

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO**

**COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-
GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU***

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

Identificação e caracterização dos sítios superficiais de partículas de alumina e interações de adsorção com o ácido esteárico

Jaíne Webber

Caxias do Sul

2014

Jaíne Webber

Identificação e caracterização dos sítios superficiais de partículas de alumina e interações de adsorção com o ácido esteárico

Dissertação realizada sob orientação da Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi e co-orientação do Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi

Co-Orientador: Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz

Caxias do Sul

2014


"Identificação e caracterização dos sítios superficiais de partículas de alumina e interações de adsorção com o ácido esteárico".

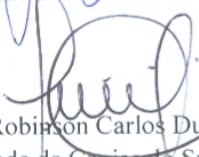
Jaíne Webber

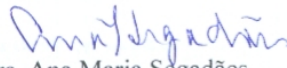
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 30 de janeiro de 2014.


Banca Examinadora:


Prof. Dra. Janete Eunice Zorzi (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz (coorientador)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dra. Ana Maria Segadães
Universidade de Aveiro – Portugal


Prof. Dra. Tânia Maria Haas Costa
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Prof. Dra. Jadna Catafesta
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela oportunidade encarnatória, de aprendizado e de evolução, juntamente a equipe do mundo espiritual, pela luz sempre recebida, permitindo assim com que eu seguisse com meus estudos e concluísse mais esta etapa.

Agradeço em especial à professora Janete E. Zorzi e ao professor Robinson C. D. Cruz, por toda orientação, amizade e ensinamentos recebidos, sem os quais não teria sido possível realizar e concluir este trabalho.

Ao professor Cláudio A. Perottoni, pelo auxílio e ensinamentos recebidos durante a execução e desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais José e Oraides, por todo amor, apoio e compreensão que sempre tiveram, sendo essencial em todos os momentos.

Ao Instituto de Materiais Cerâmicos e ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul, pelos equipamentos e materiais disponibilizados para execução e desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Sidnei Moura e à técnica Fabiana, do Instituto de Biotecnologia, pelo auxílio com as análises de cromatografia líquida.

À colega e amiga Laís, pela ajuda no desenvolvimento experimental deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos Fernanda, Márjore, Pedro e Matias, pelo companheirismo.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa concedida.

RESUMO

Os cerâmicos óxidos, *e.g.* alumina, podem ser utilizados em diversas aplicações, devido à sua superfície reativa, dureza e resistência termomecânica. Um dos atributos que determina sua aplicação é a capacidade da sua superfície interagir com o meio. Dado o caráter anfotérico da alumina, sua reatividade é influenciada pelos grupos superficiais, nos quais predominam as hidroxilas. A capacidade de adsorver moléculas orgânicas em sua superfície é dependente do sistema partícula-surfactante. Neste trabalho foi estudado o regime de hidroxilação-desidroxilação de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$). O objetivo principal foi identificar e classificar os sítios superficiais ativos para adsorção, a adsorção máxima e o tipo de interação com a superfície da alumina em meio apolar. Para tanto, a superfície das partículas foram recobertas com ácido esteárico em acetona. Foram utilizadas técnicas de análise térmica simultânea (STA), espectroscopia difusa na região do infravermelho por transformada de Fourier (DRIFTS) e análise de cromatografia líquida com espectroscopia de massa (LC-MS). Foram identificadas, além de água adsorvida fisicamente, hidroxilas associadas e isoladas. Nos sítios superficiais, a água adsorvida fisicamente foi removida a 225 °C e as hidroxilas associadas foram removidas gradualmente da superfície até 650 °C. Para os sítios superficiais foi determinado o ponto de saturação e formação de monocamada de ácido esteárico para a concentração de 0,8 % em massa. Foi observada também a formação de uma segunda camada para concentrações maiores que 1,6 % em massa. Os resultados indicam que a adsorção do ácido esteárico na superfície das partículas de alumina ocorre por interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, em sítios coordenados duplamente e triplamente.

ABSTRACT

Ceramic oxides, e.g. alumina, can be used in various applications due to their reactive surface, hardness and thermomechanical resistance. One of the attributes that determines its application is the ability of the surface to interact with the medium. Given the amphoteric nature of alumina, its reactivity is influenced by the surface groups, with a predominance of hydroxyl groups. The ability of adsorbing organic molecules on the surface is dependent on the particle-surfactant system. In this work, the hydroxylation-dehydroxylation of α -Al₂O₃ (d₅₀= 0.4 μ m) particles was studied. The main objective was to identify and classify the active surface sites for adsorption, the maximum adsorption and the interaction mechanism of stearic acid with the alumina surface in nonpolar medium (acetone). *Simultaneous Thermal Analysis (STA)*, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS)* and *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS)* were used. Besides physically adsorbed water, associated and isolated hydroxyls were identified. Both the adsorbed water and associated hydroxyls on surface sites were thermally removed at ambient pressure. On surface sites the physically adsorbed water was removed at 225 °C and associated hydroxyls were gradually removed from the surface up to 650 °C. For the surface active sites it was determined the saturation point and monolayer formation of stearic acid at the concentration of 0.8 %wt. The formation of a second layer for concentrations higher than 1.6 %wt. was also observed. The results indicate that adsorption of stearic acid on the surface of alumina occurs by electrostatic interactions and hydrogen bonds, in double and triple-coordinated sites.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 O ESTADO DA ARTE.....	14
1.2 OBJETIVO GERAL	17
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 ÓXIDO DE ALUMÍNIO	18
2.1.1 Fases do Óxido de Alumínio.....	18
2.2 SUPERFÍCIE DE PARTÍCULAS	22
2.2.1 Defeitos Superficiais.....	22
2.3 REATIVIDADE SUPERFICIAL.....	23
2.4 INTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA ALUMINA COM ÁGUA	23
2.4.1 Reações de Hidroxilação.....	24
2.4.2 Tipos de Hidroxilas	26
2.4.3 Reações de Desidroxilação.....	27
2.4.4 Modificação da Carga Elétrica Superficial.....	28
2.4.5 Dissolução de Partículas.....	29
2.5 SURFACTANTES	31
2.5.1 Interface Sólido-Líquido.....	31
2.5.2 Ácidos Carboxílicos.....	32
2.5.3 Ácidos Graxos.....	34
2.6 INTERAÇÕES DE ADSORÇÃO.....	35
2.6.1 Interações de Adsorção de Ácidos Carboxílicos	36
2.6.2 Influência da Adsorção na Dissolução das Partículas.....	38
2.7 SOLVENTES.....	38
2.7.1 Água.....	39
2.7.2 Solventes Orgânicos	41
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.1 MATERIAIS	43
3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	43
3.3 MÉTODOS	44
3.3.1 Desaglomeração do Pó de Alumina	44
3.3.2 Diálise da Alumina Desaglomerada.....	45
3.3.3 Tratamento Térmico do Pó de Alumina.....	45
3.3.4 Recobrimento Superficial com Ácido Esteárico	46
3.3.5 Centrifugação das Amostras.....	46
3.3.6 Modificação da Carga Elétrica Superficial e Recobrimento com Ácido Esteárico em Meio Aquoso e Orgânico	46
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	47
3.4.1 Análise Térmica Simultânea.....	47

3.4.2	<i>Análise de Cromatografia Líquida</i>	47
3.4.3	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</i>	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO PÓ DE PARTIDA	50
4.1.1	<i>Caracterização Térmica das Partículas de Alumina</i>	50
4.1.2	<i>Identificação e Caracterização dos Sítios Superficiais da Alumina</i>	51
4.2	RECOBRIMENTO SUPERFICIAL COM ÁCIDO ESTEÁRICO	54
4.2.1	<i>Determinação do Ponto de Saturação</i>	54
4.2.2	<i>Interação da Superfície da Alumina com o Ácido Esteárico</i>	56
4.2.3	<i>Sítios de Adsorção e Correlação com o Tipo de Interação</i>	63
4.3	INFLUÊNCIA DA CARGA ELÉTRICA SUPERFICIAL E DO SOLVENTE NA ADSORÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO	65
4.3.1	<i>Identificação e Caracterização dos Sítios Superficiais das Partículas</i>	66
4.3.2	<i>Interação da Superfície da Alumina com o Ácido Esteárico</i>	67
4.3.3	<i>Identificação dos Sítios Superficiais de Adsorção</i>	70
4.3.4	<i>Interpretação dos Tipos de Interação de Adsorção</i>	71
5	CONCLUSÕES	74
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Trabalhos publicados envolvendo alumina e surfactantes (Fonte: Web of Science).	15
Figura 2: Trabalhos publicados envolvendo alumina e ácido esteárico (Fonte: Web of Science).	15
Figura 3: Rotas de processamento da alumina a partir de precursores hidróxidos (adaptado da ref. [27]).	19
Figura 4: Estrutura cristalina da α - Al_2O_3 : (a) vista superior, (b) vista lateral, (c) vista lateral da estrutura relaxada. (adaptado da ref. [32]).	21
Figura 5: Representação esquemática de defeitos superficiais de partículas (adaptado da ref. [35]).	22
Figura 6: Representação ilustrativa do mecanismo de adsorção dissociativa de água na superfície da alumina (adaptado da ref. [38]).	24
Figura 7: Calor diferencial de adsorção de água em função do nº de camadas OH (adaptado da ref. [26]).	25
Figura 8: Tipos de hidroxilas na superfície da alumina (adaptado das ref. [10,24,37]).	26
Figura 9: Reações de desidroxilação na superfície da alumina (adaptado da ref. [37]).	28
Figura 10: Ilustração da modificação da carga superficial pela manipulação do pH. (adaptado da ref. [38]).	29
Figura 11: Solubilidade da gibsite em água a 25 °C (adaptado da ref. [9]).	30
Figura 12: Conformação de ácidos carboxílicos adsorvidos em partículas (adaptado da ref. [7]).	33
Figura 13: Representação de um ácido carboxílico adsorvido em esfera interna e esfera externa (adaptado das ref. [32,48]).	36
Figura 14: Representação esquemática do procedimento experimental.	44
Figura 15: Análise térmica simultânea de partículas de alumina α - Al_2O_3 dialisada.	50
Figura 16: Espectros DRIFTS de partículas de alumina α - Al_2O_3 , dialisadas, tratadas termicamente de 25 a 850 °C (4000-2700 cm^{-1} ; <i>background</i> : KBr).	52
Figura 17: Curva de calibração do ácido esteárico dissolvido em acetona.	54
Figura 18: Isoterma de adsorção do ácido esteárico em partículas de alumina.	55
Figura 19: Sequência da formação das monocamadas de ácido esteárico na superfície da partícula: (a) início da adsorção, (b) 1ª monocamada e (c) início da 2ª monocamada.	56
Figura 20: Espectro DRIFTS da alumina dialisada, não recoberta (4000-400 cm^{-1} ; <i>background</i> : KBr).	57
Figura 21: Espectro ATR do ácido esteárico (4000-450 cm^{-1} ; <i>background</i> : diamante).	58
Figura 22: Espectro DRIFTS das amostras de partículas de alumina, dialisadas, recobertas com ácido esteárico (4000-3000 cm^{-1} ; <i>background</i> : KBr).	59
Figura 23: Comparação entre o espectro DRIFTS da alumina recoberta com ácido esteárico e o espectro do ácido esteárico.	61
Figura 24: Espectros DRIFTS das amostras de partículas de alumina, dialisadas, recobertas com ácido esteárico (3800-1300 cm^{-1} ; <i>background</i> : alumina não recoberta).	62
Figura 25: Área das principais bandas em função do teor de ácido esteárico na amostra: (a) grupos Al_2OH e Al_3OH , (b) grupos CH_2 e CH_3 , (c) grupo COO^- , (d) grupos COO^- e COOH	63
Figura 26: Tipos de interação propostos para a adsorção do ácido esteárico em sítios superficiais de partículas de alumina (adaptado das ref. [37,61,81,96]).	65
Figura 27: Espectro DRIFTS de alumina preparada em diferentes condições de pH (<i>background</i> : KBr).	66
Figura 28: Espectro DRIFTS de partículas de alumina com diferentes modificações superficiais recobertas com 1 %m. de ácido esteárico (a) em acetona e (b) em água (região de 4000-3000 cm^{-1} ; <i>background</i> : KBr).	67
Figura 29: Espectro DRIFTS de partículas de alumina com diferentes modificações superficiais recobertas com 1 %m., (a) em acetona e (b) em água (região de 4000-1300 cm^{-1} ; <i>background</i> : alumina não recoberta).	69
Figura 30: Tipos de interação propostos para a adsorção do ácido esteárico em sítios superficiais de partículas de alumina e em espécies dissolvidas (adaptado das ref. [37,61,81,96]).	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de hidroxilas e suas bandas de absorção características no IR.	26
Tabela 2: Propriedades do ácido esteárico e ácido oleico (adaptado das ref. [67,68]).	34
Tabela 3: Principais propriedades dos solventes utilizados a 25 °C (adaptado das ref. [84,90])	42
Tabela 4: Identificação das bandas características das hidroxilas nos espectros DRIFTS.	51
Tabela 5: Resultados da análise de cromatografia líquida da acetona sobrenadante e cálculos realizados para determinar o ponto de saturação da adsorção do ácido esteárico em partículas de alumina.	55
Tabela 6: Identificação das bandas características da alumina no espectro DRIFTS.	56
Tabela 7: Identificação das bandas características do ácido esteárico no espectro ATR.	58
Tabela 8: Identificação das bandas características da alumina recoberta com ácido esteárico no espectro DRIFTS.	60

LISTA DE EQUAÇÕES

<i>Equação 1</i>	40
<i>Equação 2</i>	40
<i>Equação 3</i>	40
<i>Equação 4</i>	40
<i>Equação 5</i>	40
<i>Equação 6</i>	40
<i>Equação 7</i>	41
<i>Equação 8</i>	41
<i>Equação 9</i>	41
<i>Equação 10</i>	48
<i>Equação 11</i>	48
<i>Equação 12</i>	48
<i>Equação 13</i>	49
<i>Equação 14</i>	54

SIGLAS, TERMOS E ABREVIACÕES

Al_2O_3	Óxido de Alumínio
AE	Ácido Esteárico
HC	Hexagonal Compacta
CFC	Cúbico de Face Centrada
IEP	Ponto Isoelétrico <i>Isoelectric Point</i>
IR	Infravermelho <i>Infrared</i>
STA	Análise Térmica Simultânea <i>Simultaneous Thermal Analysis</i>
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
TG	Termogravimetria <i>Thermogravimetry</i>
DTG	Termogravimetria Derivada <i>Derivative Thermogravimetry</i>
DRIFTS	Espectroscopia Difusa no Infravermelho por Transformada de Fourier <i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>
ATR	Refletância Total Atenuada <i>Attenuated Total Reflectance</i>
LC-MS	Cromatografia Líquida com Espectrometria de Massa <i>Liquid Chromatography-Mass Spectrometry</i>
pH	Potencial de Hidrogênio
pK_a	Constante de Acidez
K_w	Constante do Equilíbrio Iônico da Água
ΔH_{ads}	Calor Diferencial de Adsorção
$\tilde{\nu}$	Número de Onda
<i>Bulk</i>	Volume
<i>Bending</i>	Deformação
m_{NA}	Massa de ácido esteárico não adsorvido
m_A	Massa de ácido esteárico adsorvida
m_i	Massa de ácido esteárico inicial
V	Volume de acetona

1 INTRODUÇÃO

Para entender o comportamento e as propriedades de qualquer material é essencial compreender a correlação entre síntese, composição, estrutura cristalina, processamento, propriedades e desempenho. Os materiais cerâmicos são diferenciados das outras classes de materiais por apresentarem propriedades como alta temperatura de fusão e elevada dureza, as quais são consequência das ligações químicas primárias de caráter iônico-covalente entre os átomos que constituem a estrutura cristalina [1-3].

