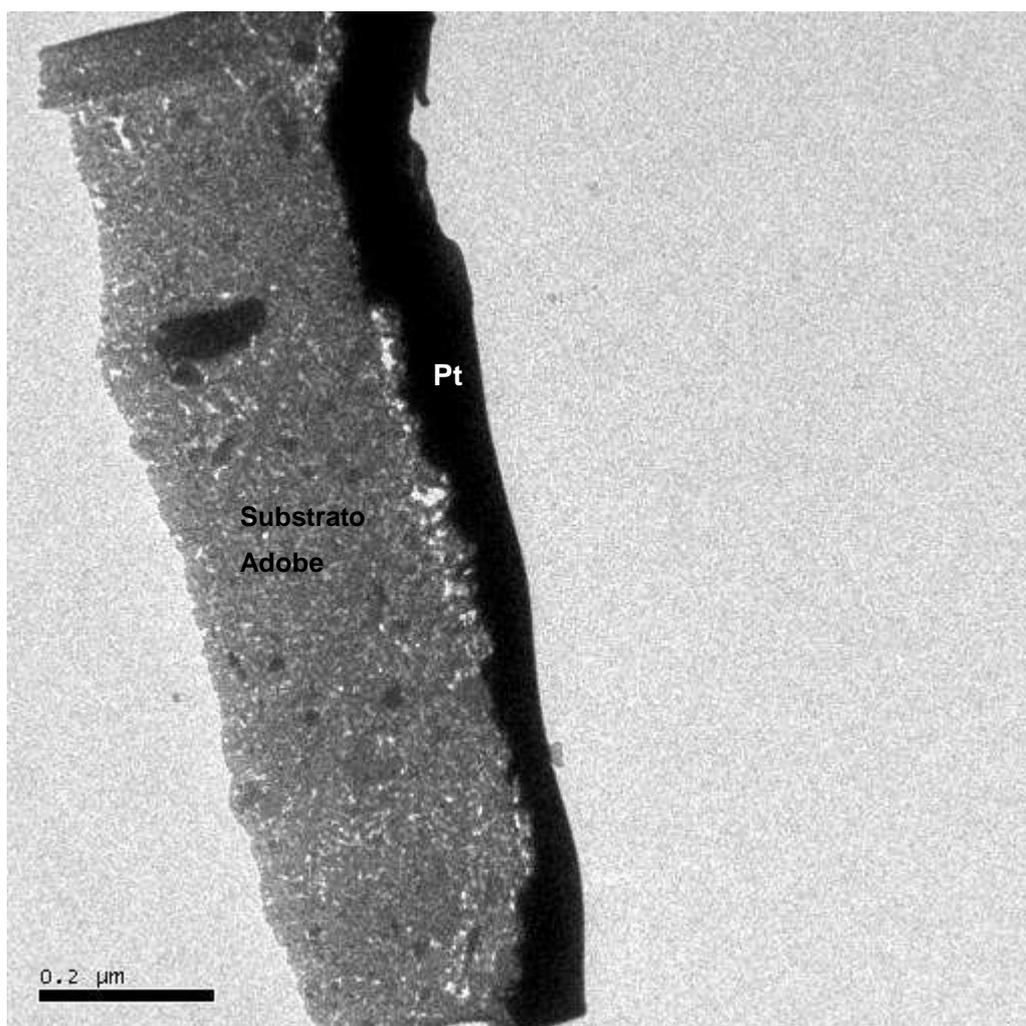


Figura 8.102 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da seção da amostra de adobe modificada com o sistema de membranas bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>.

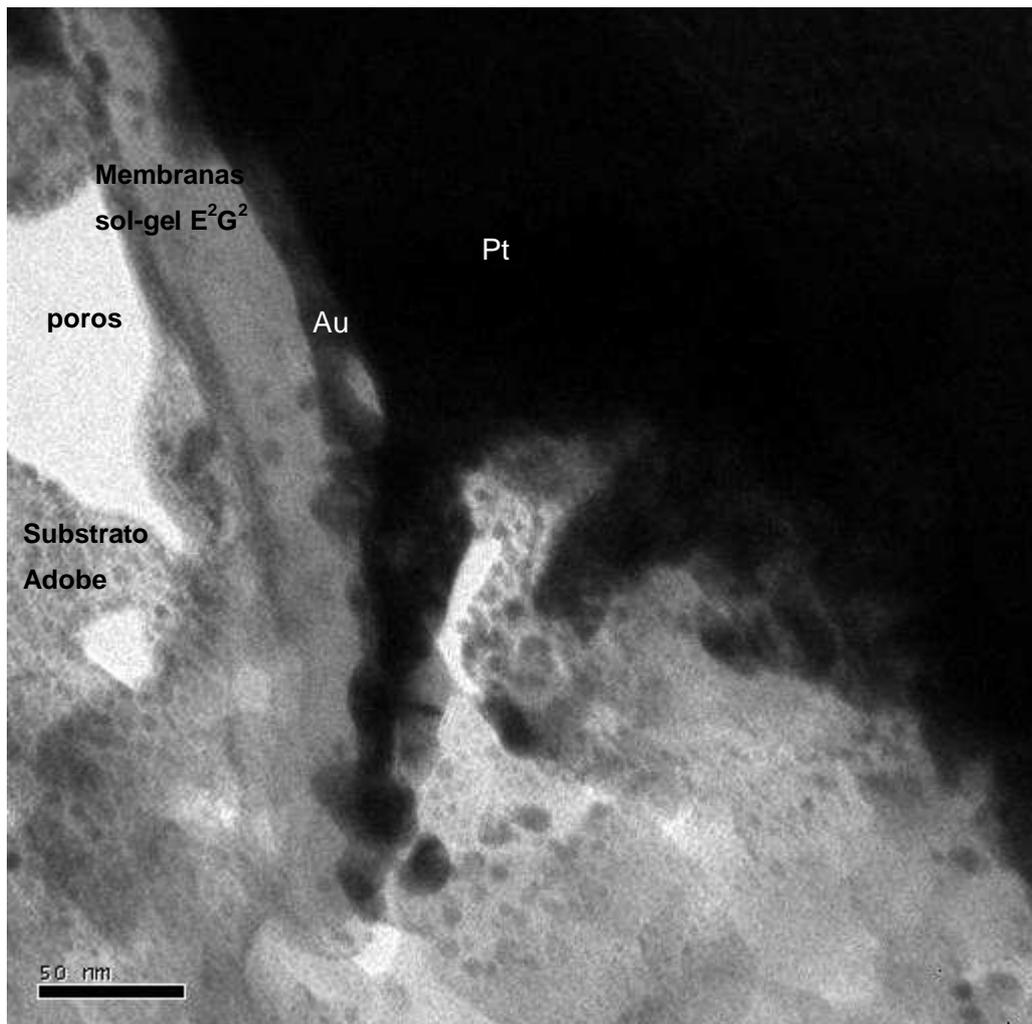


Figura 8.103 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup> no substrato de adobe.

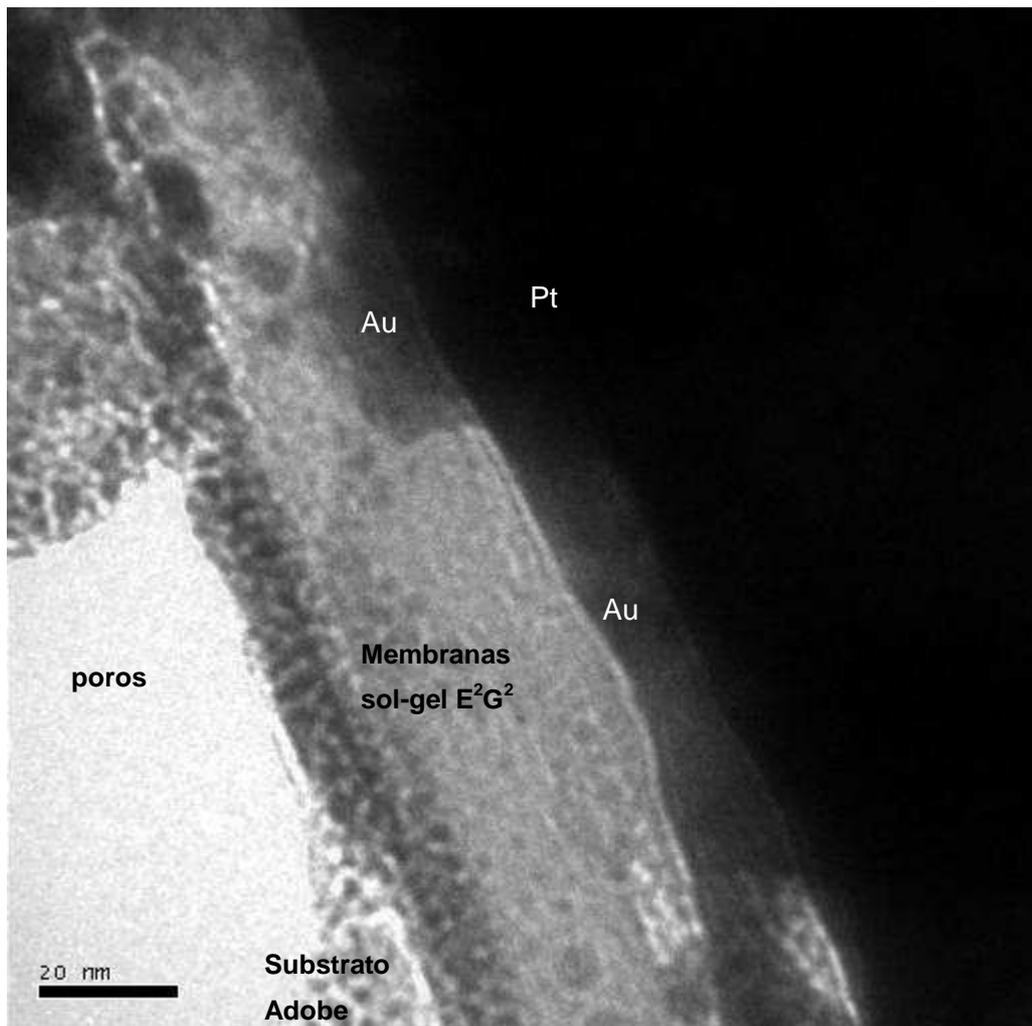


Figura 8.104 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup> no substrato de adobe.

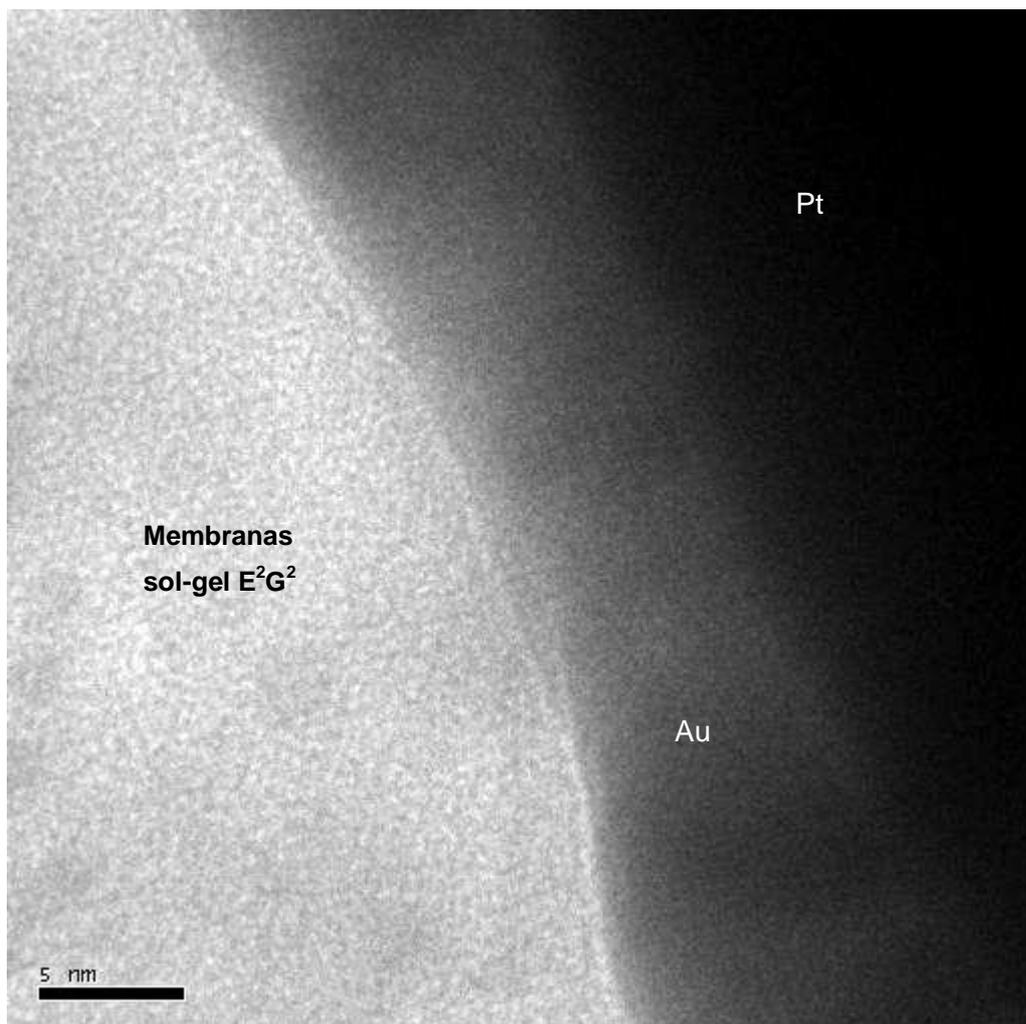


Figura 8.105 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional  $E^2G^2$  no substrato de adobe.

As Figuras de 8.106 a 8.111 são imagens da amostra de caulinita com aplicação da membrana bifuncional  $E^2G^2$ . Com a técnica de MET foi possível detectar as membranas sol-gel na superfície da caulinita. Em função da cor da caulinita foi um pouco mais difícil a identificação do recobrimento sol-gel no substrato.

Pode-se observar também que a membrana sol-gel também acompanhou a topografia de superfície da caulinita.

Assim como para o substrato adobe, não foi possível observar nenhum sinal de descolamento entre as membranas, nem mesmo entre elas e o substrato de caulinita.

Esses resultados sugerem que também ocorreu uma boa adesão entre membranas e entre membranas e as amostras de caulinita.

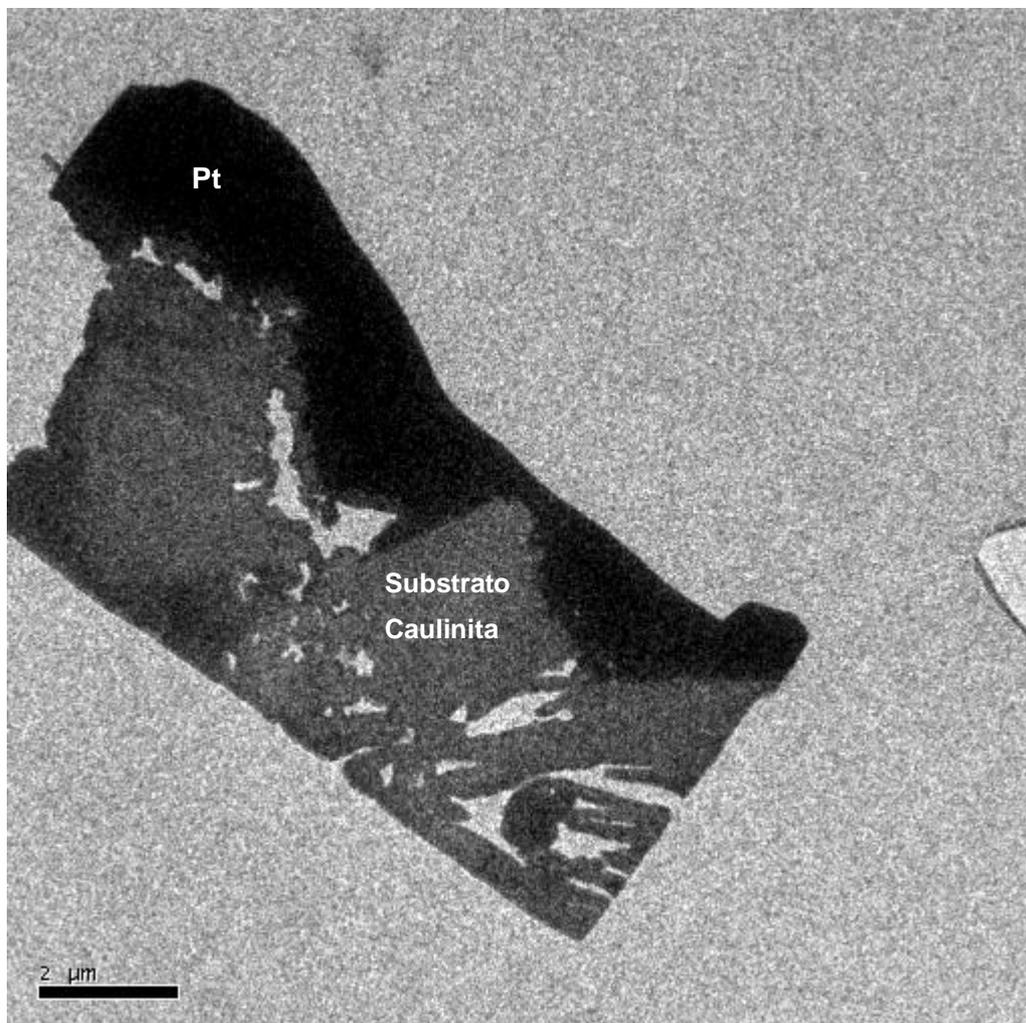


Figura 8.106 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da seção do sistema de membranas bifuncional  $E^2G^2$  no substrato da caulinita.

As amostras de caulinita e adobe passaram pelo mesmo processo de deposição da solução sol-gel. Entretanto as membranas formadas nas superfícies das amostras de caulinita apresentaram uma membrana mais regular e de espessura mais fina, entre 15 nm e 30 nm quando comparadas com as amostras de adobe sob as mesmas condições de processo.

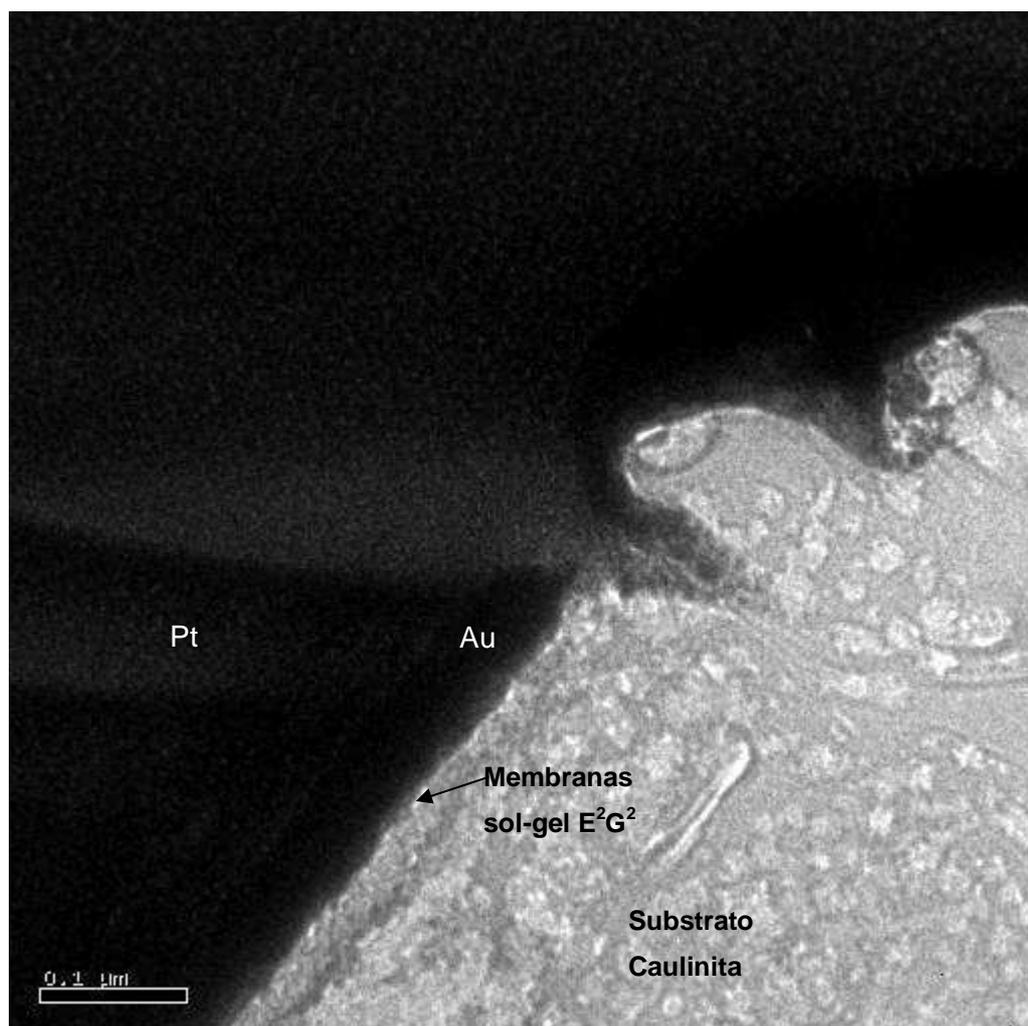


Figura 8.107 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup> no substrato de caulinita.