Devido a tais características, os materiais cerâmicos são submetidos a uma rota de processamento na qual a peça é conformada a partir do pó. As partículas cerâmicas são dispersas em uma fase contínua no estado líquido, ou fundido, moldadas e sinterizadas para densificar e conferir resistência mecânica ao corpo conformado [2-6].

O processamento baseado no pó permite a conformação de peças cerâmicas com geometrias complexas. Porém, o pó cerâmico apresenta peculiaridades que geram dificuldades durante o processamento. Tais dificuldades estão vinculadas à reatividade superficial das partículas [5-7]. Essa reatividade surge em virtude do átomo superficial na partícula estar coordenado a um número menor de átomos vizinhos do que um átomo no interior (*bulk*) da partícula. Esse átomo superficial possui ligações incompletas e, portanto é reativo [4].

A reatividade superficial e a existência das forças superficiais resultam na formação de ligações secundárias (*e.g.* dipolo-dipolo, van der Waals) entre as partículas e conseqüentemente favorecem a formação de aglomerados [2,5]. A presença de tais aglomerados dificulta a dispersão das partículas, afeta o comportamento reológico, e pode gerar propriedades inferiores àquelas desejadas no material sinterizado [4]. Por exemplo, o aumento da porosidade dos corpos conformados ou regiões com variação de densidade são efeitos da presença dos aglomerados de partículas, que podem reduzir a resistência mecânica do corpo cerâmico [2].

Por meio do controle das forças e interações entre as partículas, as formulações para o processamento de pó cerâmico podem ser produzidas no estado disperso ou aglomerado [6]. Todas as partículas cerâmicas estão sujeitas às interações de van der Waals, sendo esta uma força ubíqua e sempre atrativa, responsável pela aglomeração [3,4,6,8]. Para evitar este efeito, é utilizado algum mecanismo de estabilização que proporcione uma força repulsiva de magnitude suficiente para minimizar as interações atrativas. Tais forças repulsivas podem ser obtidas principalmente por meio da estabilização elétrica ou estérica [4-6,9].

No desenvolvimento de produtos cerâmicos de alta tecnologia, o controle da matéria-prima e do processamento é essencial para obter componentes cerâmicos com propriedades satisfatórias à aplicação desejada. Por isso, existe um desenvolvimento tecnológico crescente envolvendo a caracterização de matérias-primas e aditivos que auxiliam no processamento das partículas cerâmicas. Isso resultou em avanços nos fundamentos do processamento de partículas, já que as propriedades dos materiais cerâmicos são dependentes de sua composição química e de sua estrutura cristalina [7].

Baseado nestas considerações, a obtenção de produtos cerâmicos com microestrutura homogênea e propriedades mecânicas controladas requer a eliminação dos aglomerados de partículas e às vezes requererem etapas intermediárias para aperfeiçoar a mistura e o empacotamento de partículas. Mas, para isso, é necessário compreender os fenômenos superficiais que ocorrem em partículas cerâmicas, as características que influenciam nestes fenômenos, bem como a interação das partículas com o meio [3].

1.1 O Estado da Arte

Existe um crescente investimento no desenvolvimento tecnológico e nas pesquisas científicas relacionadas aos materiais cerâmicos óxidos, em particular a alumina, e da sua

utilização em conjunto com surfactantes. Isso se deve principalmente à utilização dos sistemas alumina-surfactantes na fabricação de componentes cerâmicos de alta tecnologia por meio do processamento baseado no pó. Tais evidências podem ser vistas no gráfico da Figura 1, que mostra a quantidade dos trabalhos publicados sobre esse assunto nos últimos 40 anos.

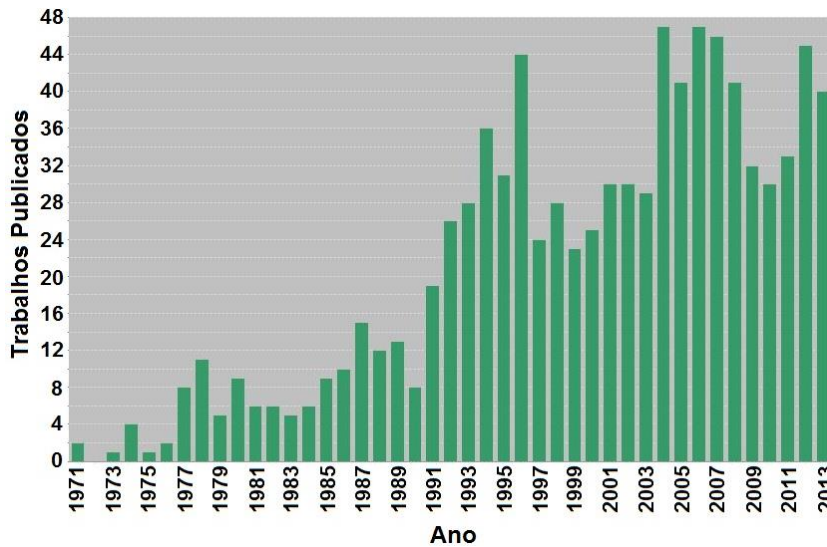


Figura 1: Trabalhos publicados envolvendo alumina e surfactantes (Fonte: Web of Science).

Para entender as interações e as características que influenciam nas formulações contendo alumina e surfactante (*e.g.* moldagem por injeção, extrusão), tanto na etapa de processamento como nas propriedades do produto final obtido, existem surfactantes que são utilizados mais frequentemente. É o caso do ácido esteárico, que vem ganhando destaque em pesquisas tecnológicas nos últimos 20 anos, como pode ser visto na Figura 2.

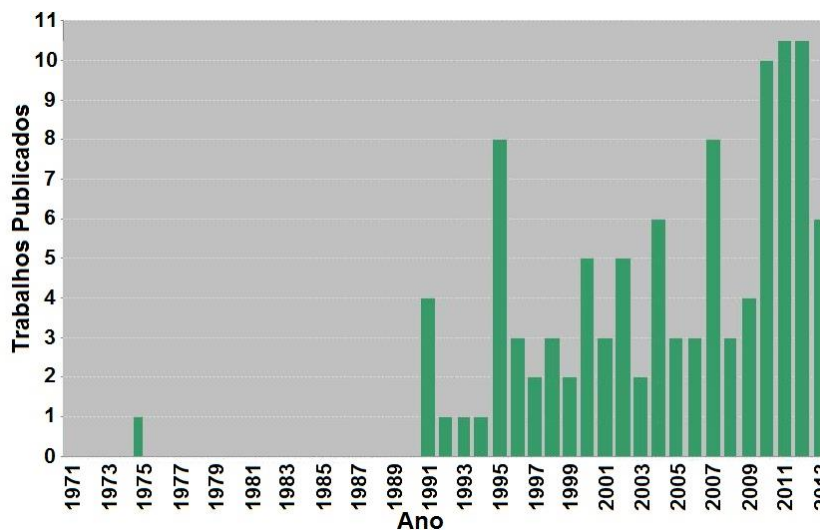


Figura 2: Trabalhos publicados envolvendo alumina e ácido esteárico (Fonte: Web of Science).

Existem diversos estudos relativos à caracterização superficial da alumina e aos processos de adsorção de ácidos carboxílicos. Alguns destes trabalhos utilizaram partículas de alumina na fase alfa e gama, bem como substratos de óxido de alumínio preparados por deposição de alumínio e oxigênio.

Em trabalhos direcionados à caracterização superficial de partículas de alumina de diferentes tamanhos ou de substratos de óxido de alumínio produzidos por diferentes técnicas, foi observada a existência de sítios superficiais com diferentes reatividades que interferem no mecanismo de desidroxilação [10-12]. Nestes, as superfícies com maior densidade de defeitos também mostraram um grau de hidroxilação maior [13].

Para substratos preparados em diferentes condições, os diferentes graus de hidroxilação das superfícies afetaram diretamente na adsorção máxima e, por sua vez, a quantidade relativa de grupos funcionais afetou diretamente na estabilidade da molécula adsorvida [14]. Alguns trabalhos estudaram a interação do ácido esteárico e sua estabilidade com substratos de óxido de alumínio [15].

Os resultados de pesquisas realizadas com a adsorção de surfactantes como ácidos carboxílicos e ésteres mostraram que, para um determinado substrato de óxido de alumínio, ambas as moléculas interagiram com a superfície da forma semelhante. Porém, os ácidos carboxílicos proporcionaram camadas com moléculas mais ordenadas e conseqüentemente mais estáveis do que os ésteres [16,17].

Alguns trabalhos também realizaram investigações sobre o efeito da temperatura em substratos de óxido de alumínio e sua influência na interação e estabilidade com o ácido esteárico. Os resultados mostraram que os tratamentos térmicos induziram a reconstrução da superfície e reduziram a densidade de defeitos. O ácido esteárico interagiu com ambos os sítios nas regiões perfeitas e nas regiões com defeitos. Porém, as moléculas adsorvidas em superfícies

livres de defeitos foram mais instáveis à água e suas taxas de desorção foram mais rápidas comparadas às adsorvidas em superfícies com maior quantidade de defeitos [18].

Foram encontrados também alguns trabalhos relacionados à adsorção de ácido em partículas de alumina para serem utilizadas em suspensões para moldagem por injeção. Porém, nessas pesquisas o objetivo foi avaliar a influência do surfactante em aspectos como formação de aglomerados, estabilidade das partículas, propriedades reológicas da suspensão e propriedades do componente cerâmico final. Tais trabalhos verificaram a habilidade do ácido esteárico em reduzir a aglomeração das partículas e conseqüentemente a viscosidade, permitindo a formulação de suspensões com teor de sólidos elevado [19-22].

Com base na literatura, foi despertado o interesse em compreender melhor como ocorre a adsorção do ácido esteárico na superfície das partículas de alumina e como esta é afetada pela reatividade superficial e demais propriedades da interface partícula-meio líquido. Ao adquirir tal conhecimento será possível aplicá-lo em diferentes rotas de processamento, onde a estabilidade das partículas seja um requisito de desempenho exigido na fabricação de cerâmicos técnicos.

1.2 Objetivo geral

Realizar o recobrimento superficial de partículas de alumina com ácido esteárico.

1.3 Objetivos específicos

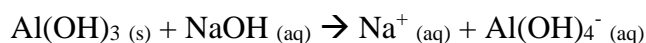
- Identificar e classificar os sítios superficiais ativos para adsorção;
- Determinar a adsorção máxima do ácido esteárico em partículas de alumina;
- Propor os tipos de interações do ácido esteárico na superfície da alumina.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óxido de Alumínio

Devido à elevada reatividade superficial, o óxido de alumínio (Al_2O_3), também chamado de alumina, é um material cerâmico utilizado em diversas aplicações, tais como catalisadores, suporte para catalisadores, peças técnicas de engenharia, refratários, abrasivos e modelos de superfícies para estudar processos de adsorção e dessorção. A diversidade destas aplicações é consequência da existência das diferentes fases da alumina [9,23-27].

O óxido de alumínio é obtido a partir do minério de bauxita, e através do processo Bayer é possível gerar alumina com diferentes propriedades químicas e físicas [7,25]. No processo Bayer, a bauxita extraída da mina é o grão primário, com tamanho de partícula na faixa de 1 mm e é tratada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) à 150 °C [1]:



Após o resfriamento, é obtida a alumina hidratada $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (gibbsite) e é feito o tratamento térmico para obter as diferentes fases. Nesse estágio, a alumina está na forma de aglomerados de cerca de 5-10 μm de diâmetro e o pó é moído para originar o tamanho de partícula desejado [1].

2.1.1 Fases do Óxido de Alumínio

Cada fase da alumina possui estrutura cristalina distinta, onde a distribuição dos cátions dentro de cada subgrupo resulta nas diferentes fases polimórficas [9,27-29].

A única fase estável termodinamicamente é a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Possui simetria romboédrica (grupo espacial R3c) [30], porém seu empacotamento é descrito como hexagonal compacto (HC) [9,27-29]. As demais fases óxidas são consideradas aluminas de transição, onde

as fases $\gamma, \eta, \theta, \delta$ - Al_2O_3 tem os oxigênios em um empacotamento cúbico de face centrada (CFC), enquanto as fases κ, χ - Al_2O_3 tem os oxigênios em empacotamento HC [9,23,27].

Os hidróxidos de alumínio α, γ - AlOOH (boemita e diáspora) e α, γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibsita e bayerita) contém hidroxilas no interior da estrutura. A molécula de água é dissociada e incorporada no lugar de uma ligação Al-O, onde um átomo de hidrogênio liga em um ânion oxigênio, enquanto o oxigênio e o outro hidrogênio se coordenam com um cátion alumínio, formando duas hidroxilas. Os hidróxidos são desidratados termicamente para produzir os óxidos de alumínio [9].

As aluminas de transição existem em uma ampla faixa de temperaturas. Entretanto, em temperaturas suficientemente altas todas formam a α - Al_2O_3 , que permanece estável após o resfriamento [9,23]. As principais rotas de obtenção da alumina são apresentadas na Figura 3.

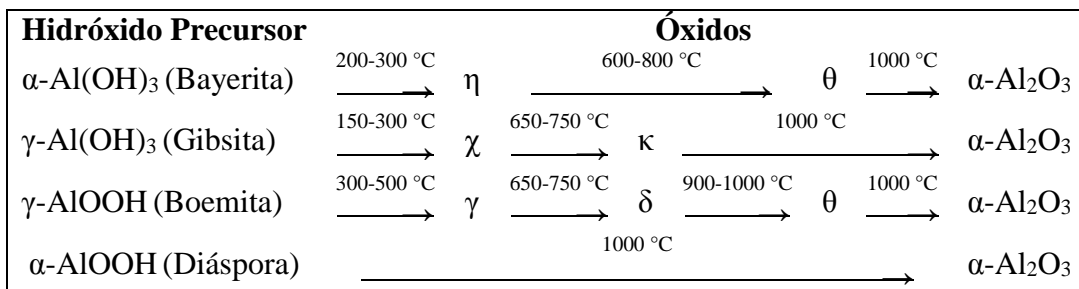


Figura 3: Rotas de processamento da alumina a partir de precursores hidróxidos (adaptado da ref.[27]).

A estrutura cristalina dos óxidos de alumínio é descritos nos itens a seguir:

- Coríndon, α - Al_2O_3 : A simetria romboédrica resulta em um empacotamento HC de oxigênios. Entre duas camadas de oxigênios, $2/3$ dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions Al [31]. Os cátions Al não estão no plano médio entre as camadas de oxigênio, mas sim ligeiramente deslocados através dos sítios octaédricos não ocupados (parâmetros de rede são $a=4,75 \text{ \AA}$, $c= 13 \text{ \AA}$) [27];
- γ - Al_2O_3 e η - Al_2O_3 : Os oxigênios estão em um empacotamento CFC. São consideradas uma estrutura cristalina espinélio com defeitos, pois na estrutura ideal (AB_2O_4) os cátions estão entre os sítios octaédricos e tetraédricos, distorcendo a rede cúbica. Além disso,

para manter a estequiometria Al_2O_3 , há vacâncias aleatórias de cátions. As diferenças na distorção da rede de oxigênios e quantidade de cátions distinguem as fases γ e η [27];

- $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$: Os oxigênios estão em um empacotamento CFC e é considerada uma superestrutura de espinélio com vacâncias ordenadas de cátions. A célula unitária é ortorrômbica ou tetragonal [27];

- $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$: Os oxigênios estão em um empacotamento CFC e os cátions Al são distribuídos em sítios octaédricos e tetraédricos, em uma estrutura monoclínica [27];

- $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$: Os oxigênios estão em um empacotamento HC e os cátions Al estão em sítios octaédricos, podendo estar como estruturas cúbicas ou ortorrômbicas [27];

Os hidróxidos de alumínio também são diferenciados por sua estrutura cristalina [27];

- Gibsita, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$: É uma estrutura com camadas duplas de oxigênios e os cátions Al preenchem $2/3$ dos sítios octaédricos nos planos médios entre duas camadas duplas. Cada oxigênio é ligado a um átomo de hidrogênio. A sequência de empilhamento é ABBA, e a ausência de cátions Al entre as camadas de hidroxilas distorce o plano basal, resultando em uma estrutura monoclínica [27];

- Bayerita, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$: Tem estrutura de camadas duplas como a gibsita, mas, com sequência de empilhamento ABAB. O plano basal é um plano de clivagem simples entre as duas camadas de hidróxido e a distorção resulta em uma estrutura monoclínica [27];

- Boemita, $\gamma\text{-AlOOH}$: Os oxigênios estão em um empacotamento CFC com os cátions Al entre as camadas. Devido ao arranjo dos íons H^+ , a estrutura é ortorrômbica [27];

- Diáspora, $\alpha\text{-AlOOH}$: As camadas de oxigênios estão empilhadas em um empacotamento HC e os cátions Al estão em sítios octaédricos entre as camadas de oxigênios, gerando uma estrutura ortorrômbica [27].

2.1.1.1 Coríndon

Como já mencionado, o óxido de alumínio na fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a única fase estável termodinamicamente, e também é estudada devido à sua importância no processamento mineral, processos de adsorção e áreas de alta tecnologia [9,23,27-29].

Os cátions de alumínio preenchem dois terços dos sítios octaédricos entre as camadas de oxigênio. Devido à repulsão eletrostática entre os cátions, eles são ligeiramente deslocados em direção às posições octaédricas vazias [30,31]. Isso resulta em uma assimetria no octaedro e diferentes distâncias Al-O, onde uma ligação Al-O mais curta irá contribuir mais para a neutralização da carga [31]. A Figura 4 apresenta a estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

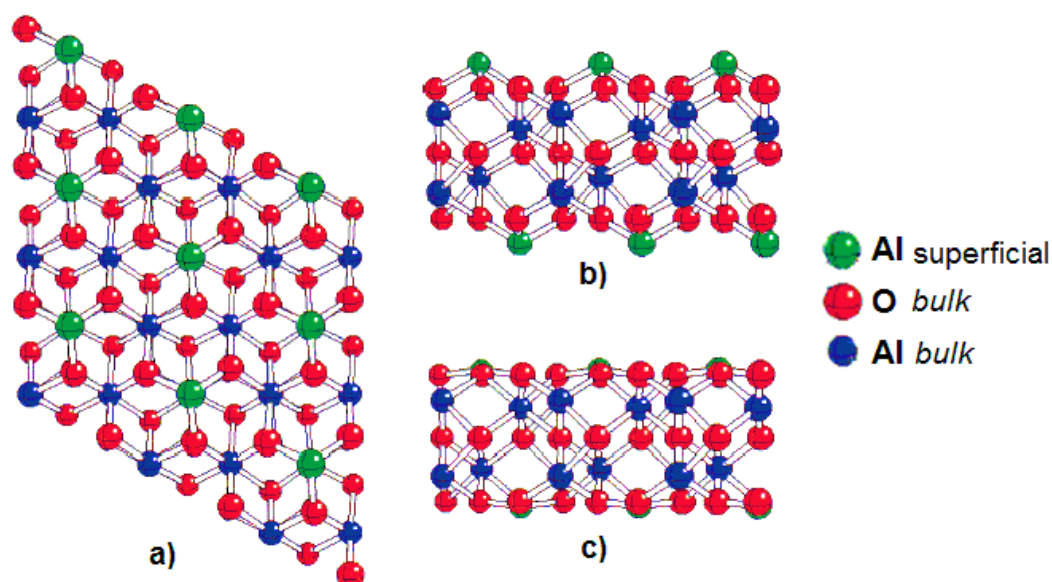


Figura 4: Estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) vista superior, (b) vista lateral, (c) vista lateral da estrutura relaxada. (adaptado da ref.[32]).

Para atingir a eletroneutralidade, os três elétrons de valência do cátion de alumínio são distribuídos em seis ligações com oxigênios (três na camada abaixo e três na camada acima), onde cada elétron contribui com 1/2 unidade de carga (ou 1/2 elétron) por ligação. Os seis elétrons de valência do oxigênio são distribuídos em quatro ligações com os cátions e cada elétron contribui com 3/2 unidade carga (ou 3/2 elétron) por ligação. Portanto, cada ligação Al-O no *bulk* da célula unitária tem 2 elétrons [33,34].

2.2 Superfície de Partículas

O parâmetro chave que influencia nas características e aplicações da alumina relaciona a interação da sua superfície com o meio [9]. Em virtude disso, as propriedades superficiais controlam o comportamento das partículas e definem suas aplicações [4]. Contrário aos cristais e substratos, a superfície das partículas é heterogênea, pois o diferente arranjo dos átomos e a presença de defeitos produzem sítios superficiais com uma ampla faixa de energias [4,30].

2.2.1 Defeitos Superficiais

A superfície pode ter imperfeições cristalinas, também chamadas de defeitos. Estes defeitos podem ser encontrados na forma de vacâncias, átomos adsorvidos, arestas, vértices, defeitos substitucionais ou intersticiais (Figura 5). Nenhuma superfície cristalina real é perfeita, pois estes defeitos sempre irão existir, e as diferenças estruturais nestes sítios alteram a estrutura eletrônica e propriedades químicas superficiais [35].

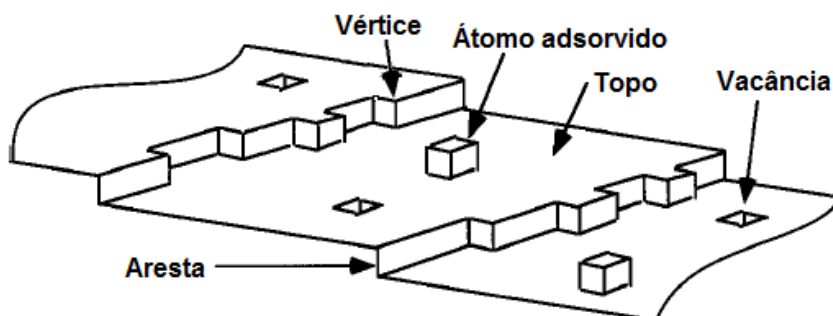


Figura 5: Representação esquemática de defeitos superficiais de partículas (adaptado da ref. [35]).

Tais defeitos na superfície das partículas cerâmicas interferem na reatividade superficial, pois as reações químicas superficiais ocorrem preferencialmente nas regiões com defeitos devido a maior energia nesses sítios [35]. É assumido que os sítios reativos são distribuídos uniformemente em toda a superfície [36].

2.3 Reatividade Superficial

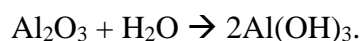
Nos óxidos e hidróxidos de alumínio, a reatividade superficial é resultado da carga elétrica superficial. Esta característica é desenvolvida pela adsorção e dessorção de prótons ou outros íons nos sítios superficiais reativos. Portanto, os sítios superficiais controlam a interação com o meio e influenciam diretamente no processamento ou aplicação [9,35,36].

A reatividade superficial é governada pelas características ácido-base de Brønsted e ácido-base de Lewis [37]. Nas reações de protonação e deprotonação, cada sítio é considerado ser apto a adsorver ou dessorver prótons [36].

2.4 Interação da Superfície da Alumina com Água

A interface água-partícula é reativa devido às propriedades ácido-base, troca de prótons, hidroxilas presentes na superfície e íons na fase líquida [35]. Nos planos cristalográficos expostos, nos vértices e arestas existem ligações atômicas incompletas. Devido à presença de tais ligações incompletas, as partículas cerâmicas óxidas em contato com as moléculas de água reagem e formam hidroxilas (OH⁻). Portanto, a superfície de todas as fases da alumina geralmente é recoberta por água molecular ou dissociada [2,9,26,37,38].

A reação geral de hidroxilação é descrita como [39]:



Em um ambiente de umidade baixa, apenas os sítios superficiais nos defeitos reagem com água e formam hidroxilas, enquanto em ambiente com umidade alta, os sítios nas regiões perfeitas também reagem e isso resulta na superfície totalmente hidroxilada [9]. Cristais, partículas e substratos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ são frequentemente utilizados para estudar as reações superficiais e processos de adsorção [30]. Porém, a superfície de uma partícula é diferente daquela de um cristal ou substrato, pois é quase totalmente constituída de defeitos [9,35].

2.4.1 Reações de Hidroxilação

Uma molécula de água é adsorvida na superfície da alumina de forma dissociativa. Nesta reação, a molécula H_2O é atraída a um único cátion de alumínio superficial e após ocorre dissociação dessa molécula [35,38,40]. O mecanismo é representado na Figura 6.

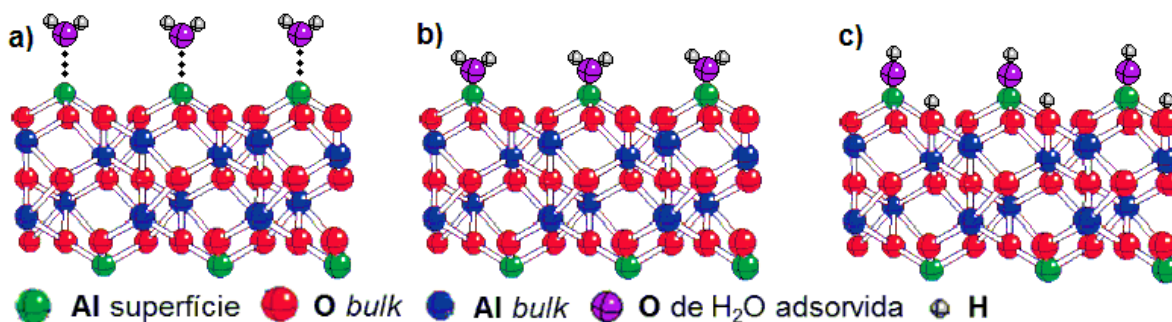


Figura 6: Representação ilustrativa do mecanismo de adsorção dissociativa de água na superfície da alumina (adaptado da ref. [38]).

Na dissociação, a hidroxila da molécula H_2O liga ao cátion Al superficial, formando um grupo OH adsorvido (OH_{ads}). O outro hidrogênio da molécula H_2O dissociada liga ao oxigênio superficial da estrutura cristalina, formando um OH superficial (OH_{sup}) [26,38]. A adsorção de água na superfície da alumina é considerada uma reação ácido-base de Lewis entre o íon Al^{3+} e o íon OH^- . Enquanto a reação entre o íon O^{2-} e o íon H^+ é considerada ácido-base de Brönsted (o íon H^+ doa próton ao íon O^{2-}) [37].

Desta forma, a hidroxila superficial (OH_{sup}) se torna um sítio ácido de Brönsted (ou base de Lewis) e pode se coordenar com outras espécies. Enquanto o átomo de alumínio superficial se torna um ácido de Lewis (ou base de Brönsted), e pode trocar sua hidroxila adsorvida (OH_{ads}) por íons ou moléculas [35,41,42].

Após a hidroxilação completa da superfície, água adicional pode ser adsorvida apenas fisicamente por meio de interações com as hidroxilas já formadas [26,39,43]. As moléculas de água adsorvida fisicamente não interagem com todas as hidroxilas da superfície, portanto algumas ainda permanecem “disponíveis” para a adsorção de outros íons ou moléculas [43]. De

acordo com cálculos de primeiros princípios, para formar uma camada completa de hidroxilas na superfície de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é necessário um ambiente com uma umidade entre 17 e 19 % [39,43].

Na Figura 7, a queda na energia de adsorção de H indica que acima de uma camada de hidroxilas as moléculas de água são adsorvidas fisicamente. De acordo com o calor diferencial de adsorção (ΔH_{ads}), há três regimes de recobrimento superficial $\Delta H_{\text{ads}} > 44$ kcal/mol para < 5 grupos OH/nm², $\Delta H_{\text{ads}} \approx 37$ kcal/mol de 5 a 10 grupos OH/nm² e $\Delta H_{\text{ads}} < 23$ para > 10 grupos OH/nm² [26].

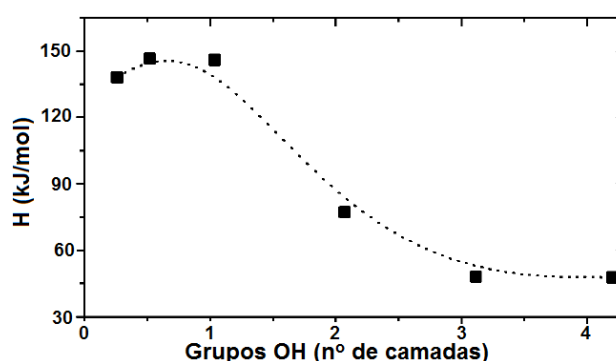


Figura 7: Calor diferencial de adsorção de água em função do nº de camadas OH (adaptado da ref. [26]).

Essas mudanças indicam que a reação em regime de baixo recobrimento é dominada pelos defeitos superficiais e que o regime de médio recobrimento corresponde ao processo adsorção química dissociativa de água. Já o regime de alto recobrimento envolve um número maior de processos, incluindo formação de ligação de hidrogênio e adsorção múltipla de H₂O na primeira e na segunda camada de cátions Al [35].

Para uma camada de hidroxilas, onde todos os cátions superficiais são ligados a um grupo OH, a distância H-H na superfície é 3,12 Å, e para 1/4 de camada, a distância H-H é 4,9 Å [26]. A superfície de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) totalmente hidroxilada possui um grupo OH_{ads} em cada átomo de alumínio superficial e um grupo OH_{sup} para cada três átomos de oxigênio superficiais, resultando em um recobrimento superficial de 10 grupos OH/nm² [26,38,44].

A alumina hidratada ou exposta ao vapor de água possui características superficiais intermediárias entre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, com a superfície terminada por uma camada de hidroxilas [26,30,35,39,40].

Como mencionado, a superfície das partículas de alumina é constituída de hidroxilas coordenadas individualmente (Al-OH), duplamente (Al₂-OH) e triplamente (Al₃-OH). Porém, apenas os sítios Al₂-OH⁰ são neutros, com carga elétrica líquida igual a zero [31,36,46].

Na hidroxila coordenada individualmente, o cátion Al superficial está coordenado a cinco átomos de oxigênio da estrutura cristalina (*bulk*) e um oxigênio da hidroxila. Como o cátion Al distribui 1/2 unidade de carga para cada átomo de oxigênio, isso resulta em uma carga líquida de -0,5 no grupo (Al-OH^{-0,5}), pois o oxigênio da hidroxila recebe apenas 1/2 unidade de carga do cátion Al [31,34,46].

Na hidroxila coordenada triplamente, o átomo de oxigênio (que pertence à estrutura cristalina) recebe 1/2 unidade de carga de cada um dos três cátions Al em que ele está coordenado. Além disso, ele recebe mais uma (1,0) unidade de carga do átomo de hidrogênio, +1,0. Isso resulta em uma carga líquida de +0,5 no sítio (Al₃-OH^{+0,5}) [46].

Desta forma, ambos os grupos Al-OH^{-0,5} e Al₃-OH^{+0,5} contribuem para a carga líquida superficial. Portanto a superfície da alumina apresentará equilíbrio eletrostático se existir a mesma quantidade destes grupos coordenados [46].