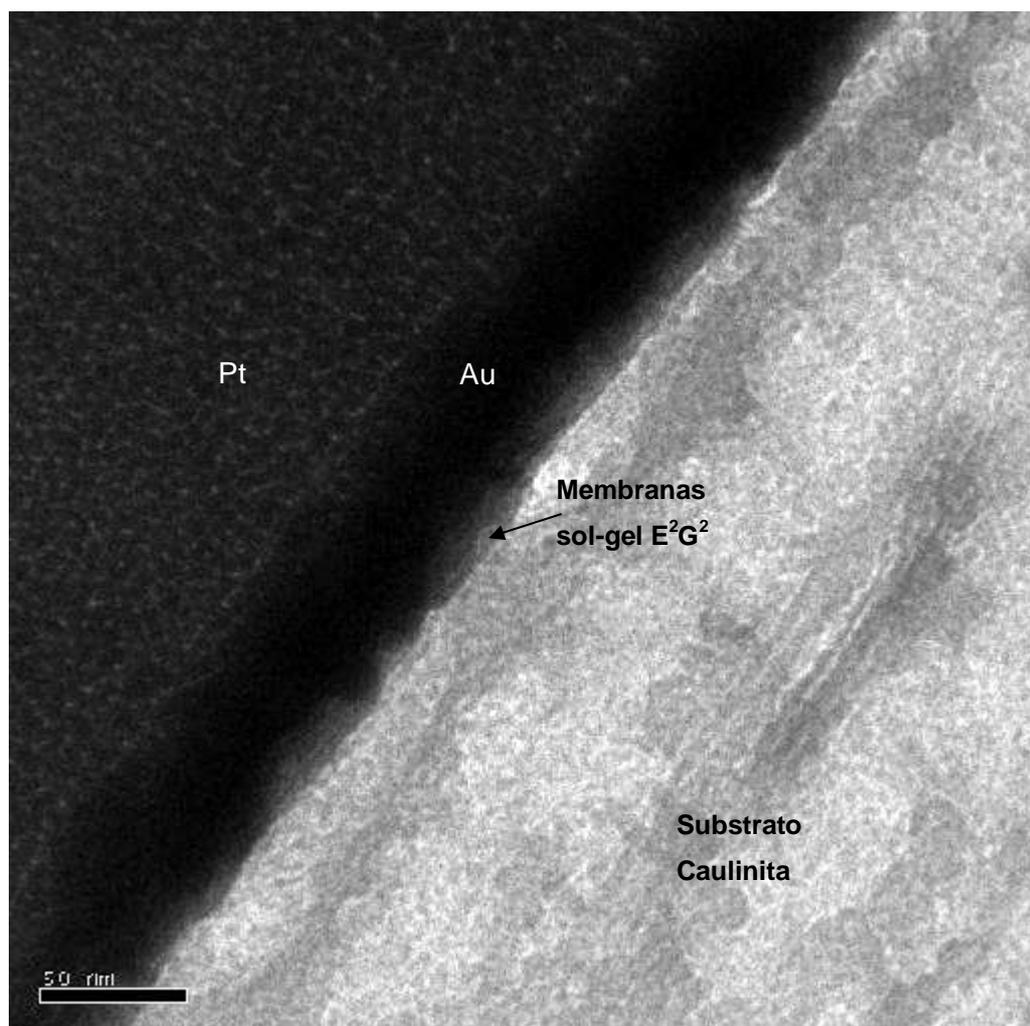


Figura 8.108 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup> no substrato de caulinita.

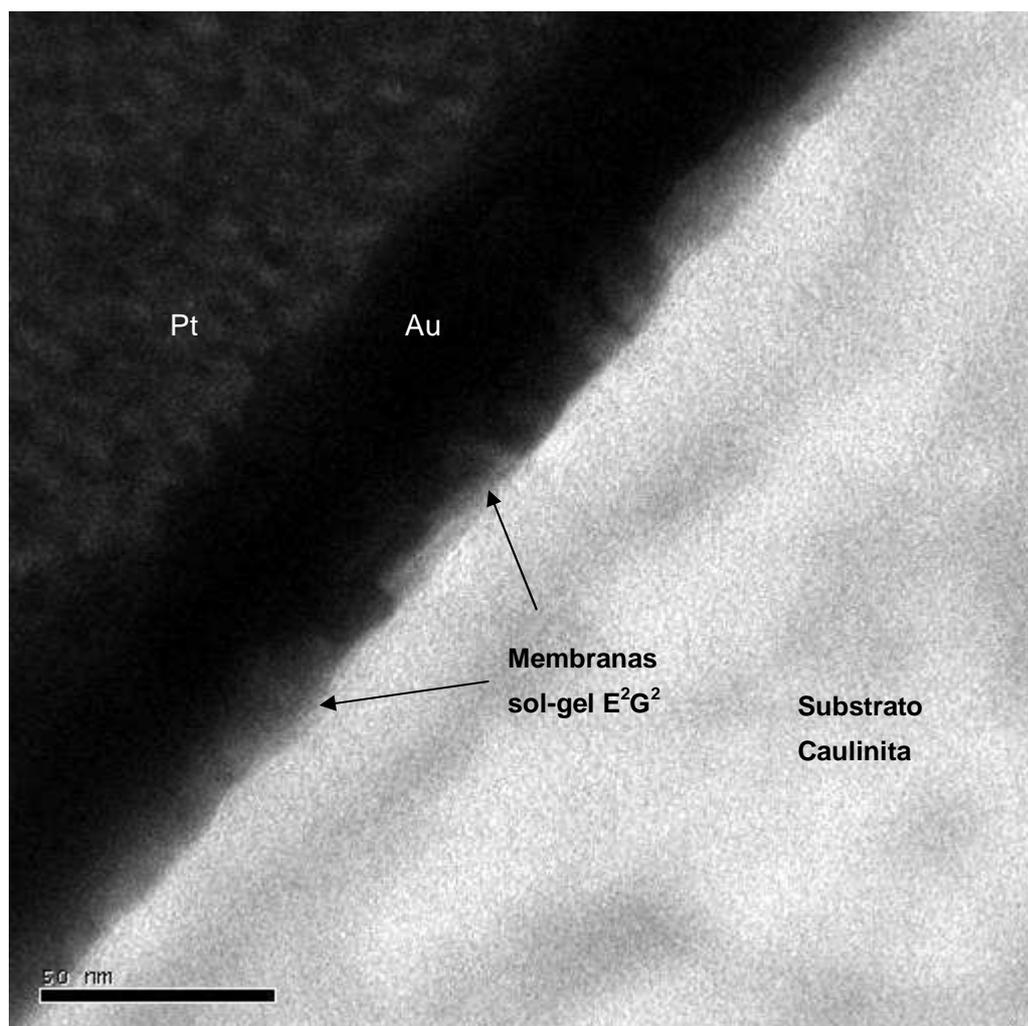


Figura 8.109– Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup> no substrato de caulinita.

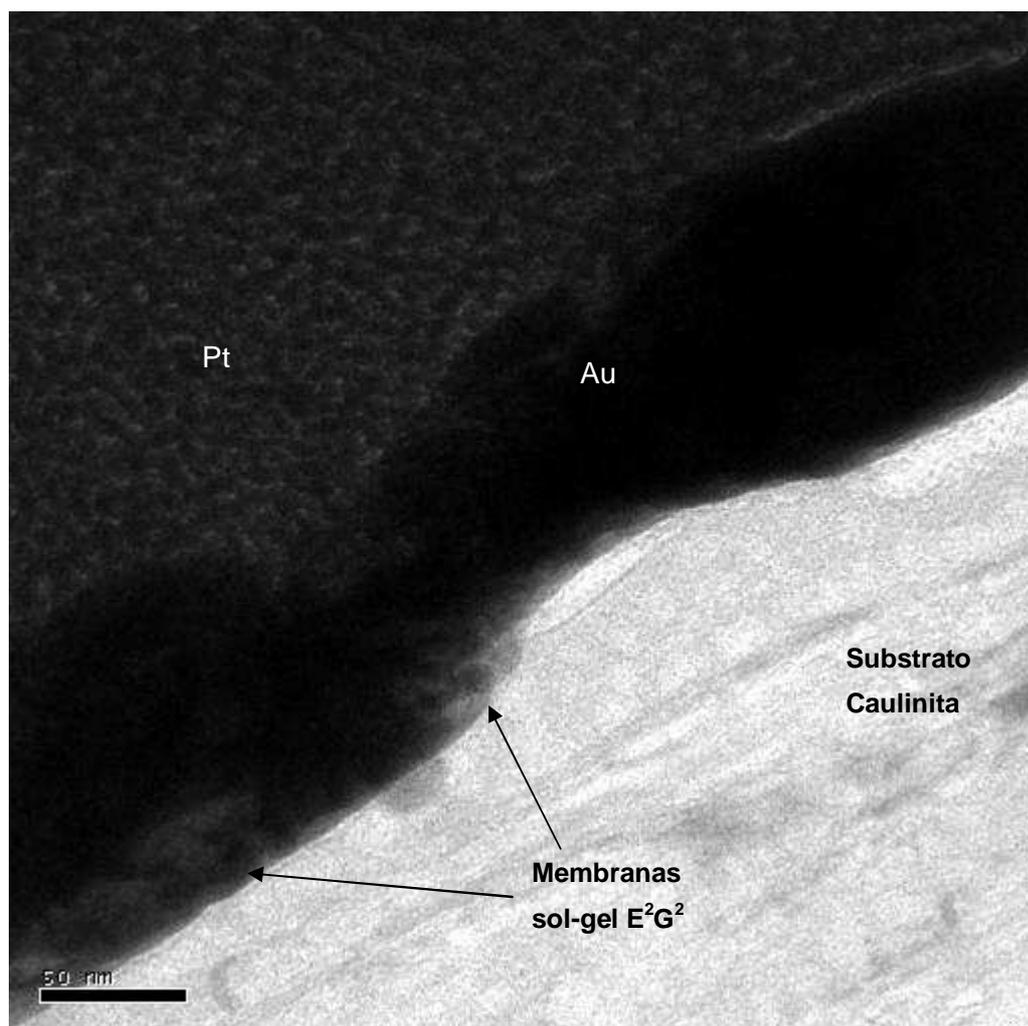


Figura 8.110 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup> no substrato de caulinita.

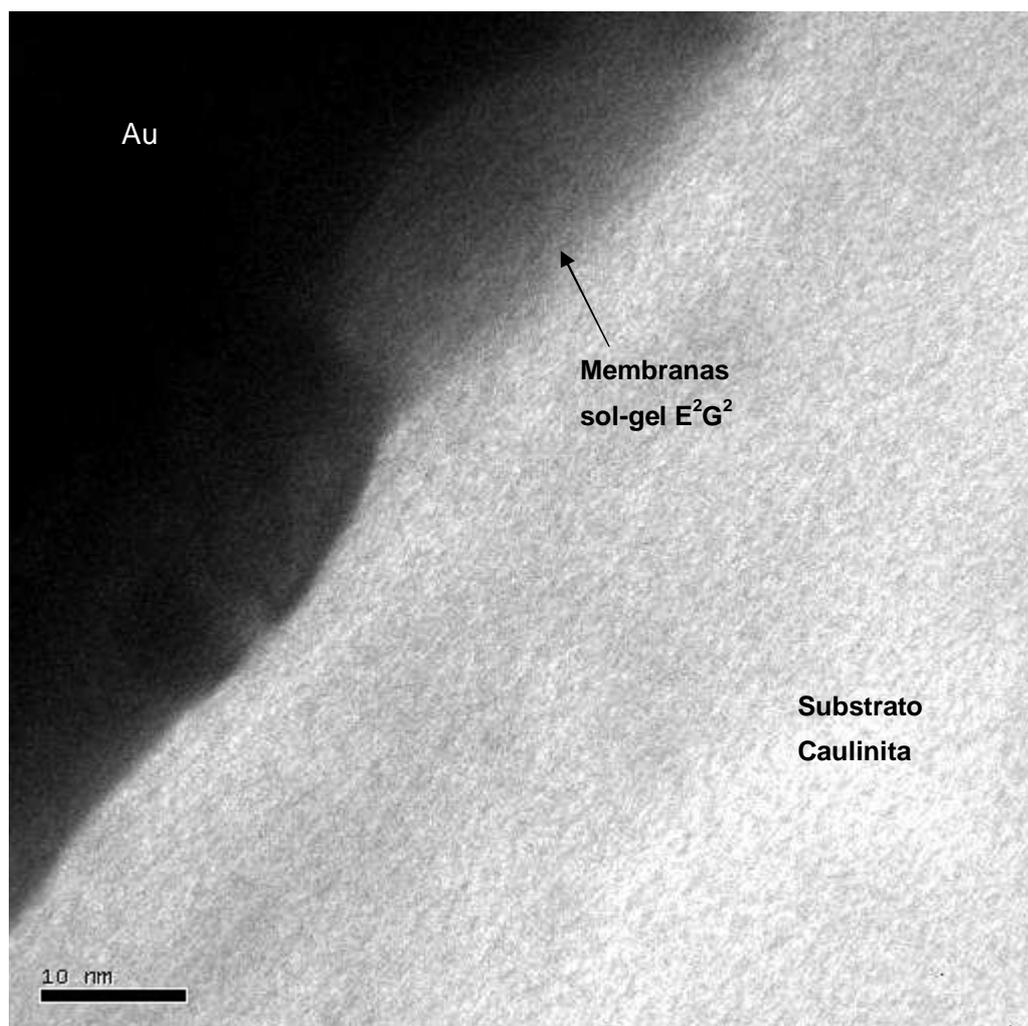


Figura 8.111 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de membranas bifuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup> no substrato de caulinita.

## 8.8. Ensaio de Degradação Ambiental

Os ensaios de lixiviação foram realizados para as amostras de adobe da terceira etapa relatada neste trabalho. A escolha dessa etapa ocorreu por apresentar-se com as rotas com resultados mais promissores, uma vez que o processo sol-gel passou por diversas otimizações como adequação de precursores, tempo e temperatura de secagem como também quantidade de solução depositada nos substratos. O substrato submetido ao processo de lixiviação foi o adobe.

O método de degradação ambiental utilizado foi a lixiviação em meio aquoso de pH = 6. O processo foi analisado por um período de 120 horas com monitoramento fotográfico realizado nos seguintes intervalos de tempo:  $t_{\text{inicial}} = 0$  hora,  $t_2 = 3$  horas,  $t_3 = 6$  horas,  $t_4 = 24$  horas,  $t_5 = 96$  horas,  $t_{\text{final}} = 120$  horas. As Figuras 8.112 a 8.123 apresentam as fases do processo de simulação de degradação ambiental. Entre os intervalos de tempo as amostras foram mantidas em uma estufa com uma temperatura de aproximadamente 37°C. Utilizou-se 6 amostras nesse processo, primeiramente o adobe sem recobrimento. A identificação das amostras pode ser vista na Tabela 8.12.

Tabela 8.12 – Nomenclatura das amostras de adobe para o teste de lixiviação.

<b>Amostras</b>	<b>Precursos</b>	<b>Propriedades</b>
Adobe N -TL	ausente	hidrofílica
Adobe E <sup>2</sup> -TL	TEOS & MTES	a prova d'água
Adobe F <sup>2</sup> -TL	Ti4	bactericida
Adobe E <sup>2</sup> F <sup>2</sup> -TL	TEOS & MTES + Ti4	a prova d'água & bactericida
Adobe G <sup>2</sup> -TL	Ti4 & DCCA	bactericida
Adobe E <sup>2</sup> G <sup>2</sup> -TL	TEOS & MTES + Ti4 & DCCA	a prova d'água & bactericida



Figura 8.112 – Adobe natural (N-TL)  $t = 0$  hora, a) vista de frente e b) vista de topo.

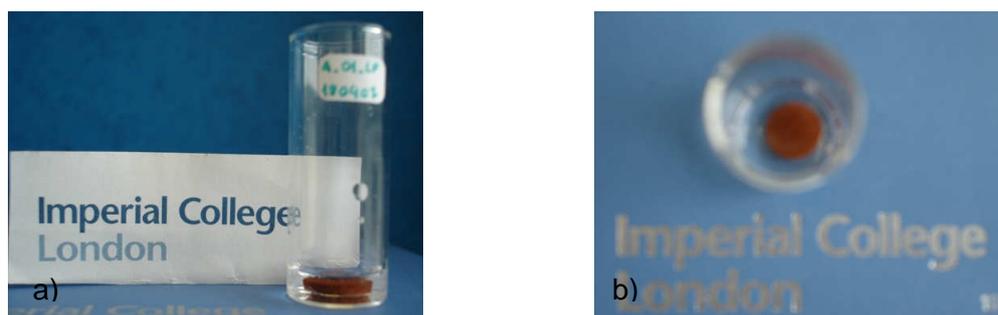


Figura 8.113 – Adobe ( $E^2$ -TL)  $t = 0$  hora, a) vista de frente e b) vista de topo.

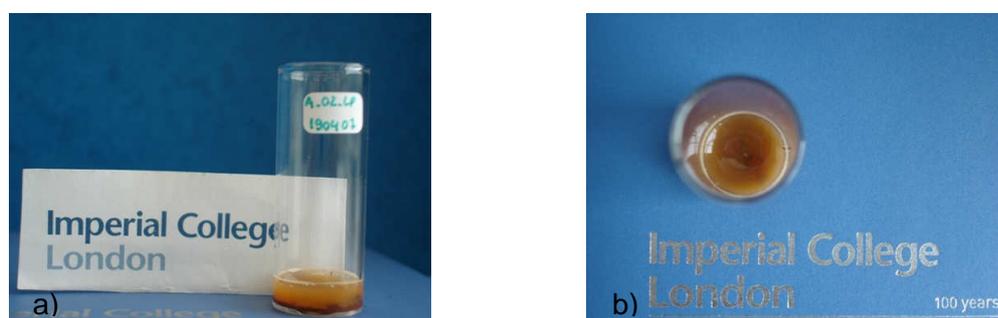


Figura 8.114 – Adobe ( $F^2$ -TL)  $t = 0$  hora, a) vista de frente e b) vista de topo.

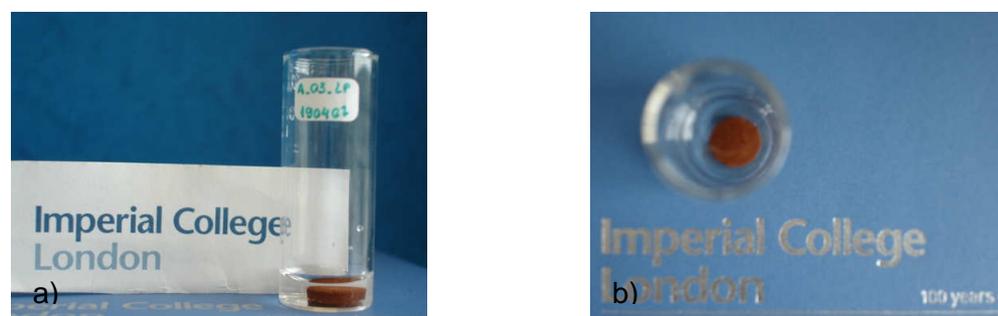


Figura 8.115 – Adobe ( $E^2F^2$ -TL)  $t = 0$  hora, a) vista de frente b) vista de topo.

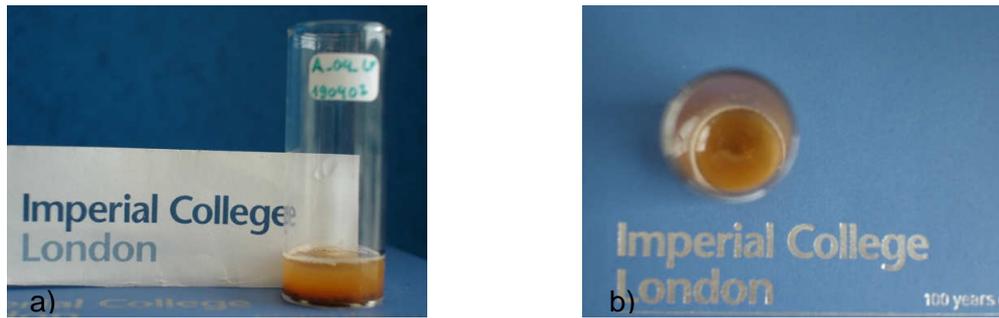


Figura 8.116 – Adobe ( $G^2$ -TL)  $t = 0$  hora, a) vista de frente e b) vista de topo.