2.4.3 Reações de Desidroxilação

Na superfície da alumina a desidroxilação é um processo ativo termicamente que ocorre em etapas e as diferentes hidroxilas são removidas sequencialmente (Figura 9). Os grupos Al-OH desorvem da superfície através da formação de uma molécula de água. Conseqüentemente, as hidroxilas associadas, por estarem mais próximas umas das outras, são removidas antes das hidroxilas isoladas [10] e os últimos sítios a desidroxilar são aqueles situados nos defeitos [9].

A formação da molécula de água ocorre pela combinação de um grupo OH doador de próton (ácido de Brønsted; carga líquida positiva) e um grupo OH receptor de próton (base de

Brönsted; carga líquida negativa). O processo expõe um cátion Al^{3+} (sítio ácido de Lewis) e um ânion O^{2-} (sítio básico de Lewis) que também são sítios catalíticos reativos [24,27].

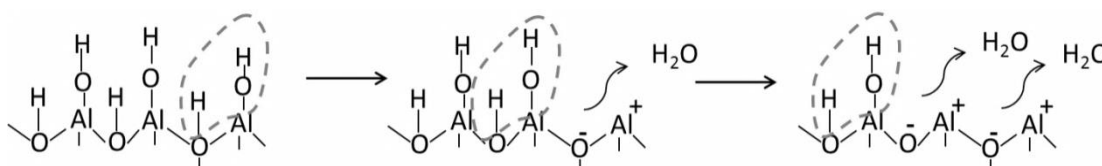


Figura 9: Reações de desidroxilação na superfície da alumina (adaptado da ref.[37]).

O processo regular de desidroxilação é governado pelas propriedades ácidas e básicas protônicas dos grupos OH mais próximos e pela combinação de hidroxilas, permitindo atingir até cerca de 50% de desidroxilação sem perturbar a estrutura cristalina. A desidroxilação posterior requer a condensação de grupos OH, que origina defeitos na forma de vacâncias [24]. Além disso, para a desidroxilação completa da superfície é necessário um tratamento térmico em condições de ultra alto vácuo com auxílio de *sputtering* [39].

2.4.4 Modificação da Carga Elétrica Superficial

Quando a superfície da alumina é imersa em meio aquoso há um acúmulo de carga na interface sólido-líquido. Esse acúmulo de carga é consequência da adsorção ou dessorção de prótons e espécies iônicas na superfície [4].

Portanto, a modificação na carga elétrica superficial das partículas é resultado da reação dos grupos (-OH) superficiais com os íons hidrônios (H_3O^+) ou hidroxilas (OH^-), por meio da manipulação do pH da suspensão [2-4].

Para cada material existe um valor de pH conhecido como ponto isoelétrico (IEP^2) onde existe um equilíbrio de cargas e a carga superficial líquida é igual a zero [3,4,9]. No IEP a maioria dos sítios superficiais tem carga elétrica líquida igual a zero (Al-OH^0) [9], ou então a quantidade de sítios negativos (Al-O^-) e positivos (Al-OH_2^+) são iguais [4]. Em um valor de pH

² IEP: do inglês *Isoelectric Point*.

abaixo ou acima do IEP, a carga líquida da superfície da partícula se torna positiva ou negativa, respectivamente [2-4,9]. Esse mecanismo é ilustrado na Figura 10.

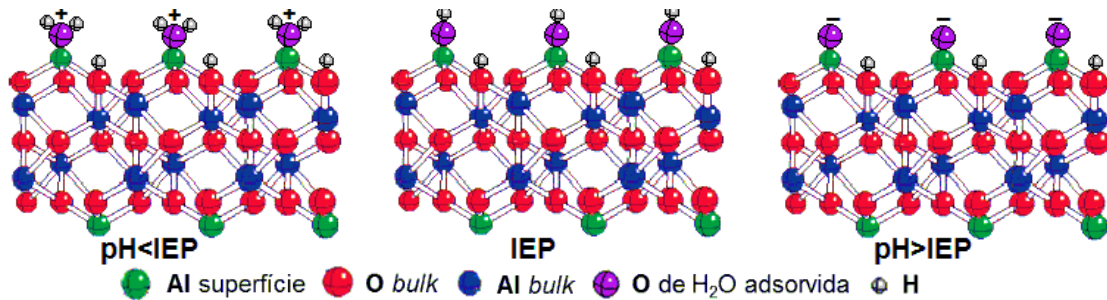


Figura 10: Ilustração da modificação da carga superficial pela manipulação do pH. (adaptado da ref.[38]).

Os grupos OH básicos, *e.g.*, com caráter elétrico negativo, são preferencialmente doadores de elétrons (receptores de prótons). Desta forma, a acidez protônica dos grupos OH diminui à medida que a carga elétrica líquida na rede se torna mais negativa [24].

2.4.5 Dissolução de Partículas

Os cerâmicos óxidos possuem uma solubilidade mínima em um determinado valor de pH. Essa solubilidade é afetada por outras espécies (prótons, íons, moléculas) presentes no meio e uma causa desse efeito é a reatividade superficial das partículas cerâmicas. Tais características tornam os processos de dissolução mais intensos, pois as reações de dissolução também iniciam nos sítios superficiais das regiões com defeitos [35].

Quando a alumina sólida é imersa em água, a concentração de espécies Al³⁺ na solução aumenta lentamente até atingir o limite de solubilidade. Como o processo de dissolução consome prótons H⁺ ou íons OH⁻, o pH da solução se desloca através do neutro à medida que a concentração de Al³⁺ aumenta. A concentração mínima de Al³⁺ para os óxidos e hidróxidos de alumínio encontra-se em valores de pH entre 6 e 7 e aumenta à medida que o pH se desloca para valores maiores ou menores, conforme ilustrado na Figura 11 [9,35].

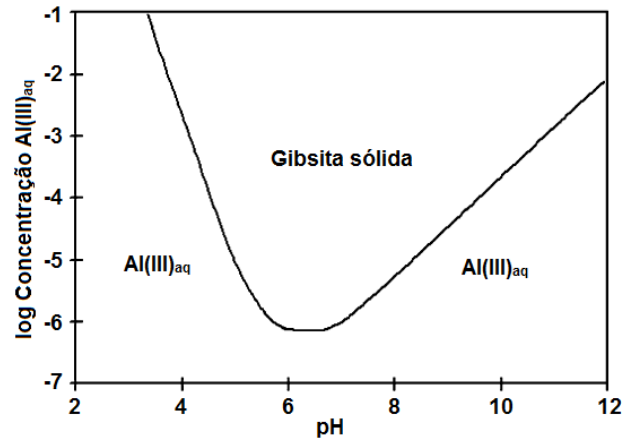
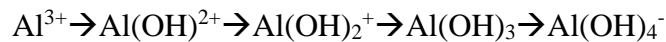


Figura 11: Solubilidade da gibsita em água a 25 °C (adaptado da ref. [9]).

Em condições ácidas ($\text{pH} < 6$) há maior ataque superficial por prótons, que são responsáveis pelo aumento da dissolução [46,48]. Nessa faixa as espécies Al^{3+} predominam na solução e à medida que o pH aumenta, essas espécies reagem com ânions hidróxido e formam produtos de hidrólise solúveis [9]:



Quando partículas de alumina são dispersas em uma suspensão aquosa com pH 3, o pH aumenta lentamente à medida que ocorre a dissolução. Se o pH é mantido em um valor muito baixo ou alto por períodos longos, o sistema tende ao equilíbrio ($\text{pH} = 6$). Se o pH é ajustado para neutro (limite de solubilidade menor), as espécies Al^{3+} dissolvidas precipitam como sólidos amorfos ou cristalinos, ou permanecem em suspensão como espécies hidratadas [9].

Contrário a outros óxidos ou hidróxidos de alumínio, a alumina na fase coríndon tem taxa de regeneração lenta dos sítios ativos de dissolução em pH abaixo de 4. Em parte, isso é devido à baixa troca de água nos sítios Al^{3+} superficiais nestas condições e a taxa de dissolução é menos sensível ao ataque superficial por prótons [46].

2.5 Surfactantes

Surfactantes são substâncias utilizadas em aplicações que abrangem áreas como a indústria farmacêutica, de cosméticos, alimentos, engenharias e de alta tecnologia [5]. São consideradas moléculas pequenas que possuem uma extremidade polar/hidrofílica (-OH, -COOH, -SO₃, -NH₂) e a outra extremidade apolar/hidrofóbica (-C_xH_y) [7].

Moléculas pequenas com grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos, ésteres e aminas interagem com a superfície de partículas cerâmicas óxidas. Em um meio apolar, sua extremidade hidrofílica adsorve na superfície da partícula e a extremidade hidrofóbica cria uma interface de compatibilidade com o meio apolar [5,7,49]. Esta propriedade é utilizada para formular suspensões estáveis, com redução da aglomeração das partículas e da viscosidade [5,8,19-21,49-55].

2.5.1 Interface Sólido-Líquido

A tensão interfacial é uma propriedade que indica a diferença na natureza das duas fases na interface. Quanto maior a desigualdade na natureza das fases, maior a tensão interfacial entre elas e a energia livre interfacial é a quantidade mínima de trabalho requerido para criar uma interface. Quando o surfactante adsorve na interface partícula-meio líquido, ele altera a quantidade de trabalho requerido para expandir essas interfaces e reduz a energia livre interfacial [5].

A afinidade do surfactante com a superfície do material inorgânico é definida por características como estrutura da molécula, grupo funcional (classe e quantidade de grupos na molécula), massa molecular, e valor de pK_a e pH quando em meio aquoso [49]. Em meio aquoso, geralmente a adsorção é maior em valores de pH próximos ao valor de pK_a do surfactante [35,41,42].

2.5.2 Ácidos Carboxílicos

Os ácidos carboxílicos são moléculas com grupos funcionais polares utilizados como “ponte” de conexão entre materiais com propriedades opostas como, por exemplo, materiais hidrofílicos e hidrofóbicos [5,56]. Os ácidos carboxílicos possuem ampla variedade estrutural e são as variações na cadeia carbônica que permitem essa diversidade [56].

A reatividade dos ácidos carboxílicos é governada pelos dois átomos de oxigênio vizinhos, ou seja, o oxigênio do grupo carbonila e o oxigênio do grupo hidroxila. Esses dois átomos eletronegativos de oxigênio influenciam nas propriedades do hidrogênio do grupo OH, aumentando a sua polarização e facilitando a perda do próton H^+ [56].

Quando grupo carboxílico é deprotonado (H^+ é removido), a carga negativa restante é distribuída igualmente entre os dois átomos de oxigênio. As duas ligações C-O adquirem caráter de ligação dupla parcial e formam o grupo carboxilato estabilizado por ressonância. Isso prejudica o ataque nucleofílico no átomo de carbono da carbonila, sendo por isso possível substituir o grupo OH apenas quando o grupo está protonado [5,56].

Comparado aos álcoois, os ácidos carboxílicos formam ligações de hidrogênio mais fortes, pois suas ligações OH estão mais polarizadas. O átomo de hidrogênio que serve como ponte pode se ligar ao oxigênio da carbonila, que é carregado mais negativamente que o oxigênio da hidroxila. Por esta característica, os ácidos carboxílicos existem na forma de dímeros no estado sólido e líquido [56].

A estrutura química e a polaridade governam a dissolução dos ácidos carboxílicos. Se as ligações nas moléculas do ácido carboxílico e do solvente são similares, a energia de interação é quase idêntica e facilita a solubilidade. Porém, se as estruturas químicas tem polaridade muito diferente, a dissolução é ineficiente. Em temperatura ambiente, os ácidos carboxílicos com até 4 carbonos são líquidos e solúveis em água, enquanto aqueles com 5 a 9

carbonos são viscosos e parcialmente solúveis em água. Porém, os ácidos carboxílicos com 10 ou mais carbonos são sólidos, semelhantes à cera e insolúveis em água [5,56].

Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do ácido carboxílico, maior é a espessura da camada adsorvida e a distância de separação das partículas. Isso resulta em menor viscosidade da suspensão [57-59]. Porém, existem outros fatores que influenciam o modo como a molécula interage com a superfície e como isso afeta no comportamento das partículas.

Quando são utilizados ácidos monocarboxílicos de cadeia saturada, o grupo funcional interage com a superfície polar da partícula e a cadeia carbônica apolar adota uma conformação estendida perpendicular à superfície (Figura 12 (a) e (b)). Isso proporciona camadas adsorvidas hidrofóbicas, altamente empacotadas e ordenadas [16,21,60].

No caso de um ácido monocarboxílico que possua uma insaturação na cadeia, a cadeia pode adotar uma conformação não estendida (inclinada) e a camada adsorvida é menos empacotada e ordenada (Figura 12 (c)). A presença da dupla ligação também permite a interação com outras moléculas, tais como a água. Isso é um inconveniente quando se deseja uma superfície hidrofóbica e estável [21,60].

Quando são utilizados ácidos dicarboxílicos, se os dois grupos funcionais interagem, a partícula se torna hidrofóbica e mais estável, se comparado a um ácido monocarboxílico (Figura 12 (d)). Porém, se apenas um dos grupos interage e o outro fica livre, a superfície continua com caráter hidrofílico (Figura 12 (e)). Além disso, uma mesma molécula pode adsorver em duas partículas (Figura 12 (f)) ou a camada adsorvida em uma partícula pode interagir com aquela de outra partícula. Em ambas as situações isso leva à formação de aglomerados [14,61].

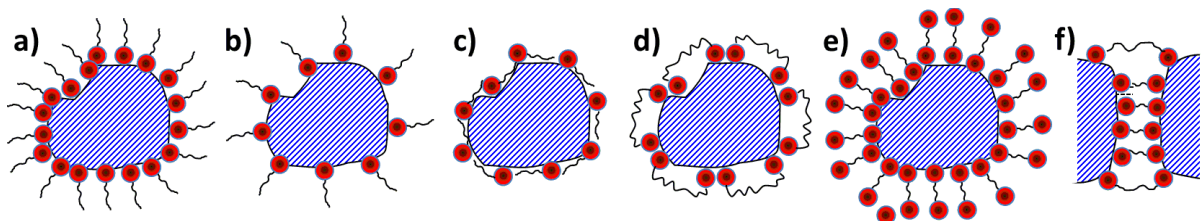


Figura 12: Conformação de ácidos carboxílicos adsorvidos em partículas (adaptado da ref. [7]).

2.5.3 Ácidos Graxos


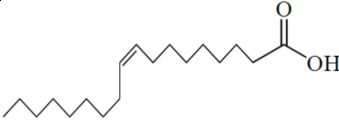
Os ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos obtidos da hidrólise de gorduras ou de óleos. Os ácidos graxos saturados tem cadeia linear com fórmula geral $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, onde n varia entre 2 e 24. Os ácidos graxos insaturados podem ser saturados ou insaturados [62].

Devido ao átomo de carbono ser tetraédrico, a cadeia carbônica adota uma conformação *zig-zag*, e estas moléculas formam uma rede cristalina com empacotamento denso. Porém, ácidos graxos insaturados geralmente possuem configuração *cis*, por isso formam redes cristalinas com empacotamento menos denso. Isso diminui a magnitude as forças de van der Walls e resulta em uma temperatura de fusão menor quando comparado àquelas dos ácidos graxos saturados (ver Tabela 2) [62].

O ácido esteárico e o ácido oleico (Tabela 2) são ácidos graxos de 18 carbonos frequentemente utilizados como surfactante, e são diferenciados apenas pela presença de uma insaturação na cadeia do ácido oleico. Ambas as moléculas são utilizadas em diferentes aplicações e são considerados “modelos” de camadas orgânicas finas [21,63-66].