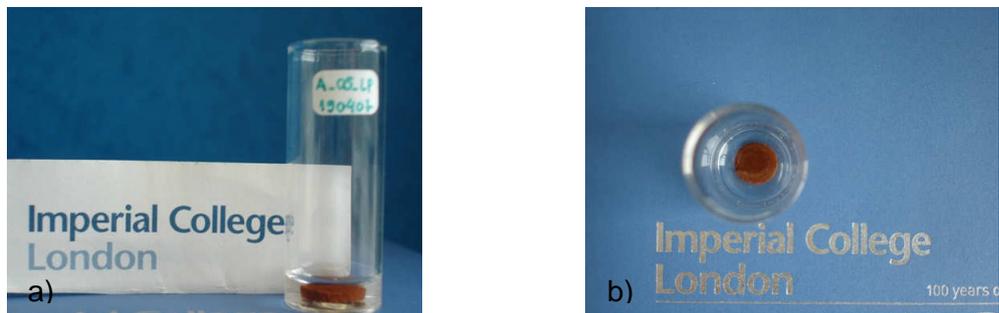


Figura 8.117 – Adobe ( $E^2G^2$ -TL)  $t = 0$  hora, a) vista de frente e b) vista de topo.



Figura 8.118 – Adobe  $t = 0$  hora para as seis amostras,  $E^2$ -TL,  $F^2$ -TL,  $E^2F^2$ -TL,  $G^2$ -TL,  $E^2G^2$ -TL, N-TL, respectivamente (vista de frente).

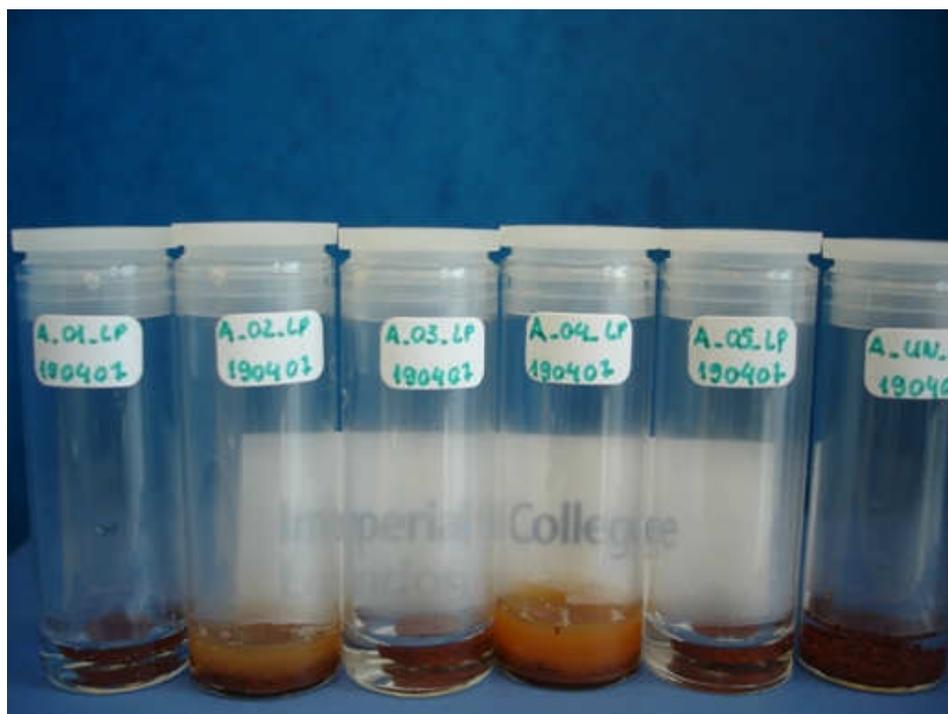


Figura 8.119 – Adobe  $t = 3$  horas para as seis amostras,  $E^2$ -TL,  $F^2$ -TL,  $E^2F^2$ -TL,  $G^2$ -TL,  $E^2G^2$ -TL, N-TL, respectivamente (vista de frente).

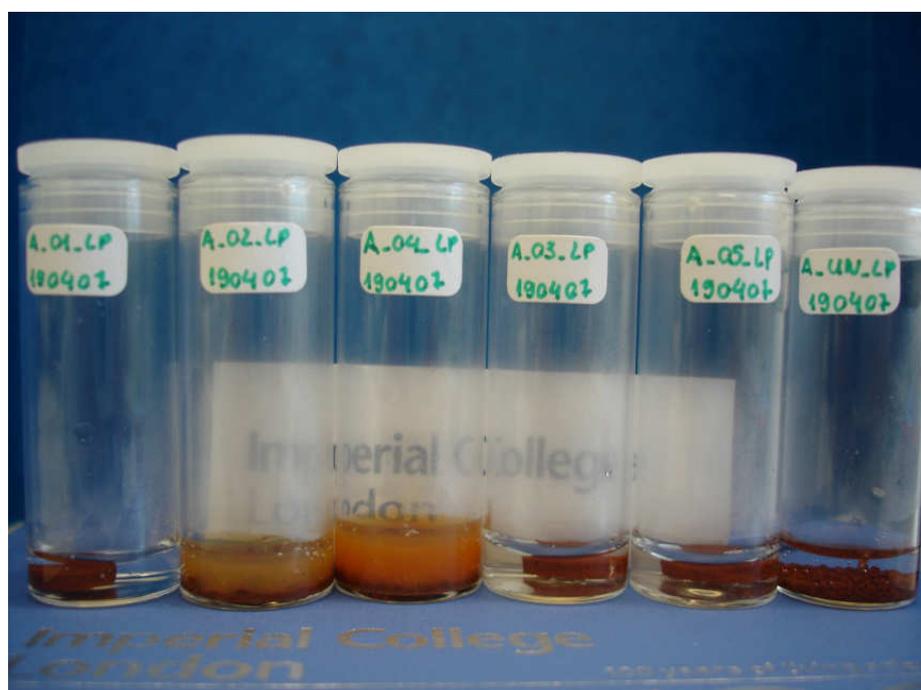


Figura 8.120 – Adobe  $t = 6$  horas para as seis amostras,  $E^2$ -TL,  $F^2$ -TL,  $E^2F^2$ -TL,  $G^2$ -TL,  $E^2G^2$ -TL, N-TL, respectivamente (vista de frente).

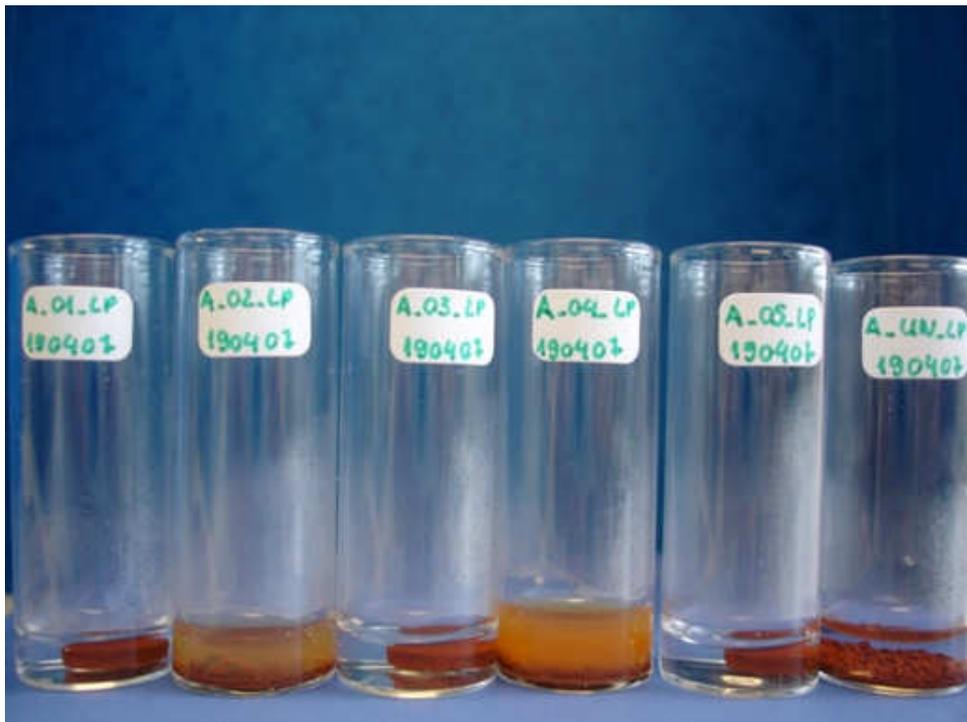


Figura 8.121 – Adobe  $t = 24$  horas para as seis amostras,  $E^2$ -TL,  $F^2$ -TL,  $E^2F^2$ -TL,  $G^2$ -TL,  $E^2G^2$ -TL, N-TL, respectivamente (vista de frente).

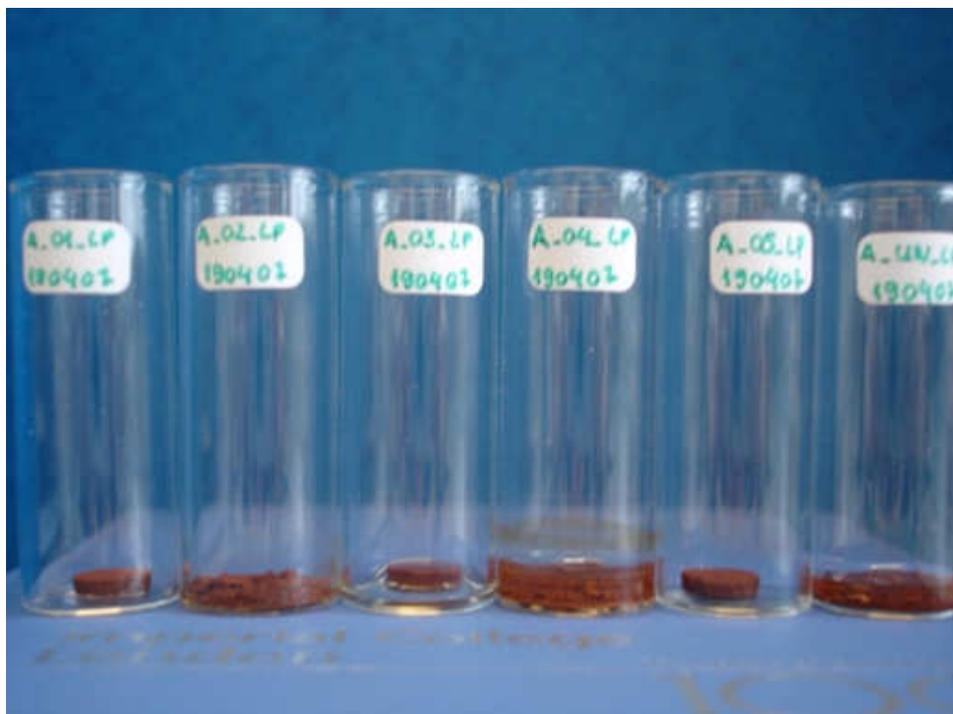


Figura 8.122 – Adobe  $t = 96$  horas para as seis amostras,  $E^2$ -TL,  $F^2$ -TL,  $E^2F^2$ -TL,  $G^2$ -TL,  $E^2G^2$ -TL, N-TL, respectivamente (vista de frente).

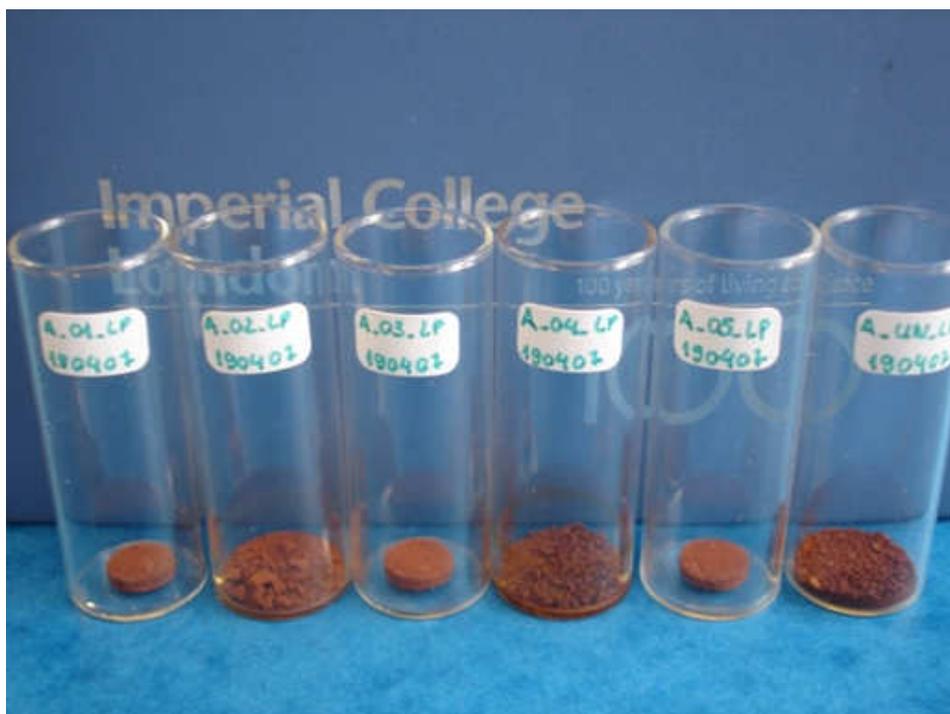


Figura 8.123 – Adobe  $t = 120$  horas para as seis amostras,  $E^2$ -TL,  $F^2$ -TL,  $E^2F^2$ -TL,  $G^2$ -TL,  $E^2G^2$ -TL, N-TL, respectivamente (vista de frente).

Participaram do processo de lixiviação os sistemas monofuncionais, membranas de propriedade única seja ela bactericida ou de hidrofobia, e sistemas bifuncionais para os quais foram depositadas sobre a mesma amostra de adobe camadas de membranas sol-gel hidrofóbicas e bactericidas.

Como é possível identificar no registro fotográfico, seis amostras foram analisadas. A amostra identificada com ( $E^2$ -TL) possui uma membrana monofuncional porosa de caráter hidrofóbico. A amostra identificada como ( $F^2$ -TL) recebeu aplicação de membrana monofuncional porosa com propriedade bactericida. A amostra ( $E^2F^2$ -TL) foi recoberta com um sistema de membranas porosas de caráter bifuncional. Primeiramente foi aplicada à amostra uma membrana sol-gel porosa de caráter hidrofóbico. Após uma semana, a membrana externa de propriedade bactericida foi aplicada e, a amostra foi levada para um tratamento térmico de temperatura aproximadamente de  $160^\circ\text{C}$  por 10 minutos. À amostra ( $G^2$ -TL) foi aplicada uma membrana sol-gel monofuncional otimizada com DCCA oriunda do sistema ( $F^2$ -TL). A amostra ( $E^2G^2$ -TL) também sofreu um processo de otimização do sistema ( $E^2F^2$ -TL)

com a adição de DCCA. A amostra (N-TL) foi utilizada como controle uma vez que a ela não foi aplicada nenhuma membrana sol-gel.

No momento ( $t=0$ ) em que as amostras de adobe N-TL, F<sup>2</sup>-TL e G<sup>2</sup>-TL foram colocadas nos recipientes com 0,75 mL de água, eles sofreram degradação completa. A saber, as amostras degradadas ao primeiro contato com a água foram as de adobe sem recobrimento (Figura 8.112), o adobe modificado pela membrana monofuncional bactericida (Figura 8.114) e o adobe modificado pela membrana monofuncional bactericida com aditivo de secagem (DCCA) (Figura 8.116). Já as amostras representadas nas Figuras de números 8.113, 8.115, 8.117 e 8.123 que conservaram sua integridade física e aparentemente uma boa aderência das membranas, foram as que possuíam membranas de caráter hidrofóbico (E<sup>2</sup>-TL, E<sup>2</sup>F<sup>2</sup>-TL, E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>-TL), sejam na versão mono ou bifuncional. No momento em que essas amostras foram colocadas em um recipiente com água foi possível observar a formação de pequenas bolhas, sugerindo que as amostras e suas membranas permaneceram porosas.

A fim de certificar a presença de poros nas membranas foram pipetadas gotículas de água na superfície das amostras de adobe modificadas com as membranas monofuncionais hidrofóbicas e com as membranas bifuncionais de caráter hidrofóbico-bactericida (amostras E<sup>2</sup>, E<sup>2</sup>F<sup>2</sup>, E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>). Todas as três amostras absorveram as gotículas de água. Isso quer dizer que a superfície permaneceu porosa e se manteve a sua integridade física durante o processo de degradação ambiental no contato com a água.

Esses resultados sugerem que uma vez modificada a arquitetura de superfícies por meio de membranas sol-gel porosas com propriedades hidrofóbicas, o adobe fica protegido contra a ação lixiviante da água, de acordo com o teste realizado nesse trabalho, permaneceu assim, com uma estrutura coesa. Já sem esse tratamento prévio, as membranas monofuncionais de caráter bactericida não resistiram ao contato com a água.

A fim de avaliar o efeito lixiviante da água e as possíveis interferências na arquitetura de superfície, na estrutura de poros e estrutura física do substrato de adobe e também nos sistemas compostos pelas amostras de adobe recobertas com as membranas sol-gel foram realizados testes de adsorção de nitrogênio. As Figuras 8.124 a 8.129 apresentam as isotermas de adsorção – dessorção de nitrogênio.

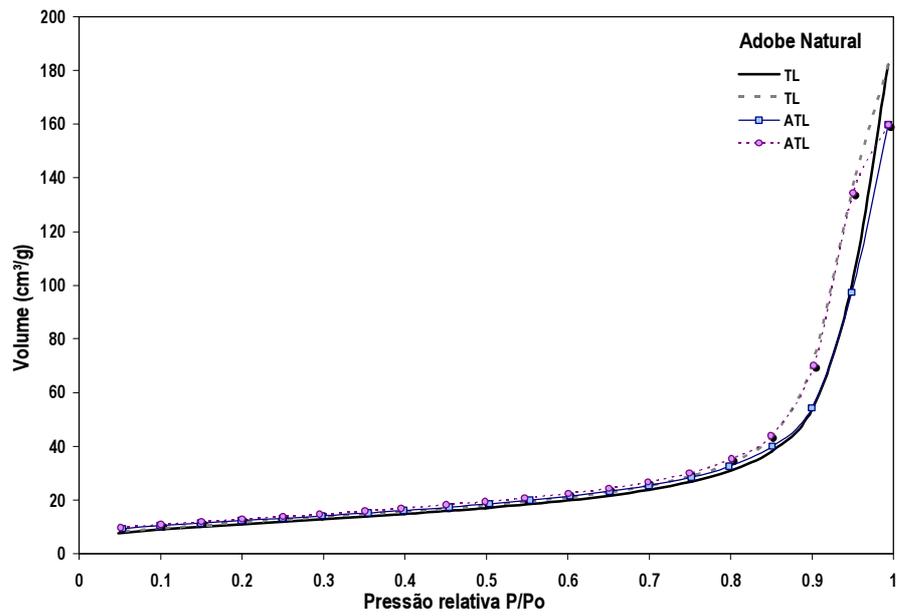


Figura 8.124 – Isothermas do adobe natural sob o efeito do teste de lixiviação (TL) e em seu estado natural (ATL).

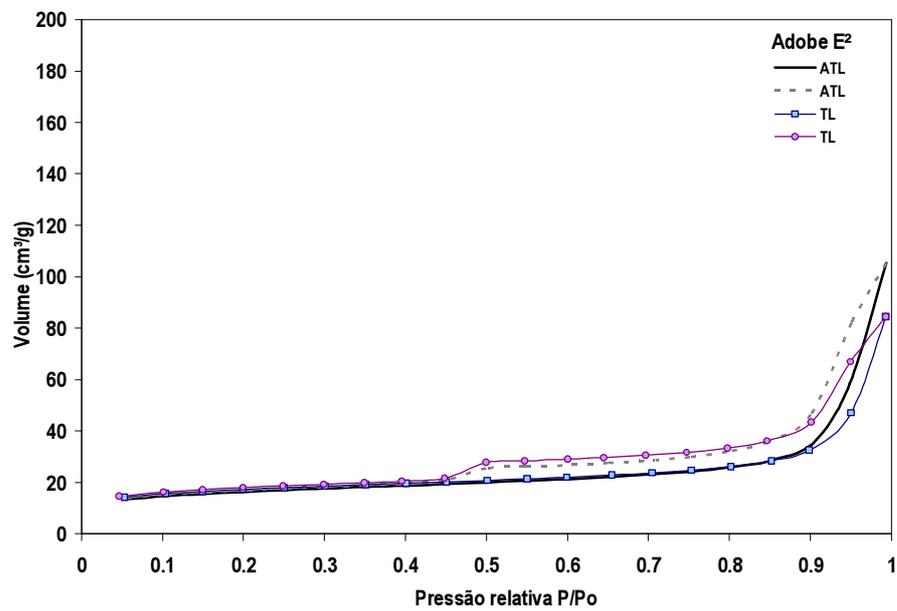


Figura 8.125 – Isothermas do adobe com aplicação da membrana E<sup>2</sup> antes do teste de lixiviação (ATL) e após o teste de lixiviação (TL).