Neste trabalho, o ácido graxo escolhido para realizar o recobrimento superficial das partículas de alumina foi o ácido esteárico, por ele não possuir a insaturação na cadeia e proporcionar camadas adsorvidas mais estáveis e hidrofóbicas.

Tabela 2: Propriedades do ácido esteárico e ácido oleico (adaptado das ref. [67,68]).

Propriedade	Ácido Esteárico	Ácido Oleico
Fórmula estrutural		
Fórmula molecular	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
Massa molar (g/mol)	284,47	282,46
Densidade (g/cm ³)	0,847	0,895
Índice de refração	1,4299	1,468
Temperatura de fusão (°C)	69-71	13-14
Temperatura de ebulição (°C)	383	360
Constante de acidez pK _a	10,15	9,85

2.6 Interações de Adsorção

Moléculas orgânicas, açúcares e íons adsorvem na superfície de óxidos metálicos, por diferentes tipos de interação, formando ligações fortes ou fracas [35,69]. A interação predominante depende da natureza e concentração do surfactante, da reatividade da superfície das partículas e do meio [4].

Algumas moléculas formam ligações fortes com a superfície, enquanto outras sofrem interferência de outras partes da molécula e formam ligações fracas. Para moléculas orgânicas com grupos funcionais, a força da adsorção depende da natureza química e localização relativa do grupo funcional, polaridade e afinidade com o sítio de adsorção [35]. Os principais tipos são:

- Troca iônica: ocorre o deslocamento dos contra-íons adsorvidos na superfície pelos íons surfactantes carregados similarmente [4,5,70];
- Emparelhamento iônico: os íons com uma determinada carga são adsorvidos nos sítios com carga oposta [4,5,70];
- Interação ácido-base: ocorre por formação de ligação de hidrogênio entre o surfactante e a superfície [4,5,70];
- Ligação hidrofóbica: ocorre adsorção de uma molécula surfactante da fase líquida em outra molécula surfactante já adsorvida na superfície [4,5,70];
- Interações eletrostáticas: na molécula, os grupos com carga oposta à da superfície são atraídos, e adsorvem por interações eletrostáticas [4,5,70];
- Ligação de hidrogênio: é uma ligação que envolve um átomo de hidrogênio que já está ligado em outro átomo e são formadas por grupos fortemente polares [4,5,70];
- Interações químicas: ocorre interação covalente ou outro tipo de ligação complexa entre a molécula e os sítios superficiais [4,5,70];

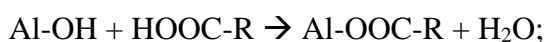
- Interações de van der Waals: as moléculas interagem fracamente com a superfície, originando a adsorção física [4,5,70].

Ácidos carboxílicos, aminas, sulfonatos, grupos fenólicos e hidroxilas podem adsorver quimicamente por meio de interações covalentes, interações eletrostáticas ou ligações de hidrogênio em diferentes superfícies [4]. Já, açúcares e polissacarídeos de baixo peso molecular são adsorvidos fisicamente [9,71]. Neste último, a interação da superfície com as moléculas é fraca e o aumento da temperatura diminui a quantidade máxima adsorvida [72-74].

2.6.1 Interações de Adsorção de Ácidos Carboxílicos

Ácidos carboxílicos de baixo peso molecular interagem com superfícies hidroxiladas em duas maneiras principais, denominadas esfera interna e esfera externa [46,48,75-77]:

- **Esfera Interna:** Ligação direta entre o oxigênio do ácido carboxílico e o cátion metálico superficial, com reação de troca. A hidroxila na superfície da partícula é removida e é formada uma molécula de água:



- **Esfera Externa:** Sem qualquer ligação direta entre o cátion metálico e o oxigênio do grupo funcional na molécula. A adsorção ocorre por combinação de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, sem reação de troca.

Estes dois tipos de interações são ilustrados na Figura 13.

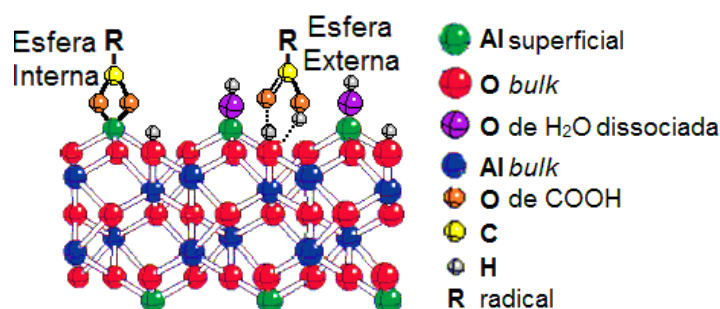


Figura 13: Representação de um ácido carboxílico adsorvido em esfera interna e esfera externa (adaptado das ref. [32,48]).

Na maioria das suspensões aquosas em pH alcalino ocorre adsorção em esfera externa. À medida que o pH se torna mais ácido, a quantidade adsorvida em esfera externa diminui e a quantidade adsorvida em esfera interna aumenta [67,68].

Ácidos carboxílicos adsorvidos em esfera interna interagem com sítios coordenados individualmente ($\text{Al-OH}^{0.5}$). Isso é possível devido à rápida cinética de troca e facilidade de substituição de uma hidroxila coordenada com um único cátion exposto [44,46,48,76].

Por outro lado, a adsorção em esfera externa ocorre por meio de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas envolvendo sítios $\text{Al}_2\text{-OH}^0$ ou $\text{Al}_3\text{-OH}^{+0.5}$. Esses sítios não formam complexos adsorvidos em esfera interna porque a cinética de troca de tais grupos é lenta [44,46,48,76]. Apesar desta interação não envolver ligações predominantemente covalentes, ela é considerada uma adsorção química. A adsorção é considerada física quando ocorre apenas interação de van der Waals entre a superfície e a molécula [5,78].

A componente eletrostática é uma contribuição importante para a adsorção em esfera externa [77]. O grupo O-Al é fortemente polar e pode formar ligação de hidrogênio forte [79].

A ligação de hidrogênio abrange as características eletrostáticas, ácido-base e afinidade a prótons, além de certa contribuição de caráter covalente [70,79,80]. Existem ligações de hidrogênio que são tão fortes que se assemelham às ligações covalentes em muitas de suas propriedades [79]. Além disso, essas interações não originam as mesmas bandas de absorção no IR que são observadas quando as espécies são adsorvidas fisicamente [78].

A adsorção de moléculas orgânicas em sítios superficiais com carga positiva é frequentemente atribuída à formação de ligação de hidrogênio. Neste caso, o sítio superficial atua como um ácido Brønsted, doando prótons, enquanto o grupo que está sendo adsorvido atua como um ácido de Lewis, doando elétrons [61].

As hidroxilas adsorvidas tipo Al-OH (doador de elétron) podem ser trocadas. Mas, as hidroxilas adsorvidas também podem estar na forma Al-OH₂⁺ (doador de próton) ou Al-O⁻ (receptor de próton) que formam ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas [81].

2.6.2 Influência da Adsorção na Dissolução das Partículas

A adsorção de moléculas surfactantes também altera o comportamento de dissolução de partículas de alumina e depende do tipo de interação de adsorção. As moléculas adsorvidas em esfera externa reduzem a cinética de dissolução da alumina. O princípio responsável por este efeito é a proteção estérica oferecida pelas moléculas adsorvidas, que protegem os sítios ativos de dissolução contra o ataque por prótons (H⁺). Por outro lado, moléculas adsorvidas em esfera interna aumentam a taxa de dissolução, devido à polarização e desestabilização das ligações Al-O, que são enfraquecidas. Neste caso, a molécula e o cátion superficial são removidos da superfície [46,77].

Outra particularidade é que quando o processo de adsorção é feito em meio aquoso é que as espécies Al³⁺ dissolvidas interagem com o surfactante e formam complexos insolúveis [4]. Esse fenômeno diminui a adsorção do surfactante na superfície da partícula porque existe a competição pela adsorção do surfactante entre Al³⁺ dissolvidos e os sítios superficiais [46].

2.7 Solventes

O solvente é descrito como uma substância que se encontra no estado líquido à temperatura e pressão ambiente, que dissolve outros materiais de modo a formar uma solução [82] e também interfere na conformação da molécula do soluto [83]. Tal substância pode modificar as propriedades de um soluto em vários aspectos e deve ser escolhido para realizar sua função de forma eficiente e econômica [84].

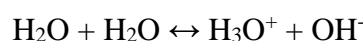
A polaridade é uma das propriedades do solvente e determina a capacidade de dissolução ou as forças interativas entre o solvente e o soluto [83]. Moléculas simétricas (benzeno) e hidrocarbonetos alifáticos (hexano) não tem momento dipolo e são consideradas apolares. Cetonas, ésteres e álcoois são exemplos de solventes que possuem algum momento dipolo, e são considerados levemente polares [82].

2.7.1 Água

A água é conhecida como o solvente universal devido ao seu poder de dissolver muitas substâncias. Essa habilidade é consequência da sua estrutura molecular que consiste de dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio [85-87].

A molécula de água possui momento dipolo positivo próximo aos dois átomos de hidrogênio e momento dipolo negativo próximo ao átomo de oxigênio. Essa polaridade permite às moléculas de água interagir umas com as outras por ligações de hidrogênio. Também é essa polaridade que permite à água dissolver quase todas as substâncias iônicas e polares. Entretanto, compostos apolares como hidrocarbonetos não são solúveis em água [85-87]. A solubilidade de uma determinada substância em água também está relacionada à temperatura, pressão, pH e concentração relativa de outras substâncias em solução [85].

Uma das propriedades químicas mais importantes da água é a sua habilidade em atuar como ácido ou base de Brønsted. Na presença de um ácido, a água atua como um receptor de próton, enquanto na presença de uma base atua como um doador de próton. Assim, uma molécula de água pode doar próton à outra molécula de água, de acordo com a reação [88,89]:



Esse processo é chamado de auto ionização da água. A extensão dessa ionização é muito pequena, pois as reações são rápidas em ambos os sentidos e nenhuma molécula de água

individual permanece ionizada por muito tempo. Essa auto ionização da água é um processo de equilíbrio químico, a constante de equilíbrio K pode ser descrita como [88,90]:

$$K = \frac{[H_3O^+].[OH^-]}{[H_2O]} \quad (1)$$

Como a auto ionização da água ocorre em pequena extensão, a quantidade de moléculas H_2O é praticamente constante e a equação é simplificada. É usado o símbolo K_w para representar a constante de equilíbrio, que é chamado de constante de ionização da água [88,90],

$$K_w = [H_3O^+].[OH^-] \quad (2)$$

a 25 °C, o valor de K_w é igual a $1,0 \cdot 10^{-14}$,

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (3)$$

Para representar o próton hidratado, a reação também pode ser escrita como [88,90]:



A expressão para K_w pode ser escrita em termos de H_3O^+ ou H^+ , e K_w tem o mesmo valor em ambos os casos [88,90],

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L} \quad (4)$$

Quando a concentração de $[H^+]$ é igual à concentração $[OH^-]$, o meio é considerado neutro. À medida que a concentração de um desses íons aumenta, a concentração do outro diminui, de forma que o produto de suas concentrações seja igual a $1,0 \cdot 10^{-14}$. Quando a concentração de $[H^+]$ é maior que a concentração de $[OH^-]$, o meio se torna ácido. Quando, ocorre o inverso, o meio se torna básico [88,90].

Por conveniência, é utilizado $[H^+]$ em termos de pH. A acidez ou basicidade de um meio é expressa em escala logarítmica, pelo conceito de potencial de hidrogênio pH [88-90],

$$pH = -\log[H^+] \quad (5)$$

Essa equação pode ser usada para calcular o pH. Para uma solução neutra a 25 °C, onde $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ [88],

$$pH = -\log(1,0 \cdot 10^{-7}) = -(-7,0) = 7,0 \quad (6)$$

O pH de uma solução neutra é 7,00 a 25 °C. Uma solução ácida é aquela na qual $[H^+] > 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$. Independente do meio ser ácido, básico ou neutro, a relação $[H^+].[OH^-]$ é

constante e corresponde a $1,0 \cdot 10^{-14}$, então, para manter $[H^+].[OH^-]=\text{constante}$, ocorre a diminuição de $[OH^-]$ na mesma proporção, ou seja, $[H^+]>[OH^-]$. Devido ao sinal negativo, o valor do pH diminui à medida que $[H^+]$ aumenta. Por exemplo, o pH de uma solução ácida na qual $[H^+]=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ é [88,90]:

$$pH = -\log(1,0 \cdot 10^{-3}) = -(-3,0) = 3,0 \quad (7)$$

Para uma solução básica, a concentração de $[OH^-]$ aumenta, ou seja, $[OH^-]>1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$. Para manter $[H^+].[OH^-]=\text{constante}$, ocorre a diminuição de $[H^+]$ na mesma proporção, portanto, em meio básico $[H^+]<[OH^-]$. Se $[OH^-]=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, a equação é rearranjada para calcular $[H^+]$, e então o pH é calculado da seguinte maneira [88,90]:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L} \quad (8)$$

$$pH = -\log(5,0 \cdot 10^{-12}) = 11,3 \quad (9)$$

A condutividade elétrica, medida em microSiemens por centímetro ($\mu\text{S/cm}$), é uma propriedade da água que descreve a habilidade para conduzir eletricidade devido aos sais presentes no meio: os cátions comumente encontrados na água são Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ , enquanto os ânions são Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} e NO_3^- . Quanto maior o teor de sais, maior é a condutividade [85,86].

2.7.2 Solventes Orgânicos

O solvente orgânico é uma substância química orgânica que apresenta certa volatilidade e solubilidade, e é utilizado como diluente, dispersante ou solubilizante, podendo ser de diferentes classes: hidrocarbonetos alifáticos (hexano, heptano) ou aromáticos (benzeno, tolueno), álcoois (metanol, etanol), aldeídos (formaldeído, butanodial) cetonas (propanona, metil etil cetona), ésteres (etanoato de etila ou de butila), éteres (éter dimetílico e etílico) [82].

2.7.2.1 Acetona

A acetona (propanona) é um solvente orgânico comumente utilizado e é a molécula mais simples da família das cetonas. É um líquido incolor de odor e sabor fáceis de distinguir, volátil, inflamável, solúvel em água e álcool e sua densidade é menor que a da água [91,92].

A Tabela 3 apresenta um comparativo das principais propriedades da acetona e da água, que foram os solventes utilizados neste trabalho.

Tabela 3: Principais propriedades dos solventes utilizados a 25 °C (adaptado das ref. [84,93]).

Propriedade	Água	Acetona
Massa molar (g/mol)	18	58
Fórmula empírica	H ₂ O	C ₃ H ₆ O
Temperatura de ebulição (°C)	100	56
Temperatura de congelamento (°C)	0	-95
Densidade (g/cm ³)	0,997	0,791
Tensão superficial (mN/m)	71,97	23,3
Índice de refração	1,333	1,357
Viscosidade (mPa.s)	1	0,33
Constante dielétrica	78,5	20,6
Parâmetro de polaridade (E _{T(30)} , kcal/mol)	64,1	37,2
Constante de acidez (pK _a)	15,74	24,2

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Os materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho foram:

- Alumina α -Al₂O₃ A-1000 SG Almatiss, com 99,8 % de pureza, tamanho médio de partícula de $d_{50}=0,4$ μm e área superficial BET de 8 m²/g (dados do fabricante);
- Ácido esteárico LabSynth;
- Acetona P.A. ACS Sigma Aldrich;
- Água destilada e deionizada;
- Solução de ácido clorídrico (HCl 3 mol/L);
- Solução de hidróxido de sódio (NaOH 3 mol/L);
- Resina de troca iônica mista Purolite MB 478;
- Membrana de celulose Spectral/Por Dialysis molecularporous.

3.2 Equipamentos Utilizados

Os equipamentos utilizados nos laboratórios do Instituto de Materiais Cerâmicos e do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul utilizados foram:

- Gira-moinho DeLeo;
- Balança analítica Bioprecisa FA2104N;
- Agitador magnético IKA-RH KT/C;
- pHmêtro de bancada Hanna HI 113;
- Condutivímetro de bancada Inolab Cond 720;
- Estufa Didática SP;
- Forno elétrico Sanchis;
- Bomba de vácuo Tecnal TE-0581;
- Ultra centrífuga Beckman Coulter Optima L-100 XP;
- Espectrofotômetro de infravermelho Perkin Elmer precisely Spectrum 400;

- Analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter Netzsch;
- Cromatógrafo Prominence Liquid Chromatograph LC-20AD Shimadzu acoplado ao espectrofotômetro de massa micrOTOF-QII Bruker (Instituto de Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul);
- Tubos para centrifugação Beckman Coulter Polyallomer translucent;
- Tubos de polipropileno;
- Jarro de alumina;
- Esferas de alumina;
- Frascos de polietileno de alta densidade.

3.3 Métodos

As principais etapas do procedimento experimental são apresentadas esquematicamente na Figura 14, e após são descritas de forma detalhada nos itens seguintes.

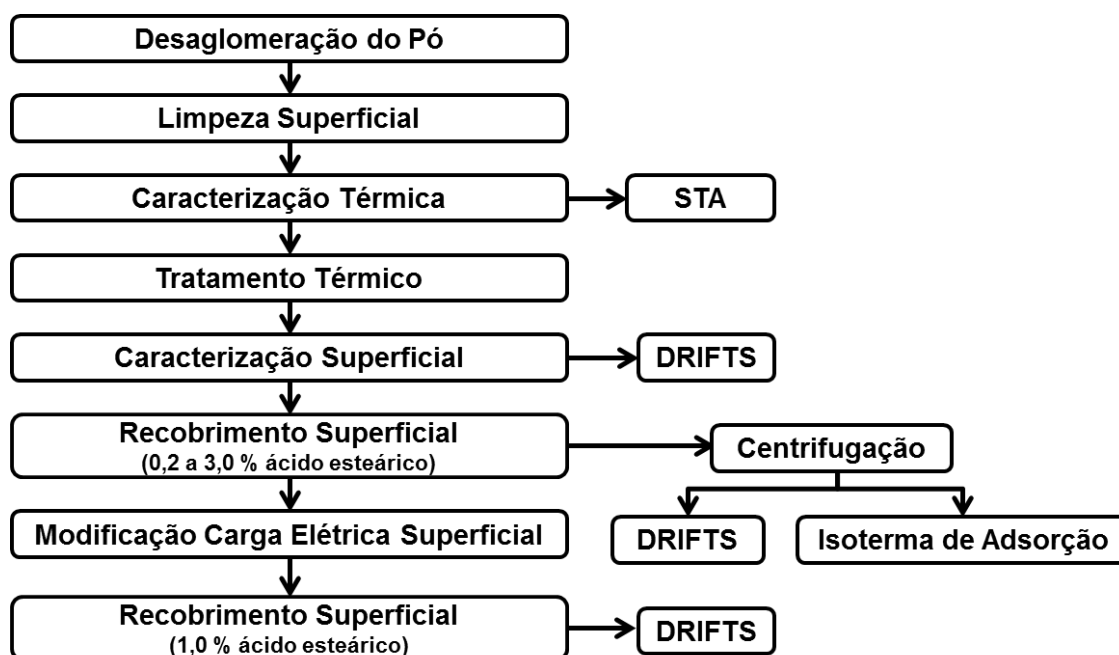


Figura 14: Representação esquemática do procedimento experimental.

3.3.1 Desaglomeração do Pó de Alumina

Uma suspensão aquosa de 1500 mL composta por 30 % vol. de pó cerâmico (1850 g) foi desaglomerada em moinho de bolas por 24 horas, utilizando uma velocidade de rotação de

200 rpm. Foi utilizado um jarro de alumina (capacidade para 5 L), sendo 30 %vol. ocupado pela suspensão e 30%vol. pelas esferas de alumina. Foram utilizadas 65 %vol. de esferas grandes e 35 %vol. de esferas médias ($\varnothing=25$ e 15 mm, respectivamente). Foi adicionado 25 g de HCl para ajustar o pH da suspensão.

3.3.2 Diálise da Alumina Desaglomerada

Após a desaglomeração, a suspensão aquosa foi submetida a um processo de troca iônica através da diálise combinada para realizar a limpeza superficial das partículas [94]. Neste procedimento, uma membrana de celulose preenchida com 50 g de resina de troca iônica mista foi imersa no béquer contendo a suspensão desaglomerada. A suspensão permaneceu em agitação magnética, à temperatura ambiente, por um período de 50 dias a 650 rpm, e foi monitorada por medidas de pH e condutividade elétrica. A água da suspensão foi evaporada em estufa a 120 °C por 24 horas.

3.3.3 Tratamento Térmico do Pó de Alumina

A alumina inicial, dialisada em pH 6, foi submetida a tratamentos térmicos de 25 a 850 °C. Amostras com 2 g de alumina cada, colocadas em cadinhos, foram levadas ao forno, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Cada amostra foi removida do forno quando a temperatura desejada foi atingida, levada ao dessecador e resfriada sob vácuo.

Esse procedimento foi realizado para investigar o mecanismo de desidratação e desidroxilação superficial de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A modificação superficial das partículas foi monitorada pela técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

3.3.4 Recobrimento Superficial com Ácido Esteárico

Antes do processo de recobrimento superficial, o pó de alumina foi aquecido a uma temperatura de 150 °C, por 15 horas, em estufa.

Foram preparadas suspensões com 30 mL de acetona e 4 g (~3,5 %vol.) de alumina dialisada, com teores de 0,2 a 3,0 %m. de ácido esteárico, com relação à massa de alumina. As suspensões foram preparadas em frascos poliméricos (de 40 mL), com 22,5 %vol. de esferas de alumina ($\varnothing=12$ mm), mantidas sob mistura no gira moinho por 24 horas a 200 rpm.

3.3.5 Centrifugação das Amostras

Após o processo de recobrimento superficial, as partículas recobertas foram separadas da acetona, utilizando o processo de centrifugação. As amostras foram centrifugadas a 14.000 rpm, por 20 minutos, a uma temperatura de 18 °C.

A fase líquida sobrenadante foi retirada dos tubos utilizando pipetas graduadas e armazenada em tubo de ensaio de polipropileno com tampa. A fase líquida é importante, pois o ácido esteárico que não adsorveu permanece disperso na acetona.

A fase sólida que sedimentou (partículas de alumina recobertas com os diferentes teores de ácido esteárico) foi removida dos tubos e levada a estufa por 2 horas a 80 °C, para realizar as análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

3.3.6 Modificação da Carga Elétrica Superficial e Recobrimento com Ácido Esteárico em Meio Aquoso e Orgânico

Com a alumina de partida, desaglomerada e dialisada em pH 6, foram preparadas suspensões aquosas em pH 2, 5, 8 e 13, por meio da adição de HCl ou NaOH. As suspensões de 20 mL, com 5 %vol. de pó de alumina foram mantidas em agitação magnética por 15 minutos, até estabilizar o valor de pH desejado.

Para cada valor de pH, foram preparadas três suspensões:

- Pó de partida sem recobrimento superficial: após o ajuste do pH, a suspensão foi levada à estufa à 120 °C por 24 horas para evaporar a água;
- Recobrimento superficial em meio aquoso: na segunda suspensão, após o ajuste do pH, foi adicionado 1 %m. de ácido esteárico (0,04 g) e deixado em agitação magnética por mais 15 minutos. Em seguida foi levada à estufa a 120 °C por 24 horas;
- Recobrimento superficial em meio orgânico (acetona): a terceira suspensão, após o ajuste do pH, foi levada à estufa por 24 horas a 120 °C para evaporar a água. Com o pó seco, foi preparada uma suspensão com 1 %m. de ácido esteárico (0,04 g) e 20 mL de acetona, e deixada em agitação magnética por mais 15 minutos. Em seguida, foi levada à estufa a 80 °C por 4 horas.

Todas as amostras foram analisadas por espectroscopia vibracional IR.

3.4 Técnicas de Caracterização

3.4.1 Análise Térmica Simultânea

A alumina dialisada foi submetida a análise térmica simultânea (STA³: DSC+TG), com taxa de aquecimento de 5 °C/min, até 650 °C, utilizando atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL/min, em panela de alumina.

3.4.2 Análise de Cromatografia Líquida

As análises de cromatografia líquida da acetona sobrenadante foram realizadas utilizando água/acetato de amônio 10 mmol/L como solvente polar e metanol/acetato de amônio

³ STA: do inglês *Simultaneous Thermal Analysis*.

10 mmol/L como solvente apolar. O volume injetado foi de 20 μ l e o tempo de injeção foi de 7 minutos. Para a análise dos padrões e das amostras, foi adicionado 0,1 mL de solução de acetonitrila/água/hidróxido de amônio em 1 mL de padrão ou de amostra.

3.4.2.1 Curva de Calibração

Os oito padrões utilizados para construir a curva de calibração foram com concentrações de 0,5 a 4 mg de ácido esteárico por mL de acetona. O ajuste linear da curva de calibração foi feito com a equação

$$y = b + ax \quad (10)$$

onde y é a área do pico, x é a concentração (mg/mL), b é o coeficiente linear (intersecção em y) e a é o coeficiente angular (inclinação da reta).

A análise dos padrões foi feita em duplicata.

3.4.2.2 Isoterma de Adsorção

Após a análise de cromatografia líquida de cada amostra de acetona sobrenadante é possível determinar a concentração de ácido esteárico, rearranjando a equação da curva de calibração

$$x = (y - b)/a \quad (11)$$

onde y é a área do pico, x é a concentração da amostra (mg/mL).

A partir da concentração (mg/mL) calculada de ácido esteárico para cada amostra de acetona sobrenadante, e tendo o volume total (mL) de acetona sobrenadante, de cada amostra, foi calculada a massa (mg) de ácido esteárico naquele volume de acetona,

$$m_{NA} = xV \quad (12)$$

onde m_{NA} é a massa de ácido esteárico não adsorvida (mg), x é a concentração calculada (mg/mL) e V é o volume de acetona sobrenadante.

A quantidade de ácido esteárico não adsorvido foi subtraída da quantidade inicial de ácido esteárico adicionado,

$$m_A = m_i - m_{NA} \quad (13)$$

onde m_A é a quantidade de ácido esteárico adsorvido pelas partículas (mg), m_i é a quantidade inicial de ácido esteárico adicionado para preparar a amostra (mg) e m_{NA} é a quantidade de ácido esteárico não adsorvido (mg).

Após a quantidade de surfactante adsorvido em cada amostra ter sido calculada, foi possível construir a isoterma de adsorção do ácido esteárico em partículas de alumina.

3.4.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Nas análises das partículas de alumina não recobertas, o *background* foi feito utilizando pó de brometo de potássio (KBr), enquanto para as partículas recobertas com ácido esteárico, para o *background* foi utilizado tanto o pó de KBr, como o pó de Al_2O_3 não recoberto. Para todas estas análises foi utilizada a técnica de refletância difusa (DRIFTS⁴). Na análise do ácido esteárico puro foi utilizada a técnica de refletância total atenuada (ATR⁵), onde o *background* foi o próprio cristal de diamante.

As análises por DRIFTS e ATR foram feitas na região de 4000 a 450 cm^{-1} (infravermelho médio), utilizando 30 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

Nos espectros obtidos das amostras de partículas de alumina recobertas com os diferentes teores de ácido esteárico foi determinada a área das principais bandas. Para isto, foi utilizado o recurso do *software* do equipamento, onde são marcados os pontos inicial e final e próprio *software* traça a linha tangente e calcula a área da banda.

⁴ DRIFTS: do inglês *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*.

⁵ ATR: do inglês *Attenuated Total Reflectance*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Superficial do Pó de Partida

Devido à elevada atividade superficial da alumina, resultante do desequilíbrio de cargas elétricas, existe um elevado potencial de interação com solventes polares. As partículas de alumina utilizadas nesse trabalho foram preparadas em meio aquoso, por meio dos processos de desaglomeração e diálise. Por isso, foi feita a caracterização superficial dessas partículas antes de iniciar o procedimento de adsorção de ácido esteárico.

4.1.1 Caracterização Térmica das Partículas de Alumina

Na Figura 15 é apresentado o resultado da análise térmica simultânea da alumina desaglomerada e dialisada. O gráfico contém as curvas correspondentes à termogravimetria (TG), sua respectiva derivada (DTG), e análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

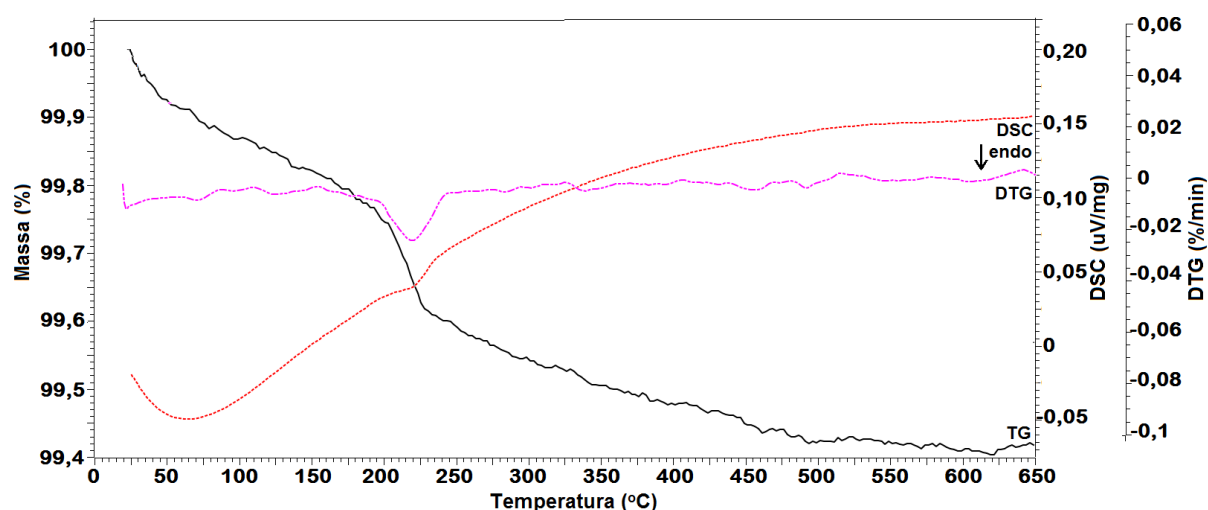


Figura 15: Análise térmica simultânea de partículas de alumina α -Al₂O₃ dialisada.

Na curva TG, a perda de massa total foi de 0,58 % e corresponde à eliminação de água e hidroxilas. A perda de massa contínua até cerca de 200 °C é devido à eliminação de água livre

e, de acordo com o que foi observado na literatura [10,45], o evento de perda de massa com o pico na curva DTG em 225 °C corresponde à eliminação de água adsorvida fisicamente.

Após esse evento, ainda ocorreu perda de massa contínua até cerca de 600 °C, que é resultado da eliminação de hidroxilas associadas. Essas hidroxilas, por estarem mais próximas umas das outras, formam uma molécula de água e desorvem da superfície. Hidroxilas isoladas são removidas somente acima de 927 °C, em condições de vácuo [10,45].