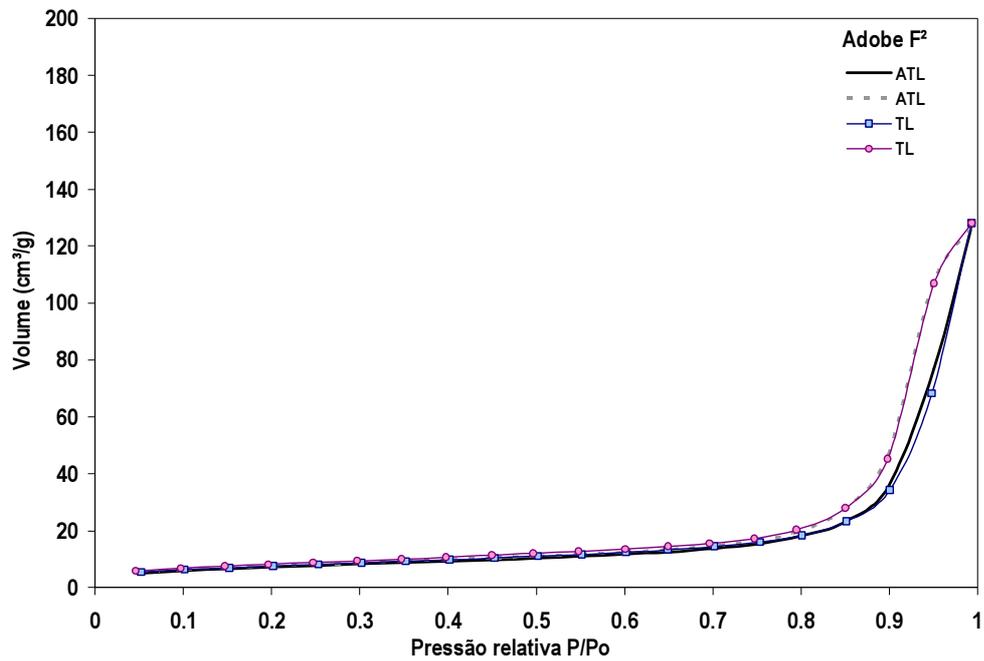


Figura 8.126 – Isothermas do adobe com aplicação da membrana F<sup>2</sup> antes do teste de lixiviação (ATL) e após o teste de lixiviação (TL).

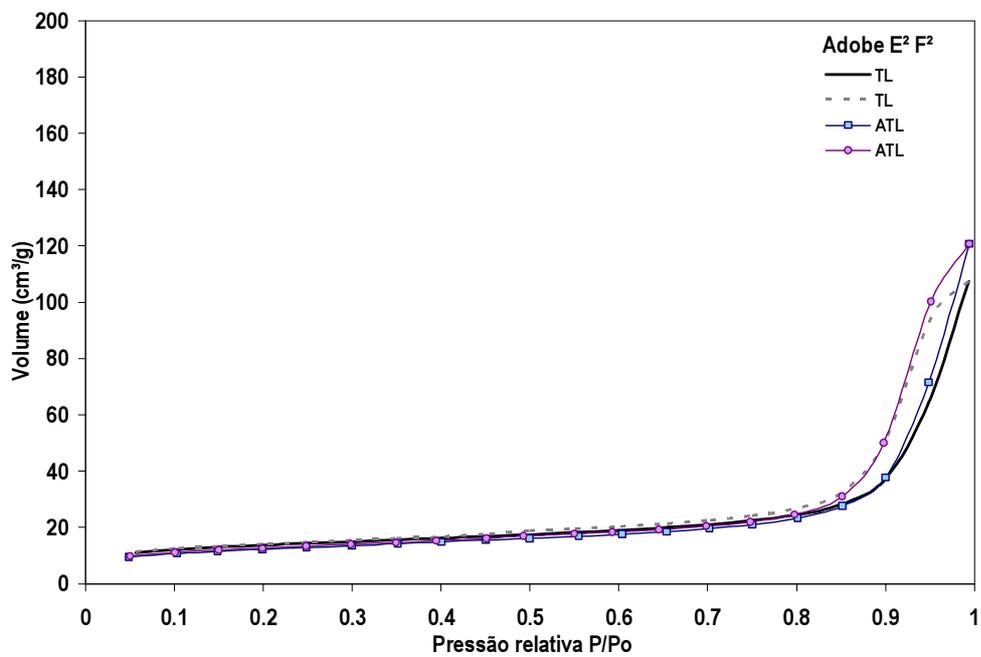


Figura 8.127 – Isothermas do adobe com aplicação da membrana E<sup>2</sup>F<sup>2</sup> antes do teste de lixiviação (ATL) e após o teste de lixiviação (TL).

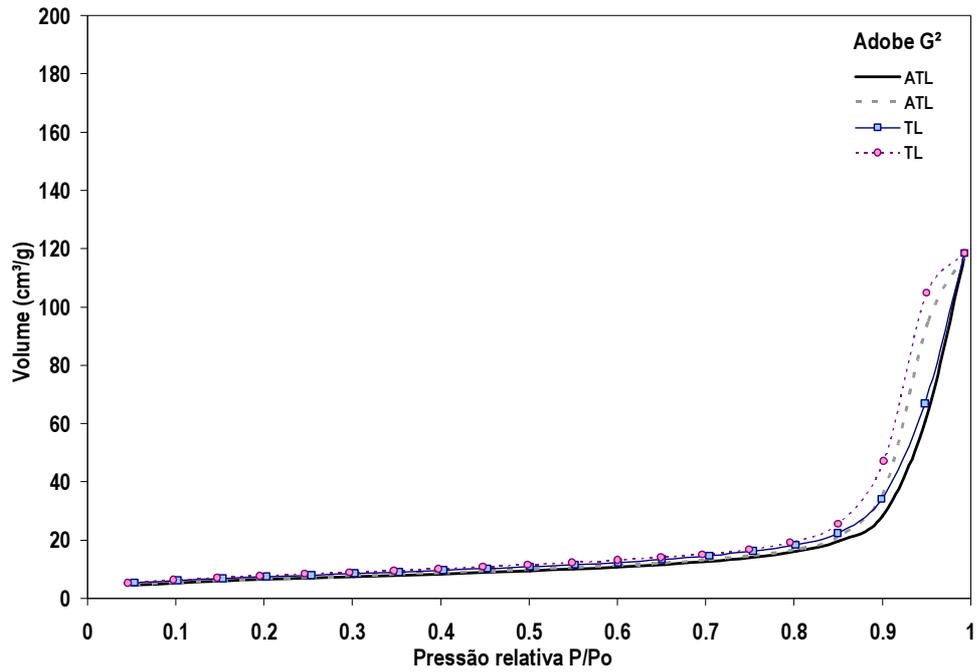


Figura 8.128 – Isothermas do adobe com aplicação da membrana  $G^2$  antes do teste de lixiviação (ATL) e após o teste de lixiviação (TL).

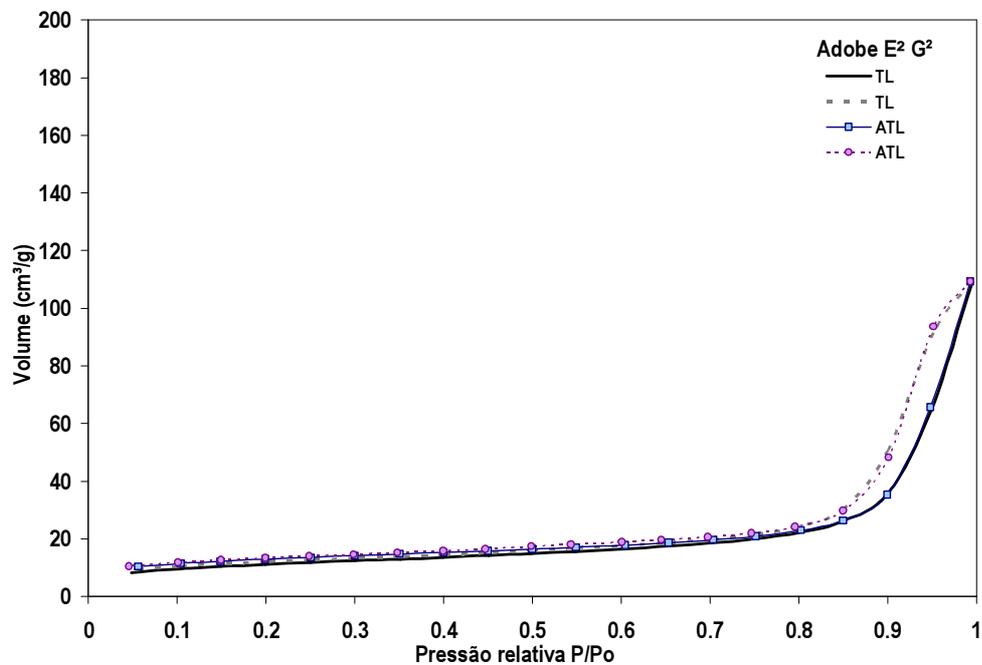


Figura 8.129 – Isothermas do adobe com aplicação da membrana  $F^2G^2$  antes do teste de lixiviação (ATL) e após o teste de lixiviação (TL).

Todas as amostras de adobe com arquiteturas de superfícies modificadas pelas membranas sol-gel, desenvolvidas nesse trabalho, antes e após o teste de lixiviação  $E^2$ -TL,  $F^2$ -TL,  $E^2F^2$ -TL,  $G^2$ -TL,  $E^2G^2$ -TL sofreram uma diminuição no volume adsorvido de nitrogênio, quando comparadas com o adobe sem recobrimento. Para a amostra de adobe sem recobrimento após o teste de lixiviação a pressões relativas  $P/P_0$  igual a 1, o volume de nitrogênio adsorvido foi de aproximadamente  $180 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Para as demais amostras citadas, esse volume ficou na faixa de  $120 \text{ cm}^3/\text{g}$ , aproximadamente.

Quando se compara amostras de uma mesma modalidade de membrana, como por exemplo, o adobe modificado pela membrana  $F^2$ , no teste de lixiviação ( $F^2$ -TL), não é possível observar mudanças significativas no volume de nitrogênio adsorvido. Esse comportamento pode ser observado em todas as seis amostras de adobe que passaram pelo teste de lixiviação.

Foi observado somente na amostra de adobe  $E^2$  uma alteração na forma da histerése, tanto antes, como, após o processo de lixiviação. De acordo com a literatura (LOWELL e SHIELDS, 1987) isso pode estar indicando uma alteração na morfologia dos poros dessa amostra.

Com o intuito de avaliar melhor a estrutura de poros e suas interferências nas propriedades superficiais das amostras, bem como os efeitos do teste de lixiviação na arquitetura de superfície das amostras, fez-se um acompanhamento das curvas DV ( $\log d$ ), da distribuição do volume de poros por volume da superfície tomando com base a curva de dessorção do processo de adsorção de nitrogênio. Para tais análises utilizou-se o método BJH (Figuras 8.130 a 8.135).

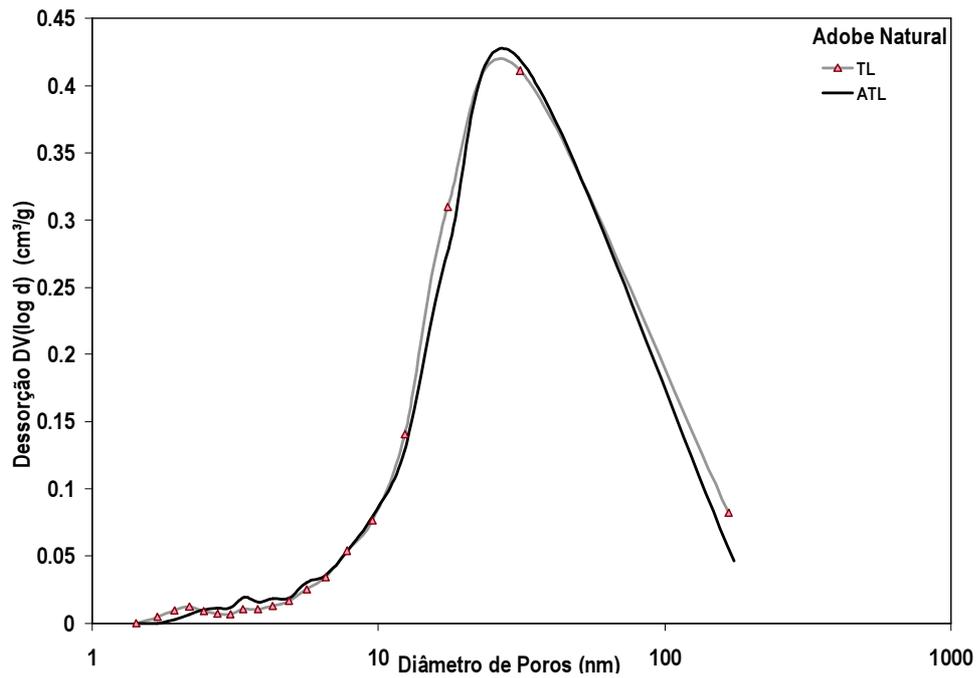


Figura 8.130 – Distribuição de tamanhos de poros por volume do adobe natural, antes (ATL) e após (LT) o teste de lixiviação.

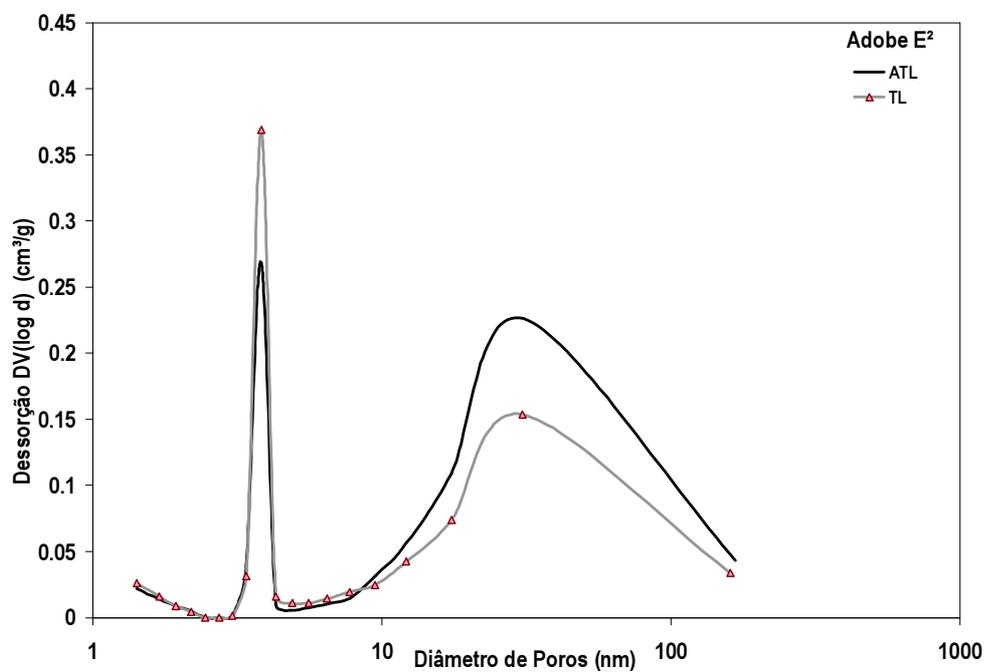


Figura 8.131 – Distribuição de tamanhos de poros por volume da amostra do adobe com aplicação de membrana  $E^2$  antes (ATL) e após (LT) o teste de lixiviação.

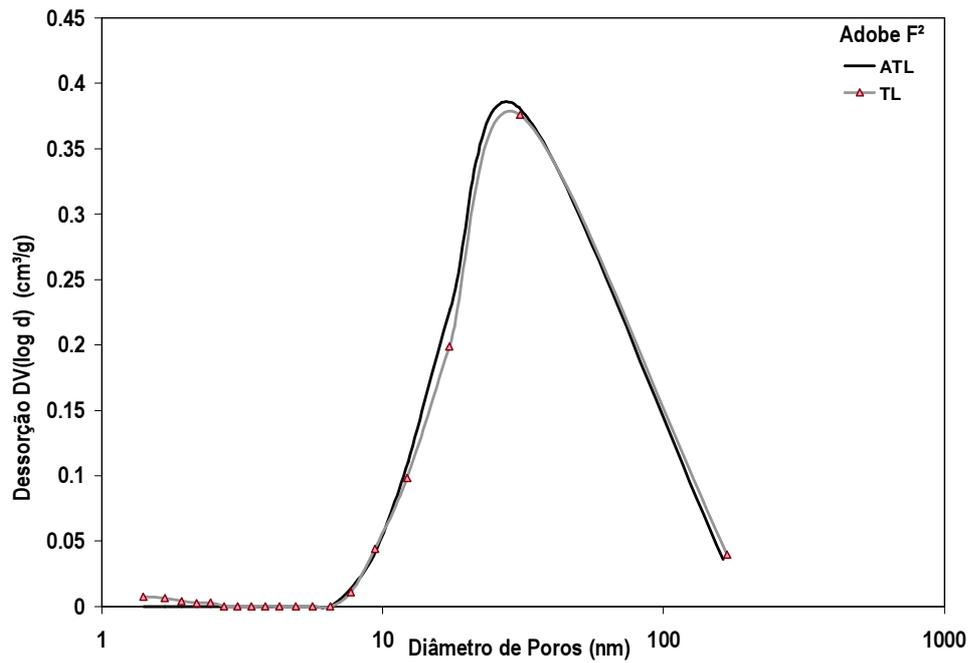


Figura 8.132 – Distribuição de tamanhos de poros por volume da amostra do adobe com aplicação de membrana F<sup>2</sup> antes (ATL) e após (LT) o teste de lixiviação.

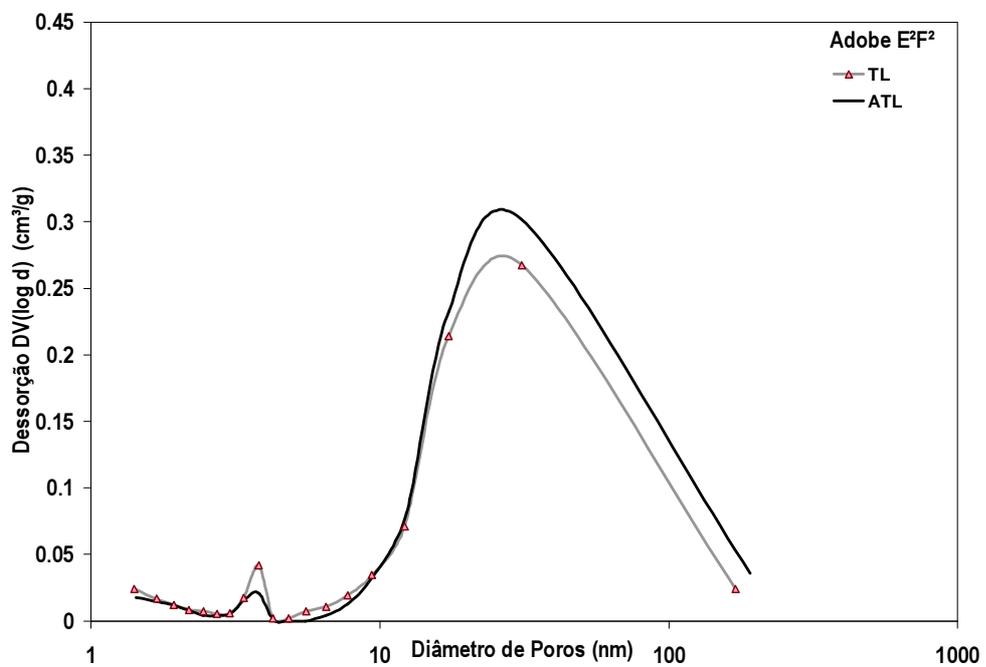


Figura 8.133 – Distribuição de tamanhos de poros por volume da amostra do adobe com aplicação de membrana E<sup>2</sup>F<sup>2</sup> antes (ATL) e após (LT) o teste de lixiviação.

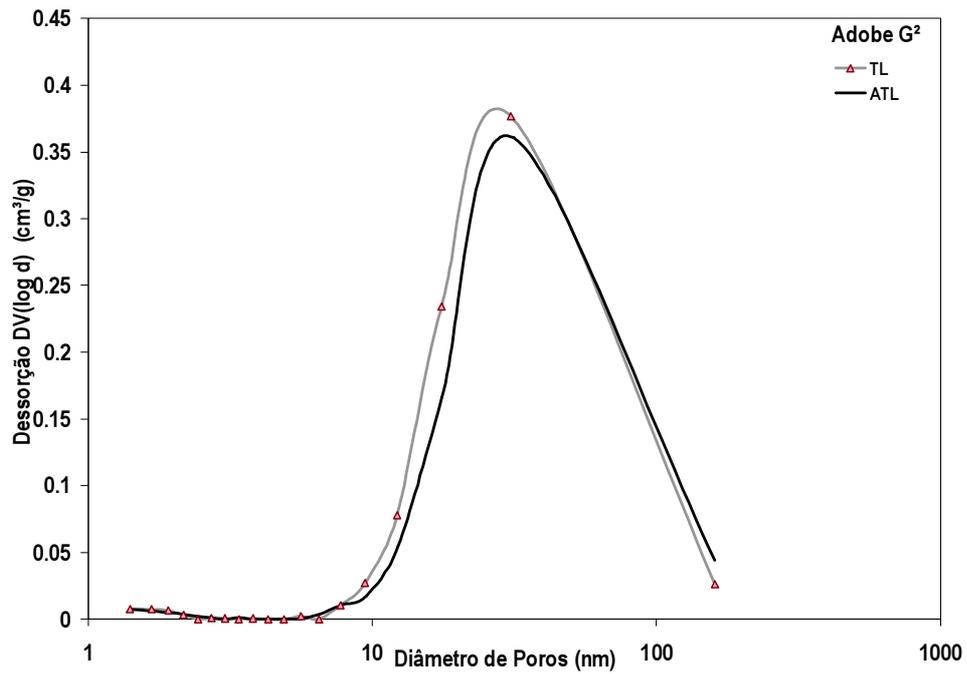


Figura 8.134 – Distribuição de tamanhos de poros por volume da amostra do adobe com aplicação de membrana  $G^2$  antes (ATL) e após (LT) o teste de lixiviação.