4.1.2 Identificação e Caracterização dos Sítios Superficiais da Alumina

Como descrito no item 2.4.1, a adsorção química dissociativa da molécula de água forma uma hidroxila coordenada individualmente (Al-OH) com o cátion Al superficial, e o outro hidrogênio da molécula H₂O forma uma hidroxila coordenada triplamente (Al₃-OH), ligada ao átomo de oxigênio superficial [26,38,44]. Além disso, após a superfície estar totalmente hidroxilada, moléculas de água ainda podem ser adsorvidas fisicamente, interagindo com parte das hidroxilas na superfície da partícula [26,39,43].

Os espectros obtidos por DRIFTS das amostras de alumina submetidas ao aquecimento em temperaturas de 25 a 850 °C são apresentados na Figura 16 e as atribuições das bandas são detalhadas na Tabela 4. De uma forma geral, toda a região de 4000 a 3000 cm⁻¹ abrange vibrações de estiramento de grupos OH, mas cada banda é característica de um tipo.

Tabela 4: Identificação das bandas características das hidroxilas nos espectros DRIFTS.

Nº	Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
1	3695	v Al ₃ -OH
2	3650	v OH de H ₂ O
3	3625	
4	3565	v OH...H ₂ O
5	3530	
6	3470	v OH...H
7	3535	
8	3320	

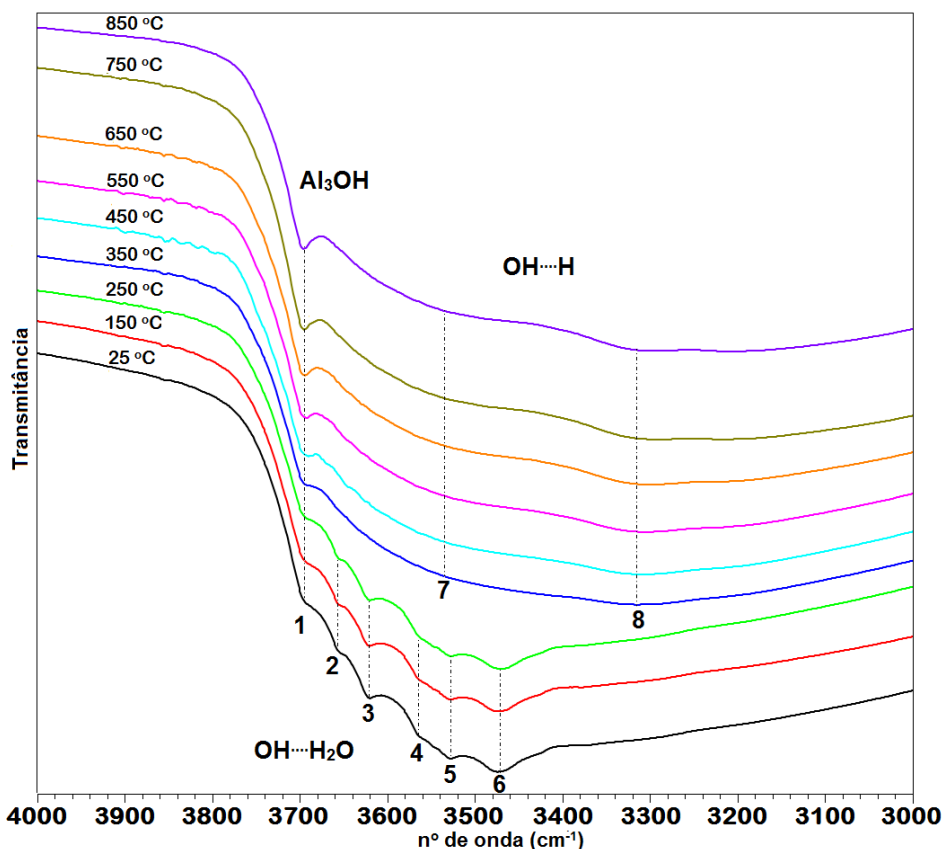


Figura 16: Espectros DRIFTS de partículas de alumina α - Al_2O_3 , dialisadas, tratadas termicamente de 25 a 850 °C (4000-2700 cm^{-1} ; background: KBr).

A banda em 3695 cm^{-1} é atribuída a uma hidroxila superficial coordenada triplamente ($\text{Al}_3\text{-OH}$). As bandas em 3625 e 3650 cm^{-1} são atribuídas às hidroxilas livres de moléculas de água. As bandas em 3565, 3430, 3470 e 3530 cm^{-1} são atribuídas a hidroxilas na superfície da alumina associadas e interações com moléculas de água por ligações de hidrogênio ($\text{OH}\cdots\text{H}_2\text{O}$).

As bandas entre 3650 e 3470 cm^{-1} não são mais observadas nos espectros das amostras aquecidas acima de 250 °C, portanto, essas bandas são características das interações entre as hidroxilas da superfície da alumina com a água adsorvida fisicamente. Esse comportamento observado nos espectros DRIFTS pode ser correlacionado com o resultado obtido na análise térmica simultânea, onde foi observado um evento de perda de massa em 225 °C, correspondente à eliminação de água adsorvida fisicamente.

As bandas amplas em 3535 e 3320 cm^{-1} que permanecem nas amostras aquecidas acima de 250 °C, são características de hidroxilas na superfície da alumina associadas por

ligações de hidrogênio com outras hidroxilas da própria superfície ($\text{OH}\cdots\text{H}$). Essas hidroxilas foram formadas pela água adsorvida quimicamente de forma dissociativa e são observadas somente após a eliminação da água adsorvida fisicamente.

A banda em 3695 cm^{-1} ($\text{Al}_3\text{-OH}$) é observada em todas as amostras, porém, à medida que a temperatura de aquecimento aumenta, se torna mais visível devido a eliminação das bandas características da água adsorvida fisicamente e diminuição na intensidade das bandas características das hidroxilas associadas. Tal comportamento indica que esse tipo de hidroxila não pode ser removido apenas com aquecimento em atmosfera ambiente.

Não foi observada nenhuma banda característica de hidroxilas coordenadas individualmente isoladas (3790 ou 3770 cm^{-1}). Como a preparação das amostras para as análises DRIFTS foi realizada em atmosfera ambiente, é muito difícil que tais grupos permaneçam isolados. As hidroxilas do tipo Al-OH são a maioria na superfície, por isso elas estão muito próximas umas das outras e tendem a se associar por ligações de hidrogênio. Além disso, a carga líquida no grupo é $-0,5$ e esta característica também favorece a associação com prótons (H^+) para formar interações de ligações de hidrogênio.

Por outro lado, as hidroxilas superficiais coordenadas triplamente ($\text{Al}_3\text{-OH}$) estão mais distantes umas das outras, e possuem uma carga líquida positiva no grupo de $+0,5$, tendo menor tendência de se associarem por ligações de hidrogênio. Por isso, mesmo quando a superfície apresenta água adsorvida fisicamente, ainda existem esses grupos na forma isolada.

Outro fator que favorece a associação dos grupos coordenados individualmente é o fato destas hidroxilas terem um maior grau de liberdade por estarem coordenadas a um único cátion, comparado aos grupos coordenados triplamente.

4.2 Recobrimento Superficial com Ácido Esteárico

4.2.1 Determinação do Ponto de Saturação

O gráfico resultante de cada análise de cromatografia líquida gerou um pico com intensidade e área corresponde à concentração (mg/mL) de ácido esteárico no meio líquido. Desta forma, foi construída uma curva de calibração para quantificar o ácido esteárico presente em cada amostra de acetona sobrenadante (*e. g.*, resíduo de ácido esteárico que não foi adsorvido pelas partículas). A curva de calibração obtida por meio dos resultados das análises dos padrões é apresentada na Figura 17, junto com a equação de ajuste.

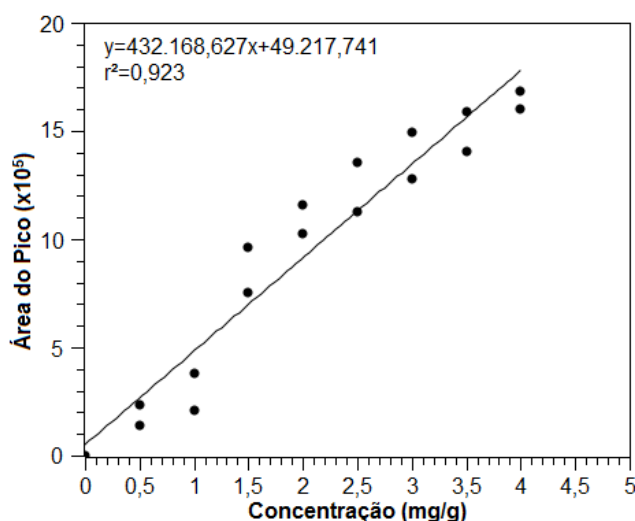


Figura 17: Curva de calibração do ácido esteárico dissolvido em acetona.

Assim como na análise dos padrões, o resultado da análise de cada amostra gerou um pico de intensidade e área correspondente à concentração de ácido esteárico na acetona sobrenadante da amostra (resíduo não adsorvido). Através da equação do ajuste linear obtida da curva de calibração, foi calculada a concentração de ácido esteárico em cada amostra,

$$x = \frac{y - 49217,741}{432168,741} \quad (14)$$

onde y é a área do pico e x é a concentração (mg/mL) referente à cada amostra.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados e cálculos obtidos a partir da análise de cromatografia líquida da acetona sobrenadante e que foram utilizados para construir a isoterma de adsorção, apresentada na Figura 18.

Tabela 5: Resultados da análise de cromatografia líquida da acetona sobrenadante e cálculos realizados para determinar o ponto de saturação da adsorção do ácido esteárico em partículas de alumina.

Amostra (%m.AE)	Volume (mL)	Área	Concentração (mg/mL)	Massa não adsorvida (g)	Massa adsorvida (g)	Adsorção (mg/g)
0,2	25	11243	-0,0879	0,0000	0,0080	2,0000
0,4	25	17980	-0,0723	0,0000	0,0160	4,0000
0,6	25	91001	0,0967	0,0024	0,0216	5,3957
0,8	25	163851	0,2653	0,0066	0,0254	6,3422
1,0	22	365305	0,7314	0,0161	0,0239	5,9773
1,2	23	511448	1,0696	0,0246	0,0234	5,8500
1,4	23,5	629610	1,3430	0,0316	0,0244	6,1100
1,6	24	712997	1,5359	0,0369	0,0271	6,7845
2,2	22,5	829594	1,8057	0,0406	0,0474	11,8428
3,0	23,5	1016639	2,2385	0,0526	0,0674	16,8487

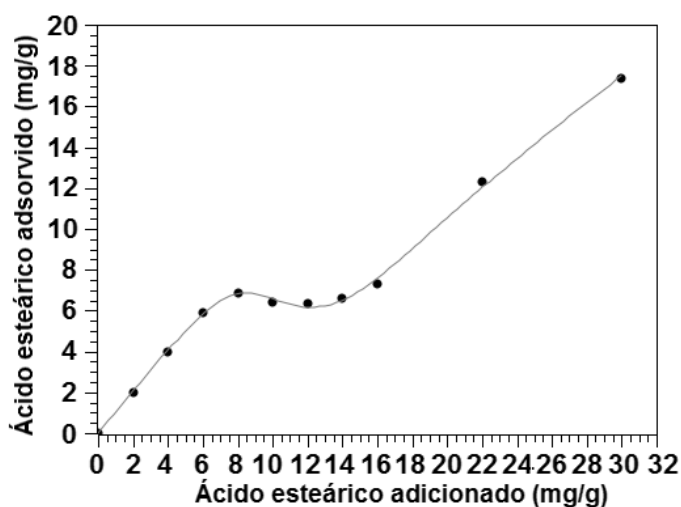


Figura 18: Isoterma de adsorção do ácido esteárico em partículas de alumina.

Na isoterma de adsorção é possível observar que ocorreu um aumento quase linear da adsorção até 8 mg/g (0,8 %m.), e então houve a tendência de estabilização. Porém, a partir de 16 mg/g (1,6 %m.) a adsorção começou aumentar novamente.

O comportamento observado na isoterma de adsorção indica que ocorreu a formação de uma monocamada de ácido esteárico adsorvido quimicamente na superfície da alumina até um teor de 16 miligramas de ácido esteárico por grama de alumina (Figura 19 (a) e (b)). Ao

serem adicionados teores maiores, foi iniciada a formação de uma segunda monocamada que interagiu com as moléculas adsorvidas na primeira monocamada (Figura 19 (c)).

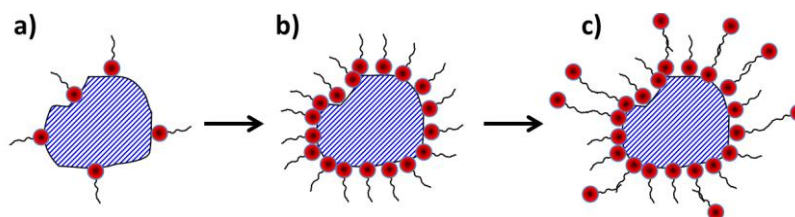


Figura 19: Sequência da formação das monocamadas de ácido esteárico na superfície da partícula: (a) início da adsorção, (b) 1ª monocamada e (c) início da 2ª monocamada.

4.2.2 Interação da Superfície da Alumina com o Ácido Esteárico

Para investigar a interação da superfície da alumina com o ácido esteárico, foram feitas análises por DRIFTS nas amostras de partículas de alumina recobertas com os diferentes teores de surfactante. Para auxiliar na interpretação dos resultados, foram obtidos os espectros do pó de partida (partículas não recobertas, 0 % m.) e do ácido esteárico.

4.2.2.1 Pó de Partida: Alumina Dialisada Não Recoberta

A análise DRIFTS do pó de partida foi realizada com o objetivo de identificar e caracterizar as bandas características da superfície da partícula (Figura 20). As atribuições das bandas são detalhadas na Tabela 6.

Tabela 6: Identificação das bandas características da alumina no espectro DRIFTS.

Nº	Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
1	3695	v Al ₃ -OH
2	3650	v OH de H ₂ O
3	3625	
4	3565	v OH...H ₂ O
5	3530	
6	3470	
7	3535	v OH...H
8	3320	
9	1625	δ H ₂ O
10	1560	v CO ou CO ₂
11	1430	
12	1000 (ampla)	v Al-O

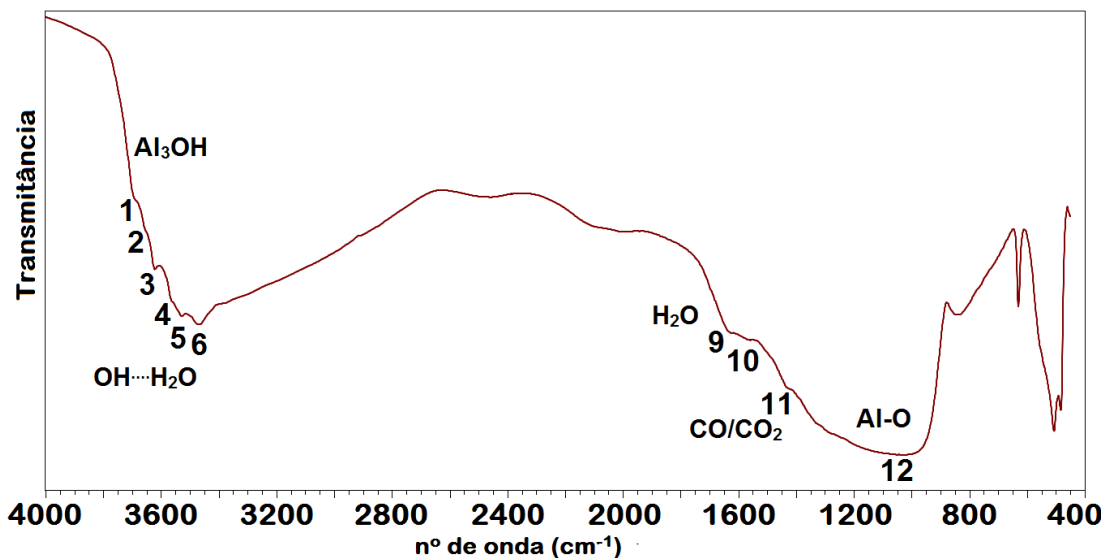


Figura 20: Espectro DRIFTS da alumina dialisada, não recoberta (4000-400 cm^{-1} ; *background*: KBr).