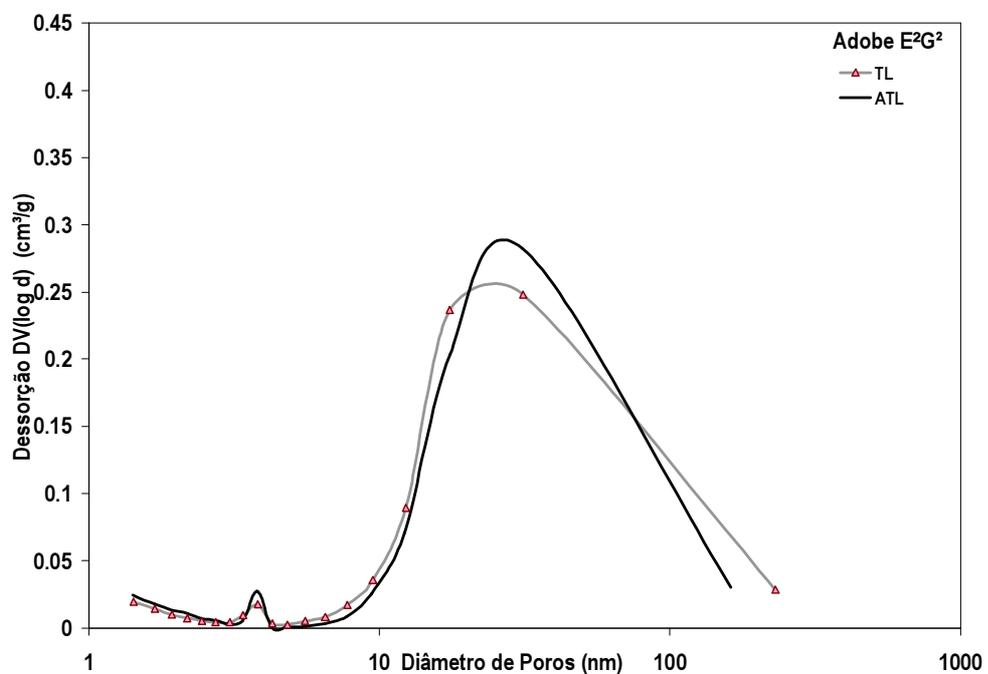


Figura 8.135 – Distribuição de tamanhos de poros por volume da amostra do adobe com aplicação de membrana  $E^2G^2$  antes (ATL) e após (LT) o teste de lixiviação.

Dentro da faixa de mesoporos, curvas de volume desorvido DV (log d) (Figuras 8.130 a 8.135), não apresentam alterações significativas nas amostras de adobe com a mesma aplicação de membrana sol-gel.

Porém, pode-se constatar que as tipologias das curvas sofrem alterações quando comparadas entre os diferentes sistemas. De acordo com as amostras estudadas nesse trabalho, as tipologias das curvas citadas podem ser divididas em dois grupos. O primeiro grupo é formado por 3 amostras: adobe sem recobrimento, e os sistemas de adobe com as membranas  $F^2$  e  $G^2$ . O segundo grupo também é formado por 3 amostras: os sistemas de adobe com as membranas  $E^2$ ,  $E^2F^2$ ,  $E^2G^2$ . Tanto o sistema de membranas  $F^2$  e  $G^2$  são recobrimentos sol-gel à base de titânia. Observou-se pelo teste de lixiviação (Figuras 8.112, 8.114, 8.116, e 8.118) que as amostras do primeiro grupo apresentaram uma degradação completa e instantânea no contato com a água. Esses resultados sugerem que a tipologia das curvas de distribuição de poros para essas amostras de adobe recobertas com as membranas de titânia pode ser um indicativo que naquela faixa de tamanho e distribuição de poros ocorra uma propensão à falência de suas estruturas físicas, quando completamente imersas em água.

As Figuras 8.136 a 8.141 mostram as curvas de distribuição de poros por volume e por área das amostras de adobe modificadas pelos sistemas de membranas sol-gel monofuncionais ( $E^2$ ,  $F^2$ ,  $G^2$ ) e bifuncionais ( $E^2F^2$ ,  $E^2G^2$ ). Obtidas antes e após o processo de lixiviação.

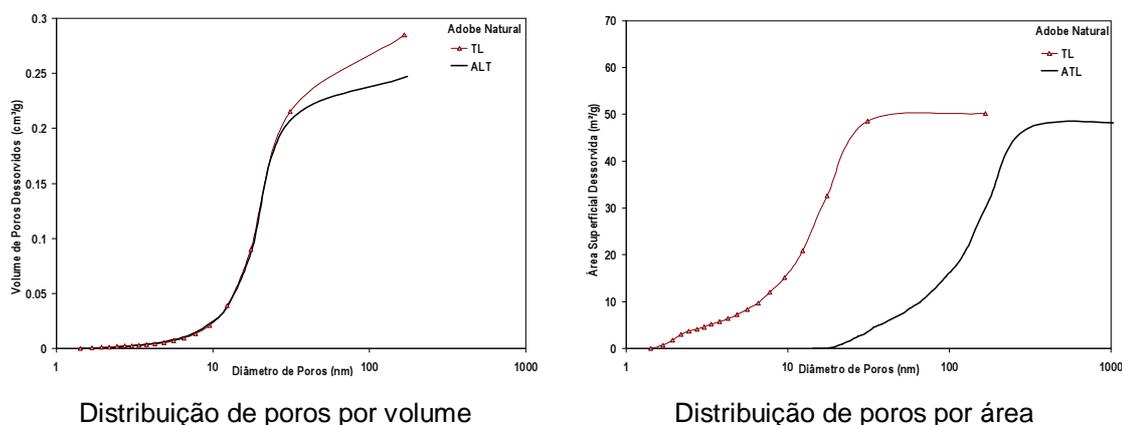


Figura 8.136 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros por volume e por área respectivamente do adobe natural antes (ATL) e após (TL) o teste de lixiviação.

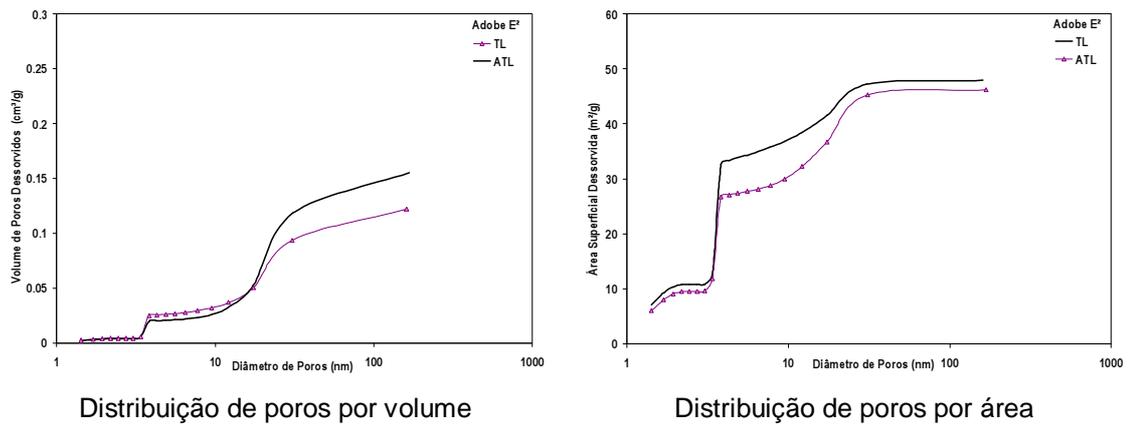


Figura 8.137 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros por volume e por área respectivamente da amostra de adobe com aplicação da membrana E<sup>2</sup> antes (ATL) e após (TL) o teste de lixiviação.

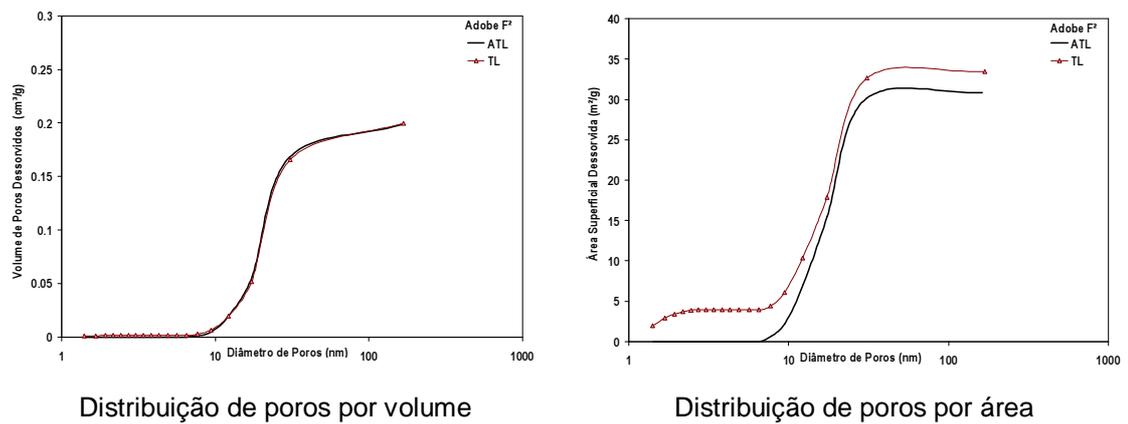


Figura 8.138 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros por volume e por área respectivamente da amostra de adobe com aplicação da membrana F<sup>2</sup> antes (ATL) e após (TL) o teste de lixiviação.

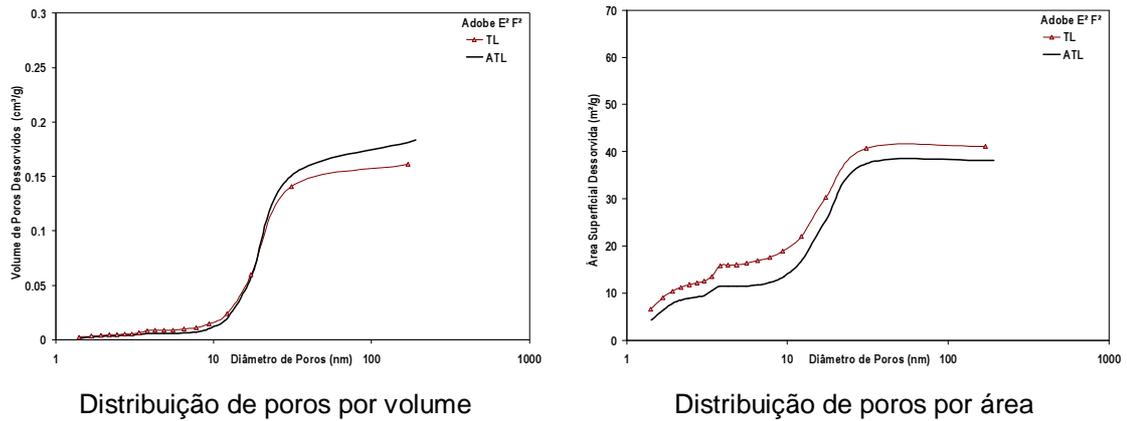


Figura 8.139 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros por volume e por área respectivamente da amostra de adobe com aplicação da membrana E<sup>2</sup>F<sup>2</sup> antes (ATL) e após (TL) o teste de lixiviação.

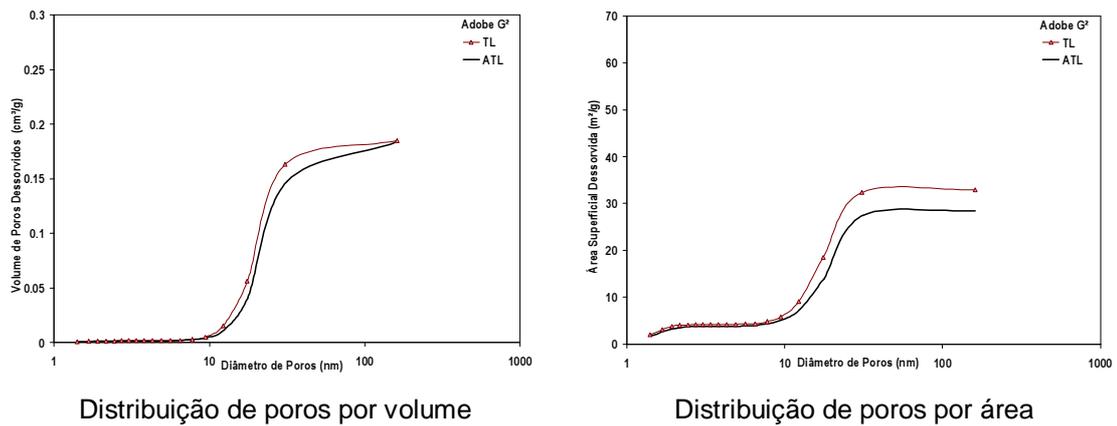


Figura 8.140 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros por volume e por área respectivamente da amostra de adobe com aplicação da membrana G<sup>2</sup> antes (ATL) e após (TL) o teste de lixiviação.

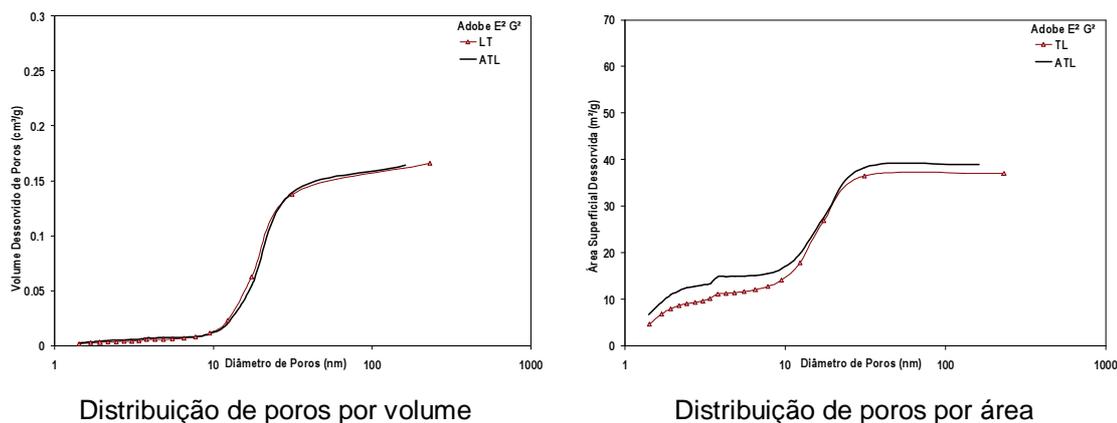


Figura 8.141 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros por volume e por área respectivamente da amostra de adobe com aplicação da membrana  $E^2G^2$  antes (ATL) e após (TL) o teste de lixiviação.

Observa-se também que para os sistemas de membranas sol-gel bifuncionais  $E^2F^2$  e  $E^2G^2$  as curvas de distribuição de poros por área se apresentam de forma bimodal, quando comparadas com os sistemas de membranas monofuncionais  $F^2$  e  $G^2$ . As amostras de adobe com membranas  $E^2F^2$  e  $E^2G^2$  apresentaram um aumento da área superficial dessorvida referentes a poros de aproximadamente 5 nm.

Já para a amostra de adobe modificada pela membrana monofuncional  $E^2$ , a variação estrutural observada foi mais expressiva quando comparada com as demais amostras, sendo que a área superficial dessorvida para poros de aproximadamente 5 nm foi de aproximadamente  $35 \text{ m}^2/\text{g}$ .

As curvas de distribuição de poros por área e por volume de uma mesma amostra de adobe modificada por membranas sol-gel, antes e após o teste de lixiviação, não permitiram observar mudanças significativas. Isso pode ser um indício que a membrana sol-gel modificou a arquitetura de superfície da amostra e que as novas propriedades foram conservadas mesmo após o processo de lixiviação realizado neste trabalho. Todas as amostras modificadas pelas membranas a prova d'água apresentaram poros na faixa de 5 nm antes e após o teste de lixiviação.

A Tabela 8.13 apresenta os resultados de área superficial específica, volume específico de poros e diâmetro médio de poros pelo método BET de adsorção de nitrogênio para as amostras de adobe com arquitetura superficial modificada pelos sistemas de membranas sol-gel ( $E^2$ ,  $F^2$ ,  $E^2F^2$ ,  $G^2$ ,  $E^2G^2$ ), após o teste de lixiviação.

Tabela 8.13 – Análise da estrutura de poros das amostras de adobe modificadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel avaliadas após o teste de lixiviação.

Adsorção de Nitrogênio - Método BET						
Sistemas	Precusores	Camadas	Sp (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (nm)	Propriedades
Adobe natural	ausente	0	41,57	0,28	27,11	hidrofílico
Adobe - E <sup>2</sup>	TEOS & MTES	5	55,13	0,13	9,48	a prova d'água
Adobe - F <sup>2</sup>	Ti <sup>iv</sup>	5	27,23	0,20	29,08	bactericida
Adobe - E <sup>2</sup> F <sup>2</sup>	TEOS & MTES + Ti <sup>iv</sup>	10	45,38	0,17	14,66	a prova d'água & bactericida
Adobe - G <sup>2</sup>	Ti <sup>iv</sup> & DCCA	5	26,59	0,18	27,55	bactericida
Adobe - E <sup>2</sup> G <sup>2</sup>	TEOS & MTES + Ti <sup>iv</sup> & DCCA	10	38,1	0,17	17,79	a prova d'água & bactericida

A Tabela 8.14, antes do teste de lixiviação, e a Tabela 8.15, após o teste de lixiviação, apresentam um comparativo de resultados de área superficial de vários métodos diferentes de adsorção de nitrogênio (*Sp*, área externa t-método, área superficial de microporos t-método) e o coeficiente de correlação do método BET.

Tabela 8.14 – Perfil da área superficial gerado por diferentes métodos das amostras de adobe modificadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel.

Perfil Área Superficial - Adsorção de Nitrogênio					
Sistemas	Precusores	Sp (m <sup>2</sup> /g) Método BET	Coefficiente de Correlação (BET)	Área Externa (m <sup>2</sup> /g) t-Método	Área Superficial de Micro Poros (m <sup>2</sup> /g) t-Método
Adobe uncaoted	ausente	44,15	0,99	43,35	0,80
Adobe - E <sup>2</sup>	TEOS & MTES	52,63	0,99	34,37	18,25*
Adobe - F <sup>2</sup>	Ti <sup>iv</sup>	25,90	0,99	25,9	0
Adobe - E <sup>2</sup> F <sup>2</sup>	TEOS & MTES + Ti <sup>iv</sup>	41,19	0,99	32,91	8,28*
Adobe - G <sup>2</sup>	Ti <sup>iv</sup> & DCCA	23,21	0,99	23,21	0
Adobe - E <sup>2</sup> G <sup>2</sup>	TEOS & MTES + Ti <sup>iv</sup> & DCCA	42,89	0,99	32,01	10,87*

\* valor apenas qualitativo

Tabela 8.15 – Perfil da área superficial gerado por diferentes métodos das amostras de adobe modificadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel avaliadas após o teste de lixiviação

Perfil Área Superficial - Adsorção de Nitrogênio					
Sistemas	Precusores	Sp (m <sup>2</sup> /g) Método BET	Coefficiente de Correlação (BET)	Área Externa (m <sup>2</sup> /g) t-Método	Área Superficial de Micro Poros (m <sup>2</sup> /g) t-Método
Adobe natural	ausente	41,57	0,99	41,57	0
Adobe - E <sup>2</sup>	TEOS & MTES	55,13	0,99	34,2	20,93*
Adobe - F <sup>2</sup>	Ti <sup>iv</sup>	27,23	0,99	27,23	0
Adobe - E <sup>2</sup> F <sup>2</sup>	TEOS & MTES + Ti <sup>iv</sup>	45,38	0,99	33,30	12,07*
Adobe - G <sup>2</sup>	Ti <sup>iv</sup> & DCCA	26,59	0,99	26,59	0
Adobe - E <sup>2</sup> G <sup>2</sup>	TEOS & MTES + Ti <sup>iv</sup> & DCCA	38,10	0,99	32,74	5,36*

\* valor apenas qualitativo

Um coeficiente de correlação BET de 0,99 indica uma aplicabilidade do método BET para o material analisado (LOWELL e SHIELDS, 1987) com relação à área superficial. Antes e após o teste de lixiviação (Tabela 8.14 e 8.15) todas as amostras de adobe

modificadas pelos sistemas de membranas sol-gel, bem como o adobe sem recobrimento apresentaram um coeficiente de correlação de 0,99.

Somente para as amostras que continham a membrana E<sup>2</sup>, seja na forma monofuncional, seja na forma bifuncional é que foi possível observar a presença de microporos. Embora o equipamento Autosorb-1 (Quantachrome) não seja capacitado para fornecer precisamente os dados de área superficial de microporos, pode-se afirmar que existem microporos naquelas amostras, antes e após o teste de lixiviação de acordo com os valores apresentados nas Tabelas 8.14 e 8.15.

A Tabela 8.16, antes do teste de lixiviação e a Tabela 8.17, após o teste de lixiviação apresentam um comparativo entre os resultados de dimensão fractal por meio de dois métodos (NK e FHH).

Tabela 8.16 – Dimensão Fractal das amostras de adobe modificadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel.

<b>Sistema de Membranas Sol-gel na Superfície do Adobe</b>			
Adsorção de Nitrogênio			
Sistema	NK Método de Dimensão Fractal, D	Método de Dimensão Fractal FHH :	
		Desconsiderando o efeito da tensão superficial do adsorbato, D	Considerando o efeito da tensão superficial do adsorbato, D
Adobe natural	2,45	1,61	2,54
Adobe - E <sup>2</sup>	2,75	2,04	2,68
Adobe - P <sup>2</sup>	2,45	1,39	2,46
Adobe - E <sup>2</sup> P <sup>2</sup>	2,6	1,8	2,6
Adobe - G <sup>2</sup>	2,48	1,31	2,44
Adobe - E <sup>2</sup> G <sup>2</sup>	2,65	1,88	2,63

Tabela 8.17 – Dimensão Fractal das amostras de adobe modificadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel avaliadas após o teste de lixiviação.

<b>Sistema de Membranas Sol-gel na Superfície do Adobe</b>			
Teste de Lixiviação - Adsorção de Nitrogênio			
Sistema	NK Método de Dimensão Fractal, D	Método de Dimensão Fractal FHH :	
		Desconsiderando o efeito da tensão superficial do adsorbato, D	Considerando o efeito da tensão superficial do adsorbato, D
Adobe natural	2,47	1,29	2,43
Adobe - E <sup>2</sup>	2,87	2,01	2,7
Adobe - P <sup>2</sup>	2,48	1,41	2,47
Adobe - E <sup>2</sup> P <sup>2</sup>	2,65	1,92	2,64
Adobe - G <sup>2</sup>	2,48	1,39	2,46
Adobe - E <sup>2</sup> G <sup>2</sup>	2,63	1,67	2,55

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 8.16 e 8.17, não foi possível observar grandes alterações nas dimensões fractais pelos métodos NK e FHH, entre as amostras de adobe modificadas pelas membranas sol-gel monofuncionais e bifuncionais, mesmo após passarem pelo teste de lixiviação.

O efeito lixiviante da água na rugosidade de superfície das amostras de adobe modificadas pelas membranas sol-gel, que permaneceram coesas ( $E^2$ ,  $E^2F^2$ ,  $E^2G^2$ ) após o teste de lixiviação, foi avaliado pelo interferômetro de luz branca, Zygo®. As Figuras 8.142 a 8.150 e Tabela 8.18 apresentam as imagens e os dados de área superficial do equipamento Zygo®. As imagens foram realizadas sob as mesmas condições citadas anteriormente.

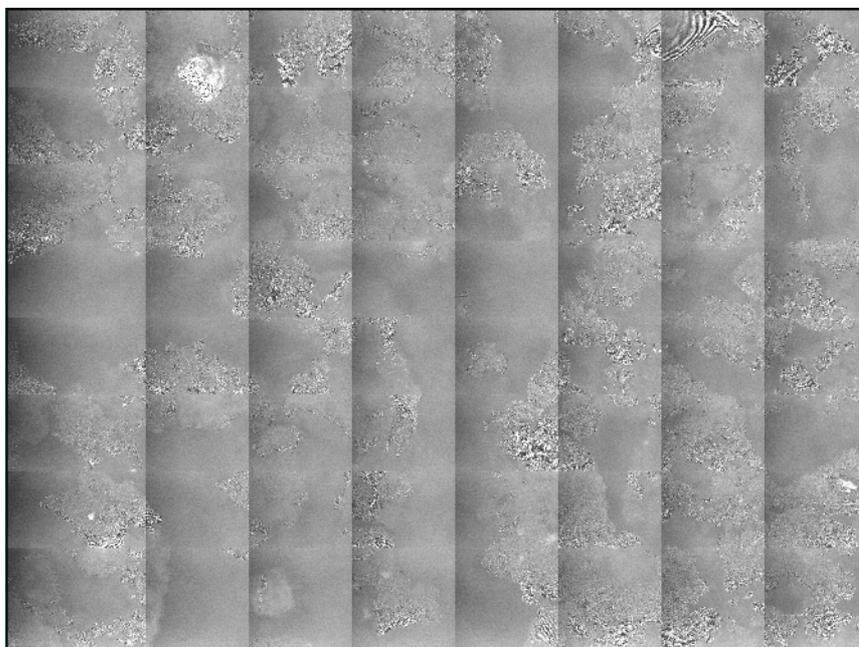


Figura 8.142 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional  $E^2$  - TL após o teste de lixiviação.

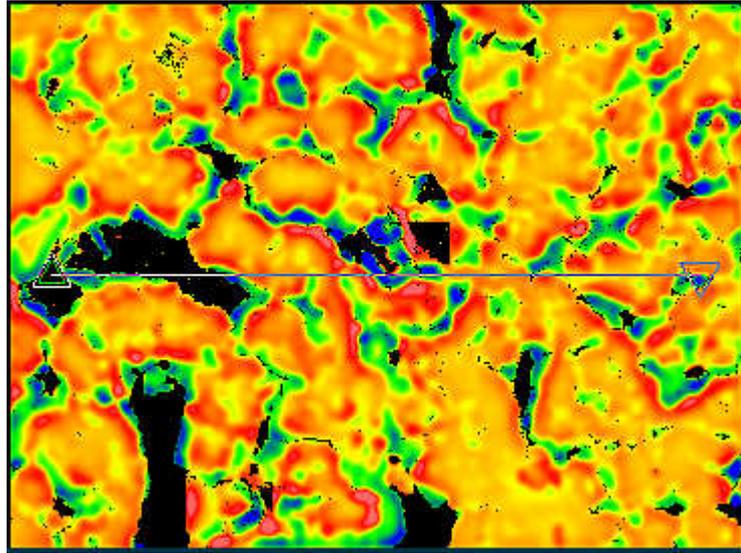


Figura 8.143 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície , vista de topo, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E<sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação.

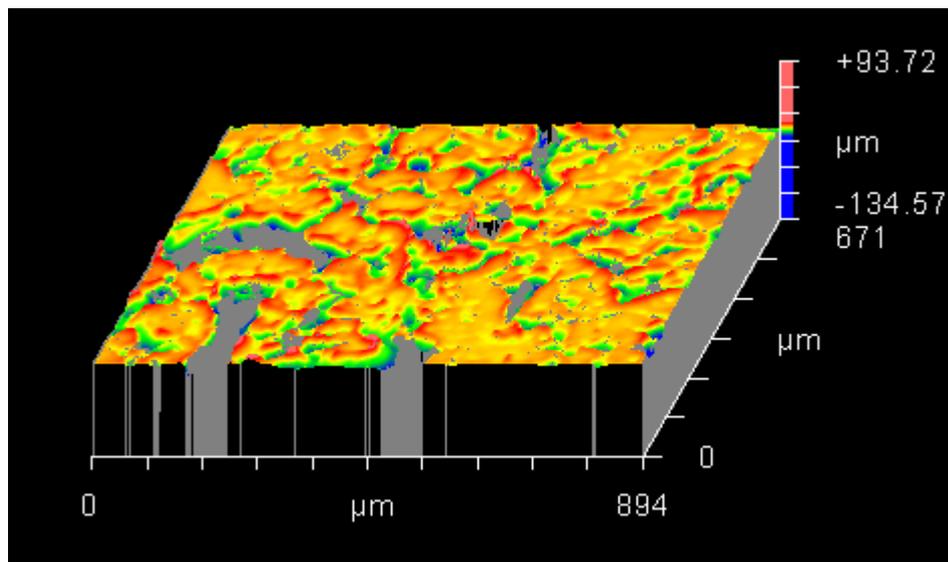


Figura 8.144 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E<sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação.

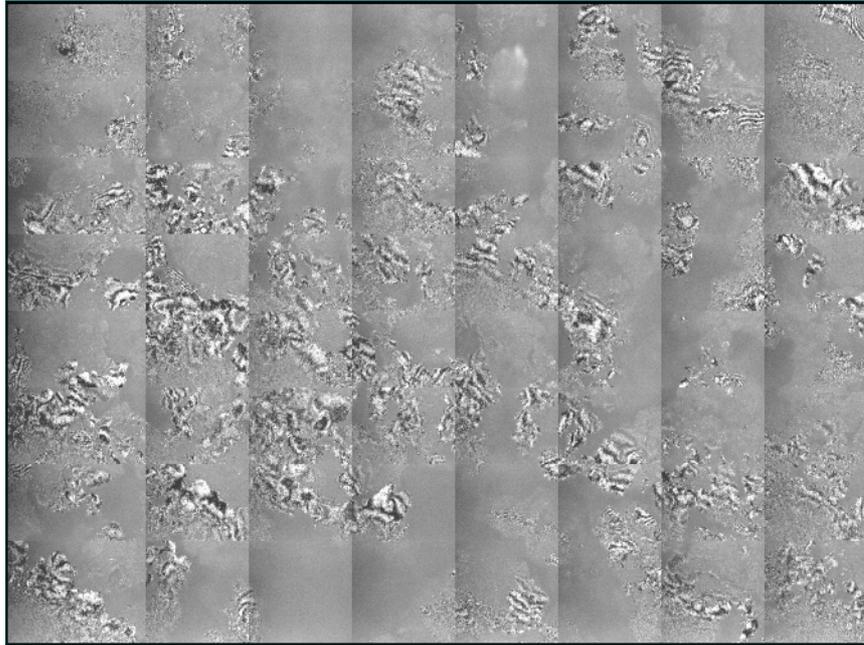


Figura 8.145 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional  $E^2F^2$  - TL após o teste de lixiviação.

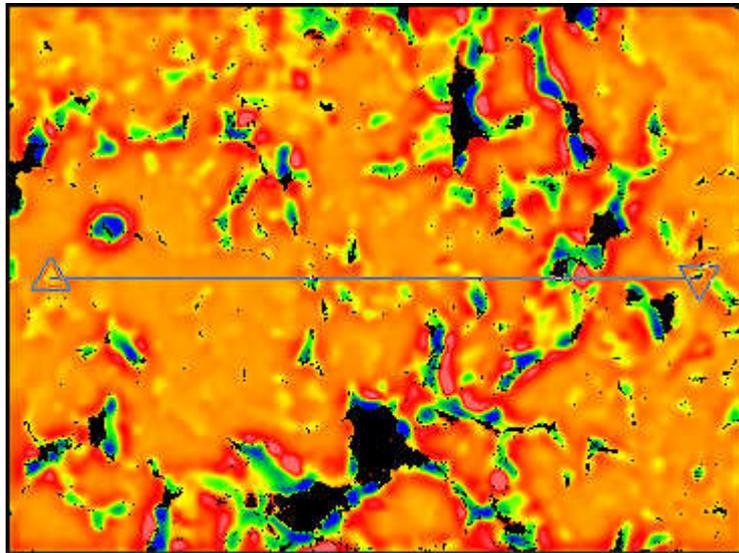


Figura 8.146 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície , vista de topo, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional  $E^2F^2$  - TL após o teste de lixiviação.

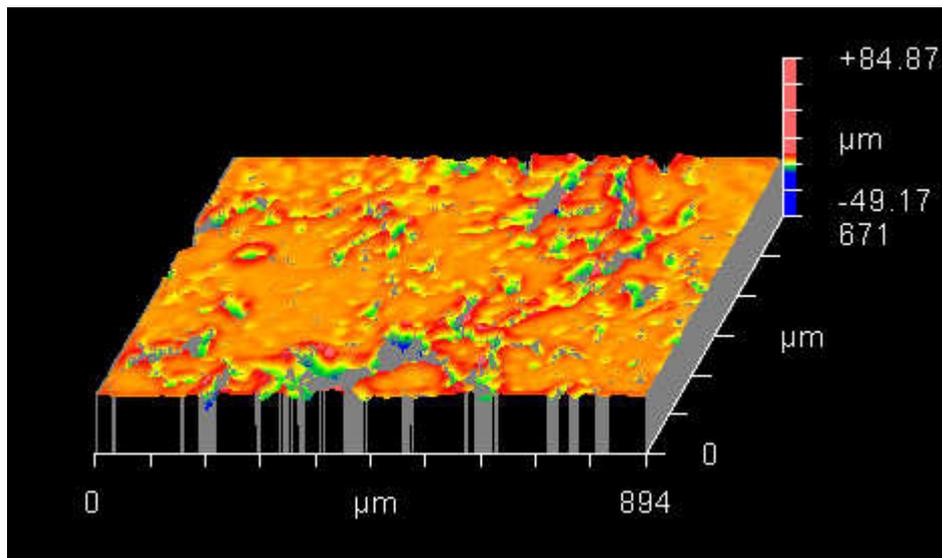


Figura 8.147 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E<sup>2</sup>F<sup>2</sup>- TL após o teste de lixiviação.

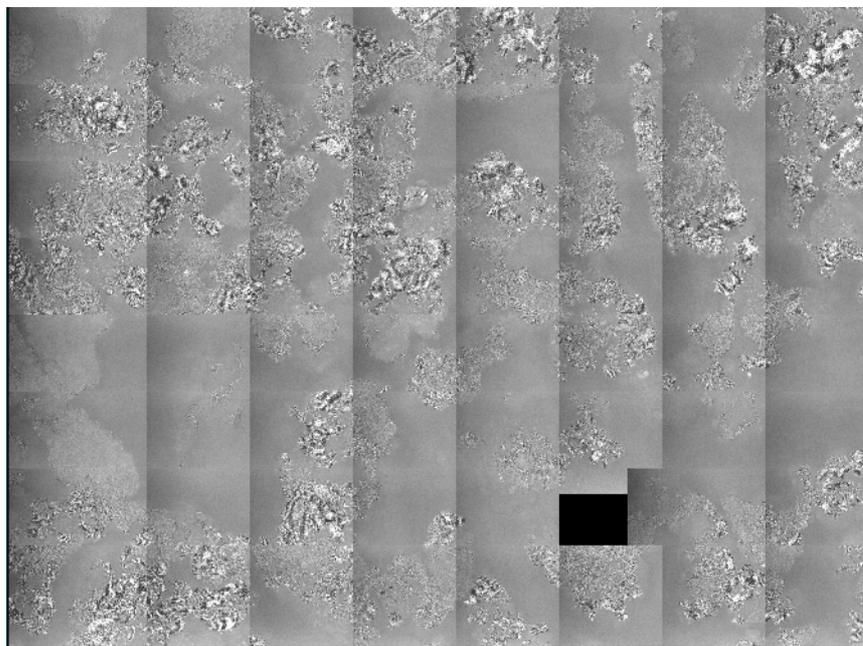


Figura 8.148 – Construção da imagem (8x8) de Zygo®, mapa de intensidade, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação.

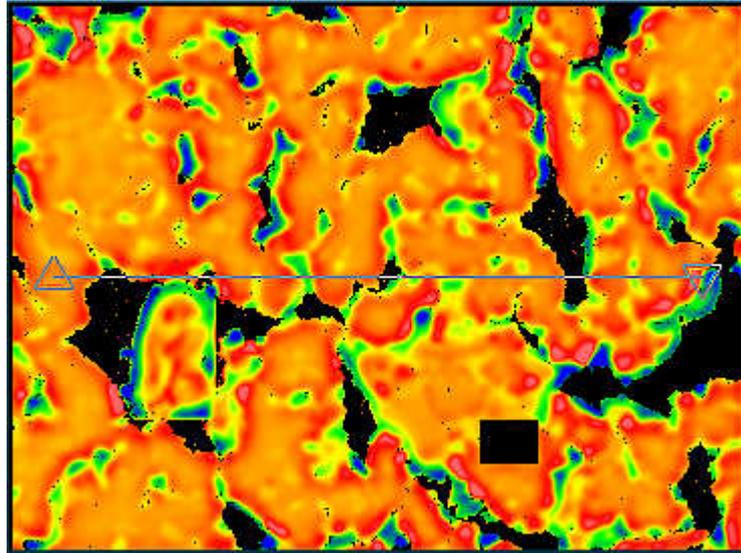


Figura 8.149 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície , vista de topo, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup> - TL após o teste de lixiviação.

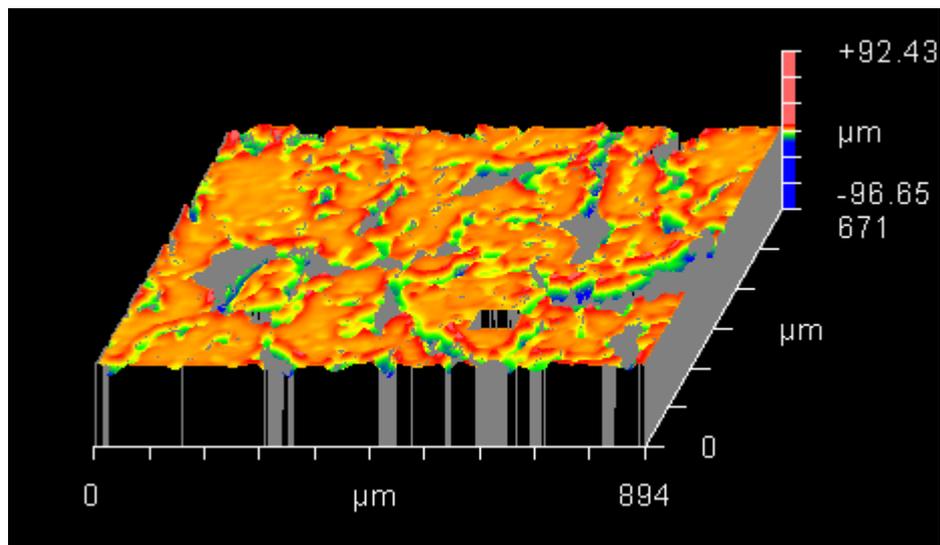


Figura 8.150 – Imagem de Zygo® da rugosidade de superfície, vista em perspectiva, da amostra de adobe funcionalizada pela membrana monofuncional E<sup>2</sup>G<sup>2</sup>- TL após o teste de lixiviação.

Tabela 8.18 – Análise da rugosidade superficial por meio dos dados de área superficial (Zygo®) das amostras de adobe natural e funcionalizadas com a aplicação dos sistemas de membranas sol-gel  $E^2$  - TL,  $E^2F^2$  - TL e  $E^2G^2$  - TL após o teste de lixiviação.

<b>Amostras</b>	<b>Fator de rugosidade</b>	<b>Área superficial (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Área (mm<sup>2</sup>)</b>
<b>Adobe <math>E^2</math> - TL</b>	<b>4,76</b>	<b>3,17</b>	<b>0,55</b>
<b>Adobe <math>E^2F^2</math> - TL</b>	<b>3,63</b>	<b>2,63</b>	<b>0,57</b>
<b>Adobe <math>E^2G^2</math> - TL</b>	<b>4,31</b>	<b>2,84</b>	<b>0,53</b>

Comparando as Figuras 8.142 a 8.150 com a Tabela 8.18 e também as Figuras 8.46 a 8.57 com os resultados apresentados pela Tabela 8.11 pode-se dizer que os dados de Zygo® das amostras de adobe funcionalizadas pelas membranas  $E^2$ ,  $E^2F^2$  e  $E^2G^2$  após o teste de lixiviação, sugerem uma redução da rugosidade da superfície de aproximadamente 22% para  $E^2$  - TL, de aproximadamente 33% para  $E^2F^2$  - TL e de aproximadamente 35% para  $E^2G^2$  - TL.

Portanto após o teste de lixiviação a rugosidade de superfície caracteriza-se por uma diminuição, sugerindo que a propriedade hidrofóbica não pode ser atribuída à rugosidade de superfície das amostras funcionalizadas pelas membranas sol-gel.

## 9. CONCLUSÕES

As estruturas de argilas e de adobes de Minas Gerais utilizados nesse trabalho foram caracterizadas por meio de análise química via úmida, MEV, FTIR, adsorção física de nitrogênio. O adobe estudado nesse trabalho possui a caulinita como um de seus principais componentes, sua morfologia (MEV) se organiza na formas de lamelas como as da caulinita. A morfologia de superfície do adobe também é mais rugosa podendo ser observada a olho nu. Ambos os substratos são porosos, sendo o adobe mais poroso que a caulinita (BET). Porém foi observado somente na caulinita a presença de partículas em forma de bastonetes (FIB). Os espectros de FTIR das amostras modificadas mostram que tanto a caulinita quanto o adobe possuem água livre em sua superfície, mas que há uma incidência maior de grupamentos orgânicos na superfície do adobe do que na superfície da caulinita.

A tecnologia sol-gel utilizada possibilitou a funcionalização da arquitetura de superfície dos adobes.

De acordo com os resultados de FTIR foi possível perceber que as amostras de adobe são sensíveis à aplicação da membrana sol-gel, apresentando uma arquitetura de superfície modificada e funcionalizada como evidenciada pela alteração dos grupamentos químicos da superfície.

O efeito do precursor MTES, doador de grupamentos CH<sub>3</sub>, pode ser evidenciado pela ausência de picos na região de característica de H<sub>2</sub>O livre (3700 cm<sup>-1</sup> e 3600 cm<sup>-1</sup>) e presença de picos na região dos compostos orgânicos (2700 cm<sup>-1</sup> e 1500 cm<sup>-1</sup>).

Os resultados de difração de raios X para as amostras sintetizadas com Ti<sup>4+</sup> indicam que o filme obtido, a baixas temperaturas, apresenta bandas largas nas regiões características da titânia na fase anatásio (25°, 37° e 48°), sugerindo que a fase anatásio foi formada na membrana depositada na superfície das amostras de adobe.

Por meio de MET foi possível visualizar na superfície do adobe e da caulinita a formação da membrana sol-gel bifuncional de caráter hidrofóbico-bactericida com espessura variando entre 20 nm e 50 nm e entre 15nm e 30 nm respectivamente.

A membrana sol-gel bifuncional não apresentou rachaduras nem mesmo sinais de descolamento. Também não foi possível identificar a presença de interface presente

entre as membranas. Esses resultados sugerem uma boa aderência membrana-membrana, assim como uma boa adesão do sistema dupla membrana-substrato.

Resultados de difração de raios X com picos característicos da fase anatásio e os pontos mais escuros na matriz sol-gel com uma forma esferoidal de aproximadamente 5 nm, que muito provavelmente, são nanocristais de  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio.

Por meio da técnica de SIMS estático, o espectro de massa da membrana com potencial bactericida detectou picos de  $\text{Ti}^+$  (massa 48) e  $\text{TiO}^+$  (massa 64) o que reforça os resultados de MET e difração de raios X.

Observamos que as amostras de adobe de arquitetura superficial funcionalizada por membranas sol-gel apresentaram uma excelente aderência ao substrato adobe, mesmo após um ciclo completo de lixiviação utilizado neste trabalho.

Amostras de adobe sem recobrimento sofreram degradação no primeiro contato com a água. Já as amostras que conservaram sua integridade física e aparentemente uma boa aderência das membranas foram as que possuíam membranas de caráter hidrofóbico.

Uma vez modificada a arquitetura de superfícies por meio de membranas sol-gel porosas com propriedades hidrofóbicas, o adobe ficou protegido contra a ação lixiviante da água, sem esse tratamento prévio as membranas monofuncionais de caráter bactericidas não resistem ao contato com a água.

As amostras de adobe funcionalizadas por membranas resistentes à água, após o teste de lixiviação, apresentaram reduções da rugosidade superficial de 22% a 35%.

**POSFÁCIO**

*Navegue*

*Navegue, descubra tesouros, mas não os tire do fundo do mar,  
o lugar deles é lá.*

*Admire a lua, sonhe com ela, mas não queira trazê-la para a terra.*

*Curta o sol, se deixe acariciar por ele, mas lembre-se que o seu calor é  
para todos.*

*Sonhe com as estrelas, apenas sonhe, elas só podem brilhar no céu.*

*Não tente deter o vento, ele precisa correr por toda parte,  
ele tem pressa de chegar sabe-se lá onde.*

*Não apare a chuva, ela quer cair e molhar muitos rostos,  
não pode molhar só o seu.*

*As lágrimas? Não as seque, elas precisam correr na minha, na sua,  
em todas as faces.*

*O sorriso! Esse você deve segurar, não deixe-o ir embora,  
agarre-o!*

*Quem você ama? Guarde dentro de um porta jóias, tranque,  
perca a chave!*

*Quem você ama é a maior jóia que você possui, a mais valiosa.*

*Não importa se a estação do ano muda, se o século vira e se o milênio é  
outro, se a idade aumenta; conserve a vontade de viver, não se chega à  
parte alguma sem ela.*

*Abra todas as janelas que encontrar e as portas também.*

*Persiga um sonho, mas não deixe ele viver sozinho.*

*Alimente sua alma com amor, cure suas feridas com carinho.*

*Descubra-se todos os dias, deixe-se levar pelas vontades,  
mas não enlouqueça por elas.*

*Procure, sempre procure o fim de uma história, seja ela qual for.*

*Dê um sorriso para quem esqueceu como se faz isso.*

*Acelere seus pensamentos, mas não permita que eles te consumam.*

*Olhe para o lado, alguém precisa de você.*

*Abasteça seu coração de fé, não a perca nunca.*

*Mergulhe de cabeça nos seus desejos e satisfaça-os.*

*Agonize de dor por um amigo, só saia dessa agonia se conseguir tirá-lo  
também.*

*Procure os seus caminhos, mas não magoe ninguém nessa procura.  
Arrependa-se, volte atrás, peça perdão!*

*Não se acostume com o que não o faz feliz, revolte-se quando julgar  
necessário.*

*Alague seu coração de esperanças, mas não deixe que ele se afogue nelas.*

*Se achar que precisa voltar,  
volte!*

*Se perceber que precisa seguir,  
siga!*

*Se estiver tudo errado,  
comece novamente.*

*Se estiver tudo certo,  
continue.*

*Se sentir saudades,  
mate-a.*

*Se perder um amor, não se perca!  
Se achá-lo, segure-o!*

*"Circunda-te de rosas, ama, bebe e cala.  
O mais é nada".*

Fernando Pessoa

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ABADLEH, H. A., GRASSIAN, V. H. **Surface Science Reports**, v. 52, p. 63-161, 2003.

ALTIN, O., OZBELGE, O. H., DOGU, T. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 217, p.19-27, 1999.

ARMELAO L., BASSAN A., BORTONCELO R., BISCONTIN G., DALIO S., GLISENTI A. **Journal of cultural heritage**, v.1 p. 375-384, 2000.

BEARDMORE, E.; MARTIN, G.; MCPHAIL, D.,CHATER, R. Investigation of the patina on Bidri using advanced surface analysis techniques, s.d.

BOUWENS, D. **The Building Conservation Directory**, 1997.

BRINKER, C. J. ; G. W. **Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing**, Academic Press, inc. San Diego, CA. P. 907,1990.

CALÁBRIA, A. J., VASCONCELOS, W. L. **II Encontro da SBPMat**. Poster A-P 04, p.37 2003.

CALÁBRIA, A. J. **Avaliação Microestrutural de Cerâmicas Vermelhas**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2004.

CALÁBRIA, A. J., VASCONCELOS, W. L. In: Proc. **Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology**, PECCHIO, M. et al., eds. ICAM, v.1, p.225-228, 2004a.

CALÁBRIA, A. J., VASCONCELOS, W. L. **48º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. CD-ROM, Artigo 5-59, 2004b.

CALÁBRIA, A. J., VASCONCELOS, W. L. **48º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. CD-ROM, Poster 5-37, 2004c.

CALÁBRIA, A. J., VASCONCELOS, W. L. **III Encontro da SBPMat**. Poster A-P 062, p.59 2004d.

CALÁBRIA, A. J., MAGALHÃES, R., FERREIRA, M. P., VASCONCELOS, W. L. III **Encontro da SBPMat**. Poster A-P 063, p.59 2004e.

CANELLAS, L. P., SANTOS, G. A., RUMJANEK, V. M., MORAES, A. A., GURIDI, F. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, 2001.

CANNILLO, V., LEONELLI, C., TIZIANO MANFREDINI, T., MONTORSI, M., BOCCACCINI, A. R. **Journal of Porous Materials**, v. 10, p. 189-200, 2003.

CARVALHO, E., GAMA, L., FREIRE, F. **Arquitetura de Terra em Portugal**, p. 150-153, Argumentum, 2005.

CHATER R.J.,. **MSE 302: Materials characterisation Laboratory session. Applications of secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)**. Materials department, Imperial College London, October, 2006.

CHATTERJEE, M., NASKAR, M., KCHAKRABARTY, P. K., GANGULI, D. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 25, p. 169-174, 2002.

CHIARI, G. In: **International Symposium and Training Workshop on the Conservation of Adobe**, Lima, Peru, p. 31-40, 1983.

COFFMAN R., SELWITZ C., AGNEW N. **6th International Conference on the Conservation of Earthen Architecture**, Adobe 90preprints. Las Cruces, New Mexico, U.S.A., p. 14-19, 1990.

CONSTRUDOBE, Sociedade de Construção Civil e Ecológica Lda Algarve, Portugal, 2003. Site: [www.construdobe.com](http://www.construdobe.com).

CORRÊA A. R. R., TEIXEIRA V. H., LOPES S. P., OLIVEIRA M. S. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, n.3, p. 503-515, 2006.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1969.

DAUOUD, W. A., XIN, J.H. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, p. 25-29, 2004.

DeHOFF, R.T. **Materials Research**, v. 2, n.3, p.111-126, 1999.

DENG, C.S., WRIGHT, P.V., JAMES, P.F. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 489–493,1998.

EVTUSHENKO, E. I., KRAVTSOV, E. I., KASHCHEEVA, I. Y., SYSA O. K. **Glass and Ceramics**, v. 61, n. 5-6, p. 157-159, 2004.

FELDMAN L.C., MAYER J. W. **Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis**. PRT Prentice Hall – Englewood Cliffs, New Jersey, EUA,1986.

FERMEGLIA, M., FERRONE, M., PRICL, S. **Fluid Phase Equilibria**, v. 212, p. 315-329, 2003.

GARDOLINSKI, J. E., WYPYCH, F. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 761-767, 2001.

HARIZANOV, O., IVANOVA, T., HARIZANOVA, A. **Materials Letters**, v. 49, p. 165-171, 2001.

HENCH, L. L., VASCONCELOS, W. L. In: **Annual Review of Materials Science**, v. 20, R.A. Huggins, J.A. Giordmaine, J.B. Wachtman, Jr., eds., Palo Alto, CA: Annual Reviews Inc., p.269-298, 1990.

JITIANU, M., ZAHARESCU, M., BĂLĂSOIU, M., JITIANU, A. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 217-221, 2003.

JUANG, R.S., LIN, S.H., TSAO, K. H. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 254, p. 234-241, 2002.

KAHLE, M., KLEBER, M., JAHN, R. **European Journal of Soil Science**, v. 53, p. 639-644, 2002.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMAN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed., John Wiley and Sons, Inc, 1976.

KOCHERGINSKY, N. M., STUCKI, J. W. **Advances in Environmental Research**, v. 5, p. 197-201, 2001.

KONTA, J. **Applied Clay Science**, v.10, p. 275-335, 1995.

KRETZSCHMAR, R., HOLTHOFF, H., STICHER, H. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 202, p. 95-103, 1998.

LANA, M. P. C. V. **Caracterização de Poros de Concretos de Cimento Portland**. Proposta de Tese de Doutorado. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2000.

LENZA, R. F. S., VASCONCELOS, W. L. **Materials Research**, v.4, n. 3, p.175-179, 2001a.

LENZA, R. F. S., VASCONCELOS, W. L. **Materials Research**, v. 4 n. 3, p.189-194, 2001b.

LENZA, R. F. S., VASCONCELOS, W. L. **Materials Research**, v. 5 n. 4, p.497-502, 2002.

LENZA, R. F. S., VASCONCELOS, W. L. **Journal of Material Science**, v. 39 p. 1363-1366, 2004.

LENZA, R. F. S., VASCONCELOS, W. L. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 330 p. 216-225, 2003.

LEWIN, S. Z., SCHWARTZBAUM, P. M. **International Symposium And Training Workshop On The Conservation Of Adobe**, Lima, Peru, p. 77-81, 1983.

LIVAGE J. **Sol-gel Processes**, v. 2, 132-138 1997.

LOWELL, S., SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**. 2. ed. Powder Technologies Series, London, 1987.

LUÈNSDORF, H., ERB, R. W., ABRAHAM W.-R., TIMMIS K. N. **Environmental Microbiology** v. 2, n. 2, p. 161-168, 2000.

MANRÍQUEZ, M. E., LÓPEZ, T., GOMEZ, R., PICQUART, M., HERNÁNDEZ-CORTEZ, J. G. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345 & 346, p 643-646, 2004.

MCPHAIL, D.S. **Journal Material Science** v.41, p. 876-903, 2006.

MENDOZA-SERNA, R., MENDEZ-VIVAR, J., LOYO-ARNAUD, E., MORENO-RODRIGUEZ, J. A., BOSCH, P., LARA, V. H. **Journal of Porous Materials**, v. 10, p. 31-39, 2003.

METROPRO Microscope Application Manual 0360\_F, 2006.

MILELLA, E., COSENTINO, F., LICCIULLI, C., MASSARO, C. **Biomaterials**, v. 22, p. 1425-1431, 2001.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of Soil Behavior**. University of California, Berkeley, U.S.A., John Wiley & Sons, 1976.

MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 229-234, 2004.

MORTON, T. **Materials Word**, p. 24 e 24, 2006.

MPOFU, P., ADDAI-MENSAH, J., RALSTON, J. **International Journal of Mineral Processing**, v. 75, p. 155-171, 2005.

NAKAMOTO K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Teory and Applications in Inorganic Chemistry**. Nova Jersey. 5 ed., John Wiley and Sons, 1997.

NETO B. C. V., **Propriedades Estruturais e Vibracionais de Nanocristais de TiO<sub>2</sub> Dispersos em Matriz Vítrea Porosa**. Dissertação de mestrado. Departamento de Física. Centro de Ciências. Universidade Federal de Ceará, 2006.

OLPHEN, V. H. **Clay Colloid Chemistry for Clay Technologists, and Soil Scientists**. National Academy of Sciences Washington D.C. 2 ed. John Wiley and Sons, 1977.

PENHA, F. G., SPIER. V. C., DEBACHER, N. A. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 612-615, 2001.

PERSSON, B. N. J., ALBOHR, O., TARTALINO, U., VOLOKITIN, A.I., TOSATTI, E. **Journal of Physics: Condensed Mater** v.17, p. R1- R62, 2005.

PIETRAMELLARA, G., FRANCHI, M., GALLORI, E., NANNIPIERI, P. **Biol Fertil Soils** v. 33, p. 402-409, 2001.

PIRES, J., PINTO, M. L., CARVALHO, A., CARVALHO, M. B., **Adsorption** v. 9, p. 303-309, 2003.

PIZARRO, M. A., EPIPHANIO, J. C. N., GALVÃO, L. S. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 10, p. 1277-1286, 2001.

POWELL, K. M., SLADE, R. C. T., WARD, N. I. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 31, p. 157-160, 2004.

QUANTACHROME. **Chemisorption and Physisorption**, CD-ROM, 2005.

RAO, A. V., KALESH, R. R., AMALNERKAR, D. P., SETH, T. **Journal of Porous Materials**, v. 10, p. 23-29, 2003.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2<sup>a</sup> ed., Nova York. John Wiley and Sons, Inc, 1995.

REIS, S. C. **Aplicação de Modelagem Geométrica Computacional na Obtenção, Visualização e Análise de Estrutura de Poros de Materiais**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.

SACKS, M. D. **Processing of Ceramics**, Manuscript, University of Florida, 1988.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2<sup>a</sup> ed. São Paulo. Edgard Blucher Ltda, 1989.

ZHANG, R. B. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 2129–2132, 2005.

SEI, J., TOURE, A., OLIVIER-FOURCADE, J., QUIQUAMPOIX, H., STAUNTON, S. JUMAS, J.C., WOMES M. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 235-239, 2004.

TAKENAKA S.; KOZUKA H. **Applied Physics Letters** v. 79, p. 3485-3487, n<sup>o</sup> 21, 2001.

TAVANI, E.L., VOLZONE, C. **Cerâmica** v. 45, São Paulo, 1999.

THIM, G. P., OLIVEIRA, M. A. S. OLIVEIRA, E. D. A. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, p 124-128, 2000.

TURCHETTE, R., FORNER, R. Universidade Estadual de Campinas – **Unicamp Instituto de Química Trabalho de QG 661** - Química Aplicada – website, s.d.

UCHIDA, Y., NOBU, Y., MOMIJI, I., MATSUI, K. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.19, p. 705-709, 2000.

VASCONCELOS, W. L. **Cerâmica**, v. 43, n. 281-282, p. 120-123, 1997.

VICKERMAN J. C., BRIGGS D. **ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry**. IM Publications, 2001.

WEBSITE: <http://archrecord.construction.com/china>, 2005.

WEBSITE: [www.chinaculture.org](http://www.chinaculture.org), 2005.

WEBSITE: [www.cameca.fr/html/static.html](http://www.cameca.fr/html/static.html), December 2007.

WEBSITE: [www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5-5htm](http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5-5htm), December 2007.

WEBSITE: [www.danheller.com/djenne.html](http://www.danheller.com/djenne.html), 2005

WEBSITE: [www.eartharchitecture.org/](http://www.eartharchitecture.org/), 2005.

WEBSITE: [www.egyptarch.com/egyptarchitect1/hasanfathi/hfmain.htm](http://www.egyptarch.com/egyptarchitect1/hasanfathi/hfmain.htm), 2005.

WEBSITE: [www.greenhomebuilding.com/QandA/adobeQandA.htm#structural](http://www.greenhomebuilding.com/QandA/adobeQandA.htm#structural), 2008.

WEBSITE: [www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/pmpl/arquivos/pmp1-4%20Aditivos.ppt](http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/pmpl/arquivos/pmp1-4%20Aditivos.ppt), 2005.

WEBSITE: [www.solgel.com/](http://www.solgel.com/), 2008.

XIA, Y., MOKAYA, R. **Aluminosilicate Microporous and Mesoporous Materials** v. 68, p. 1-10, 2004.

YUKSELEN, Y., KAYA, A. **Water, Air and Soil Pollution** v. 145, p. 155-198, 2003.

**ANEXO I**

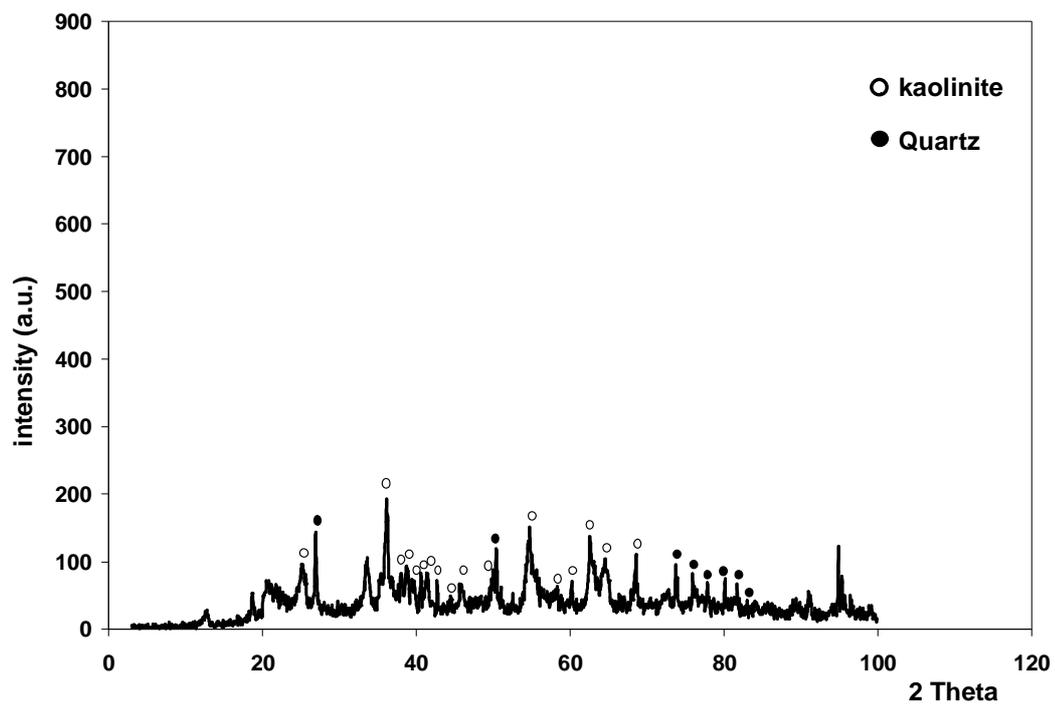


Figura A.1 – Difratoograma de raios X para o adobe após 1 dia de lixiviação.

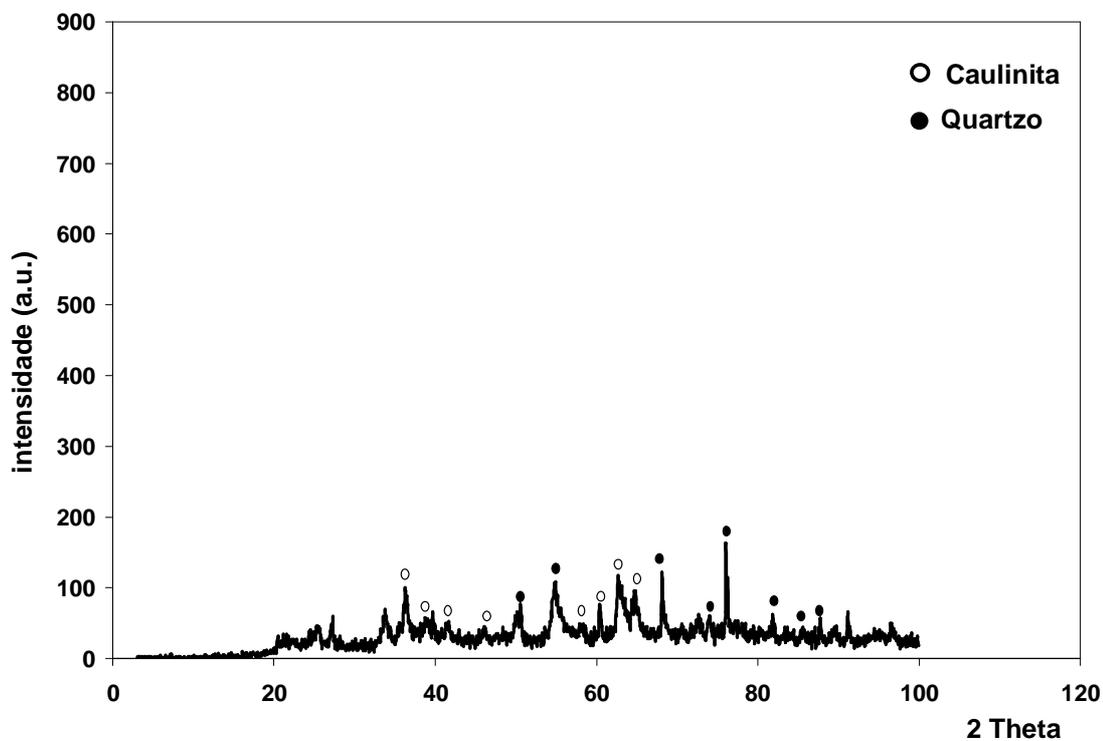


Figura A. 2 - Difratoograma de raios X para o adobe após 10 dias de lixiviação.

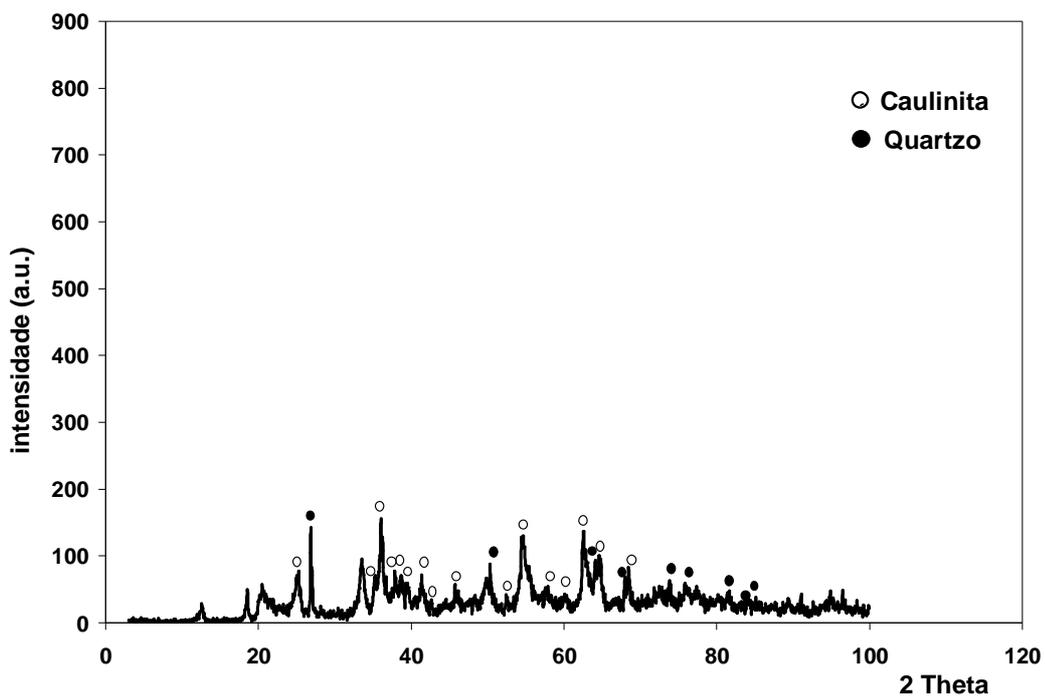


Figura A. 3 – Difratoograma de raios X para o adobe após 30 dias de lixiviação.

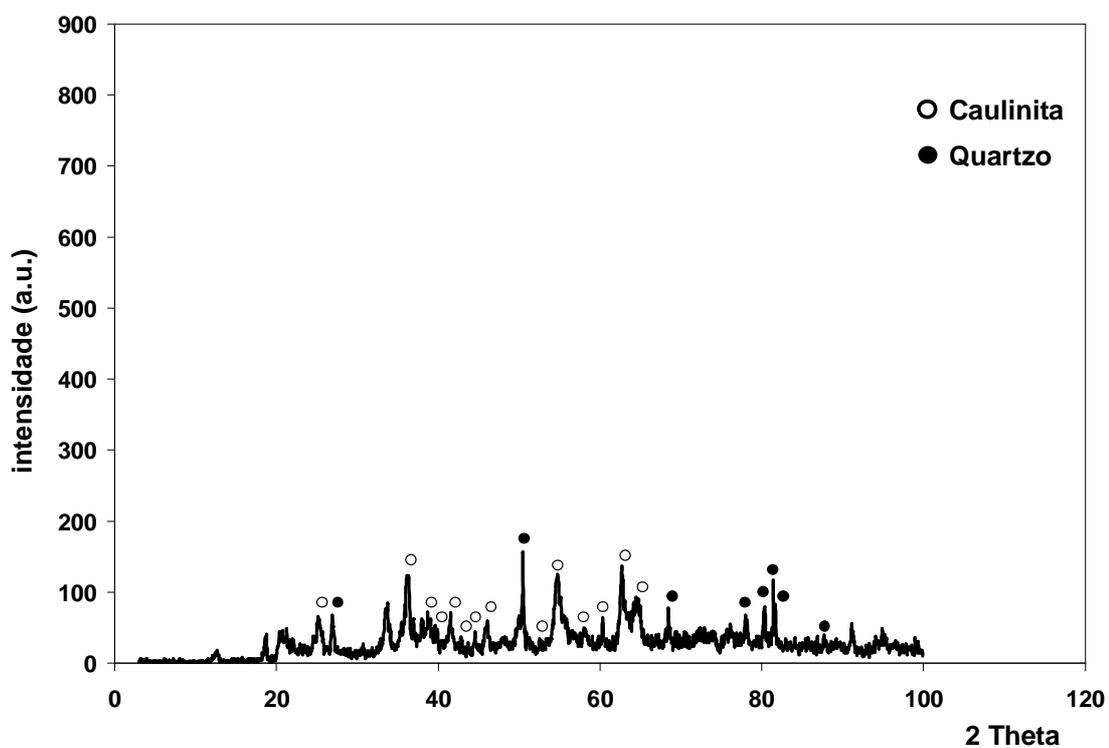


Figura A. 4 - Difratoograma de raios X para o adobe após 100 dias de lixiviação.

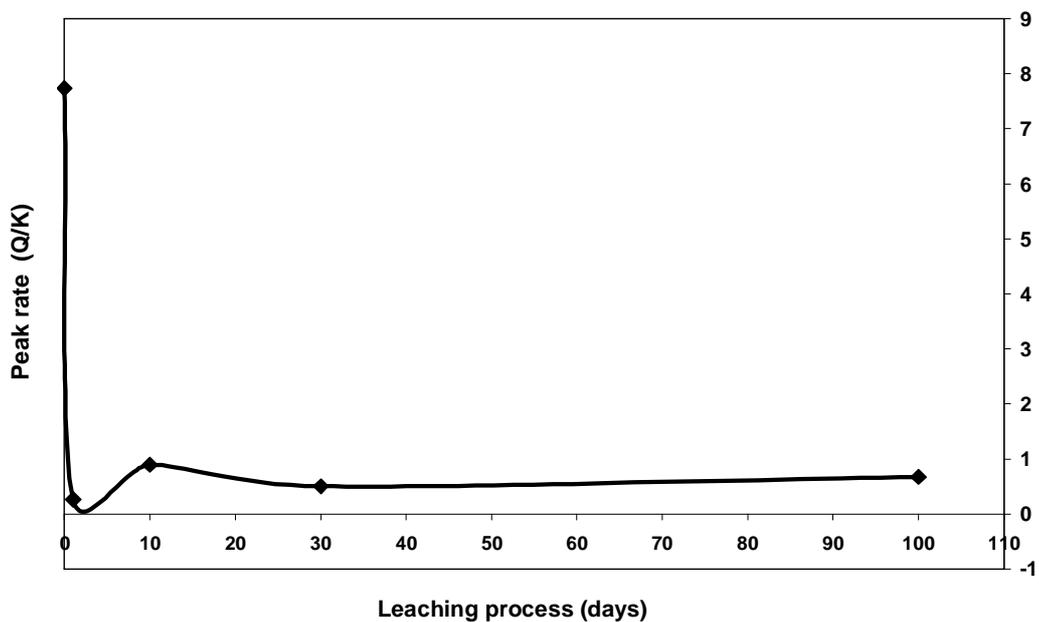


Figura A. 5 – Variação de razão de picos das fases quartzo e caulinita durante o processo de lixiviação.

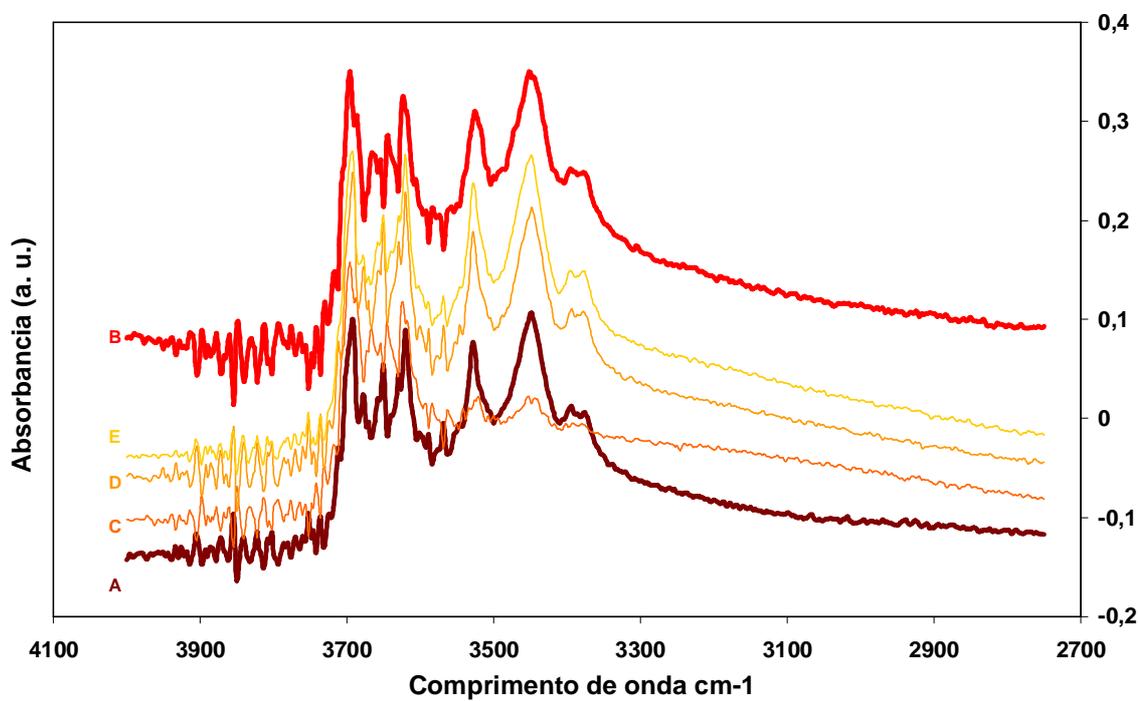


Figura A. 6 – Espectro de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier para o adobe depois do processo de lixiviação. (A - antes do processo, B - 1 dia, C - 10 dias, D - 30 dias, E - 100 dias em água).

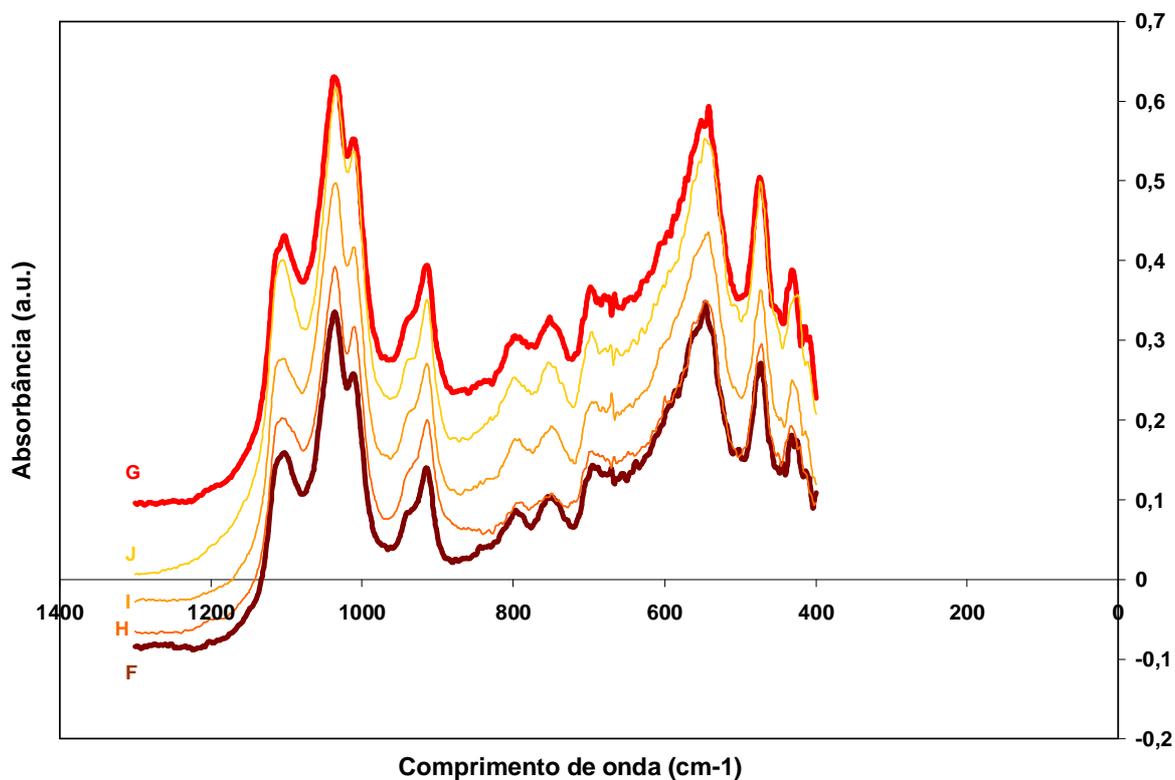


Figura A. 7 - Espectro de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier para o adobe depois do processo de lixiviação. (F- antes do processo, G - 1 dia, H - 10 dias, I - 30 dias, J - 100 dias em água).

Tabela A. 1 – Tabela de área superficial específica, volume e tamanho de poros para o adobe.

<b>Área superficial específica, volume e tamanho de poros - adobe - 10/2004</b>			
Amostras	Sp (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp(nm)
Antes do processo	43	0,25	23
Após um dia - água	46	0,25	21
Após um dia - chuva ácida	40	0,24	23
Após 10 dias - água	65	0,27	15
Após 10 dias - chuva ácida	67	0,26	16
Após 30 dias - água	42	0,24	23
Após 30 dias - chuva ácida	42	0,25	23
Após 100 dias - água	43	0,25	23
Após 100 dias - chuva ácida	42	0,24	23

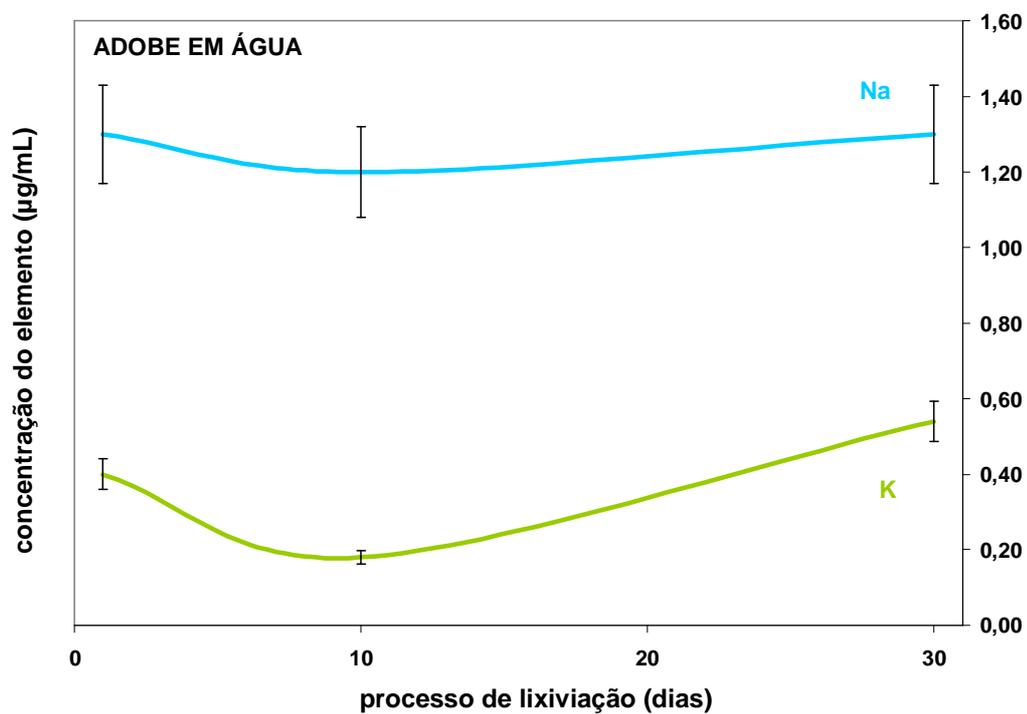


Figura A. 8 - Variação de concentração para o Na e o K em um meio aquoso de água deionizada.

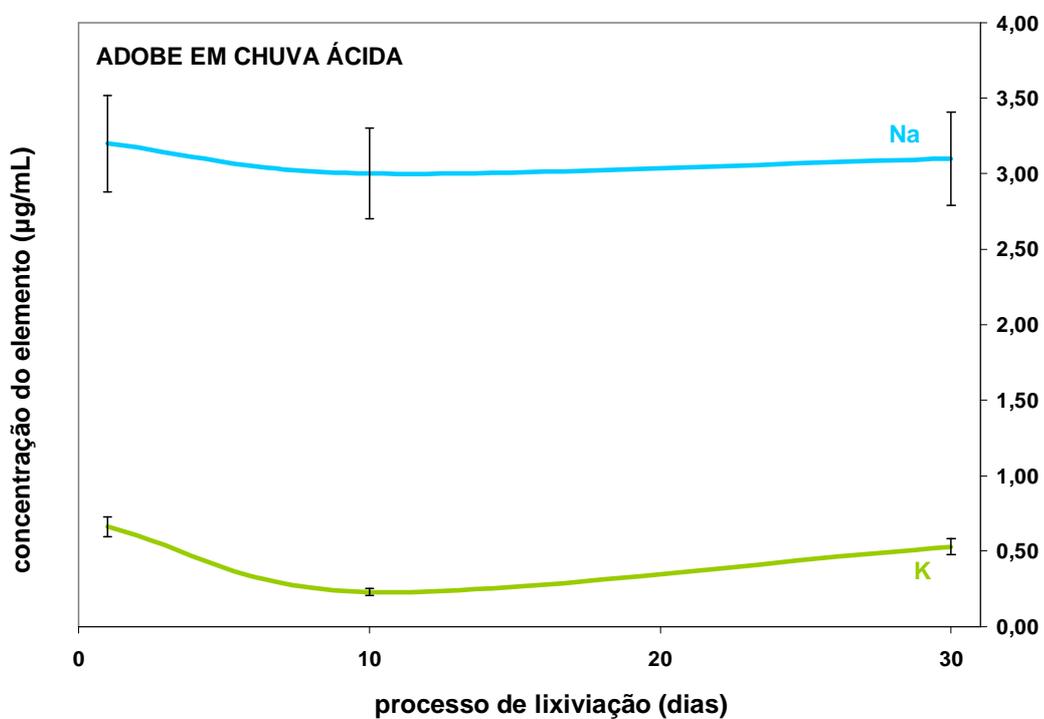


Figura A. 9 - Variação de concentração para o Na e o K em um meio aquoso de água deionizada.