As bandas entre 3650 e 3300 cm^{-1} são atribuídas às hidroxilas associadas e interações com água adsorvida fisicamente. Existe água adsorvida fisicamente nesse pó, pois, de acordo com os resultados da análise STA (Figura 15) e dos espectros DRIFTS (Figura 16), essa água é removida completamente acima de 250 °C. Porém, o pó foi aquecido somente até 150 °C.

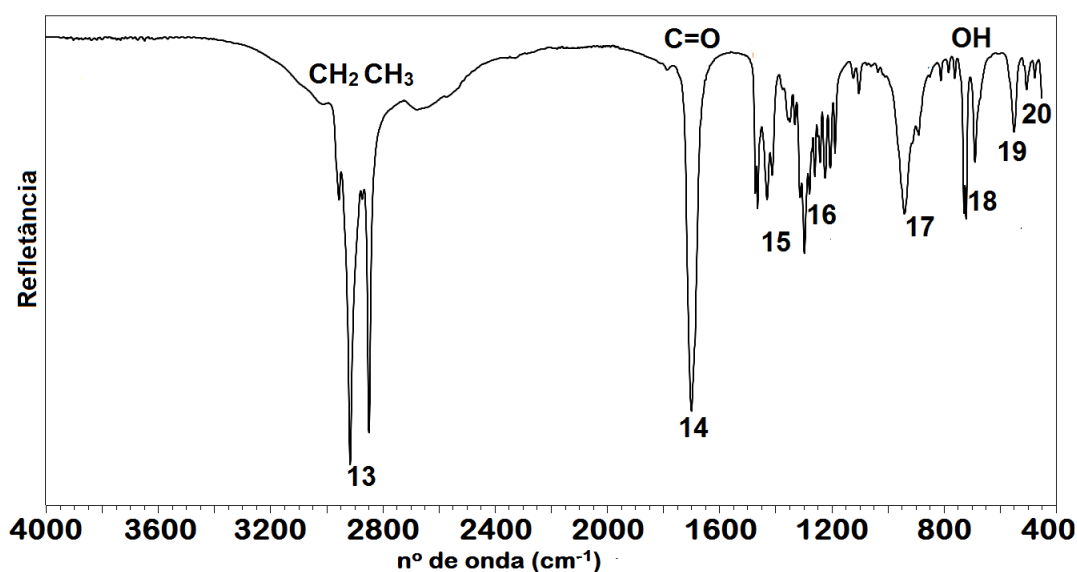
A banda em 3695 cm^{-1} é característica de uma hidroxila superficial coordenada triplamente ($\text{Al}_3\text{-OH}^{+0.5}$). A banda em 1625 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração *bending* das moléculas de água e a banda ampla na região entre 1000 e 950 cm^{-1} é atribuída às ligações Al-O da estrutura cristalina da alumina. Existem também bandas de intensidade fraca na região de 1500 a 1400 cm^{-1} , atribuídas às impurezas adsorvidas, tais como CO, CO_2 e CO_3^{2-} [95].

4.2.2.2 Ácido Esteárico

Também foi feita a análise por ATR do ácido esteárico puro, na forma sólida, cujo espectro é apresentado na Figura 21 e as atribuições das bandas são detalhadas na Tabela 7.

Tabela 7: Identificação das bandas características do ácido esteárico no espectro ATR.

N°	Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
13	3000 a 2800	v CH ₂ e CH ₃
14	1700	v C=O
15	1475 a 1300	δ CH ₂ e CH ₃
16	1280	C=O...H-O-C (dímeros)
17	950 e 870	δ CH ₂ e CH ₃ (<i>rocking</i>)
18	720 e 680	δ OH
19	530	δ C=O
20	500	δ O-C=O

Figura 21: Espectro ATR do ácido esteárico (4000-450 cm⁻¹; *background*: diamante).

As bandas entre 3000 e 2800 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos dos grupos CH₂ e CH₃ da cadeia carbônica, enquanto as bandas entre 1500 e 1300 cm⁻¹ são atribuídas às deformações angulares desses grupos. Também existem as bandas em 950 e 870 cm⁻¹, devido às deformações angulares denominadas *rocking*, dos grupos CH₂ e CH₃ [96,97].

A principal banda que caracteriza o grupo funcional do ácido esteárico está em 1700 cm⁻¹ e é atribuída ao estiramento do grupo C=O. A banda em 1412 cm⁻¹ é atribuída às vibrações do grupo C-O-H, enquanto a banda em 1280 cm⁻¹ é atribuída às interações C-O-H...O=C, devido à formação de dímeros de ácido esteárico. As bandas em 720 e 680 cm⁻¹ são atribuídas à deformação angular do grupo OH, enquanto as bandas em 530 e 500 cm⁻¹ são atribuídas às deformações dos grupos C=O e C-O-H, respectivamente [96,97].

4.2.2.3 Alumina Recoberta com Diferentes Teores de Ácido Esteárico

Região de 4000 a 3000 cm^{-1}

Na Figura 22 são apresentados os espectros DRIFTS das amostras de alumina dialisada recobertas com os diferentes teores de ácido esteárico (de 0,2 a 3,0 %m.). Juntamente, é apresentado o espectro da amostra de alumina não recoberta (0,0 %m.). Esta análise foi feita utilizando pó de KBr como *background*, para investigar a região característica das hidroxilas (de 4000 a 3000 cm^{-1}). A atribuição das bandas desses espectros está detalhada na Tabela 4.

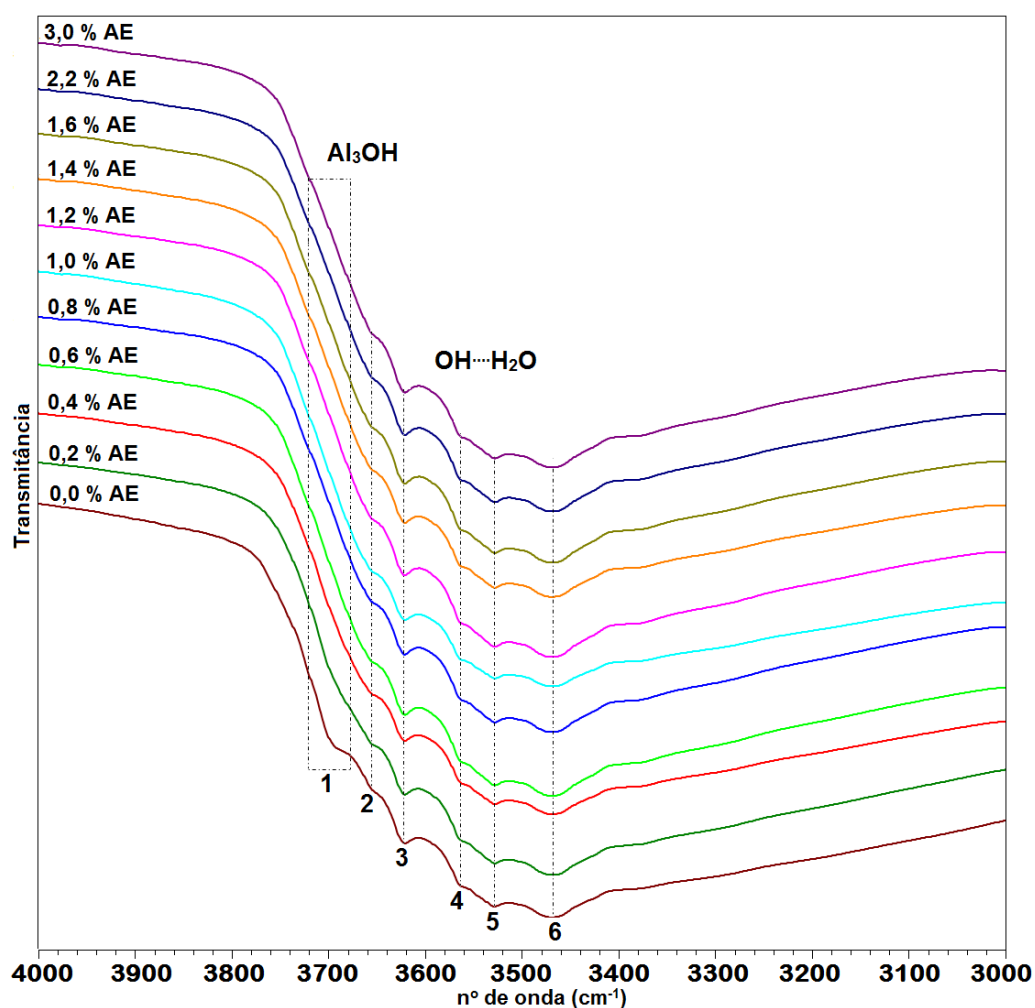


Figura 22: Espectro DRIFTS das amostras de partículas de alumina, dialisadas, recobertas com ácido esteárico (4000-3000 cm^{-1} ; *background*: KBr).

Como descrito na discussão da Figura 20, as bandas entre 3650 e 3300 cm^{-1} são atribuídas às hidroxilas associadas e interações com água adsorvida fisicamente. Tais bandas

são observadas tanto no espectro da alumina não recoberta, como naquelas recobertas, independente do teor de ácido esteárico.

A banda em 3695 cm^{-1} , atribuída à hidroxila superficial coordenada triplamente ($\text{Al}_3\text{-OH}$), é observada apenas na amostra sem ácido esteárico e parece haver um ombro muito pequeno na amostra com 0,2 %m. Porém, nas demais amostras, essa banda não é mais observada, sugerindo que essa hidroxila superficial coordenada triplamente, com banda característica em 3695 cm^{-1} é o principal sítio responsável pela adsorção do ácido esteárico.

Região de 3800 a 1300 cm^{-1}

As amostras de alumina recobertas com ácido esteárico também foram analisadas utilizando como *background* a amostra de alumina sem ácido esteárico. Desta forma, as bandas características da alumina foram “subtraídas” e foi possível identificar com maior clareza as bandas características da interação da superfície da partícula com o ácido esteárico, como pode ser visto na Figura 23. As atribuições dessas bandas são detalhadas na Tabela 8.

Tabela 8: Identificação das bandas características da alumina recoberta com ácido esteárico no espectro DRIFTS.

N°	Banda (cm^{-1})	Atribuição
1	3695	Al_3OH
13	3000 a 2800	$\nu\text{ CH}_2$ e CH_3
14	1700	$\nu\text{ C=O}$
21	1566	$\nu\text{ COO}^-$
22	1468	
23	1415	$\nu\text{ COH}$
24	1320	$\text{OH}\cdots\text{H}$
25	3750	Al_2OH
26	1586	Al-OOC

No espectro da alumina recoberta com ácido esteárico, as bandas características dos estiramentos dos grupos CH_2 e CH_3 estão presentes, assim como no espectro do ácido esteárico. É importante notar que a banda em 1700 cm^{-1} , característica do estiramento do grupo C=O do

ácido esteárico, não é mais observada, e surgem outras três bandas: em 1566, 1468 e 1415 cm^{-1} . Essas três bandas são características da interação das hidroxilas superficiais da alumina com o surfactante, sugerindo a adsorção química do ácido esteárico na partícula.

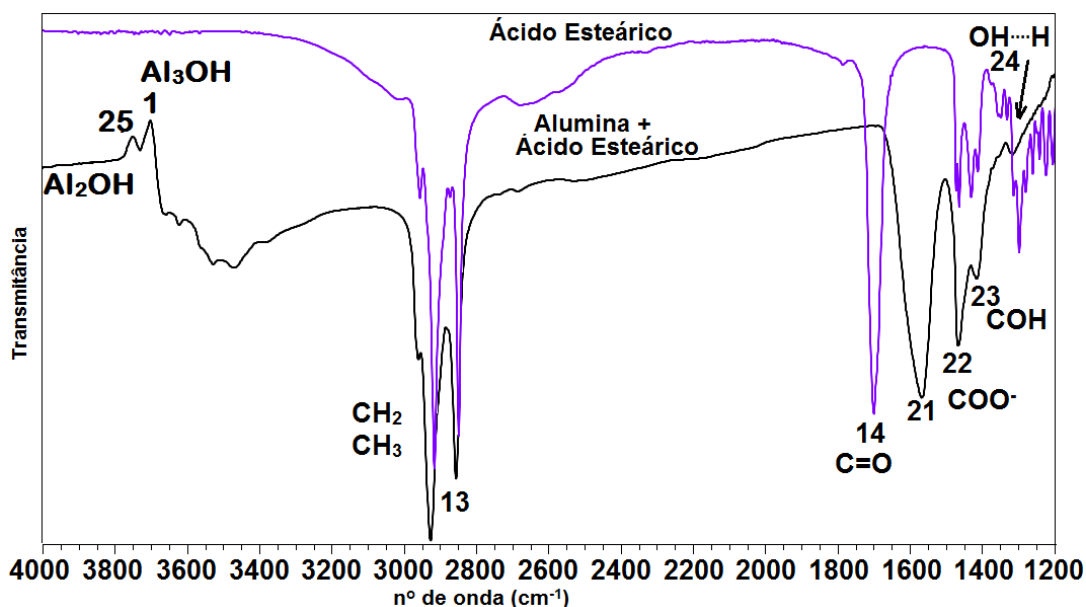


Figura 23: Comparação entre o espectro DRIFTS da alumina recoberta com ácido esteárico e o espectro do ácido esteárico.

As bandas em 1566 e 1468 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo COO^- , respectivamente. Essas bandas surgem devido à desestabilização da ligação dupla da carbonila ($\text{C}=\text{O}$), devido à interação do grupo carboxílico da molécula com a hidroxila superficial da alumina. Quando o grupo carboxílico interage com a superfície da alumina, as ligações entre os átomos, que tinham caráter predominantemente covalente, passam a ter maior contribuição iônica na ligação. As duas ligações $\text{C}-\text{O}$ do grupo carboxílico adquirem caráter de ligação dupla parcial e formam o grupo carboxilato estabilizado por ressonância [5,56].

A banda em 1415 cm^{-1} é atribuída à vibração do grupo $\text{C}-\text{O}-\text{H}$. Há também uma banda de intensidade fraca em 1320 cm^{-1} , atribuída às interações do tipo $\text{O}-\text{H}\cdots\text{H}$ [96-98]. Essas bandas surgem como consequência das interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre a hidroxila superficial da alumina e o grupo carboxílico do ácido esteárico.

Analisando os espectros de todas as amostras (Figura 24), é possível observar a evolução da área e da intensidade das bandas entre 1570 e 1300 cm^{-1} à medida que o teor de

ácido esteárico adsorvido aumenta. Mas, nas amostras com 2,2 e 3,0 %m. de ácido esteárico, surge uma banda de intensidade fraca em 1695 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ [96-98]. Essa banda poderia sugerir um excesso de ácido esteárico, que não foi adsorvido nas partículas. Porém, como todo excesso ficou na acetona sobrenadante utilizada nas análises de cromatografia líquida, a banda em 1695 cm^{-1} é característica de outro tipo de interação entre a alumina e o ácido esteárico.

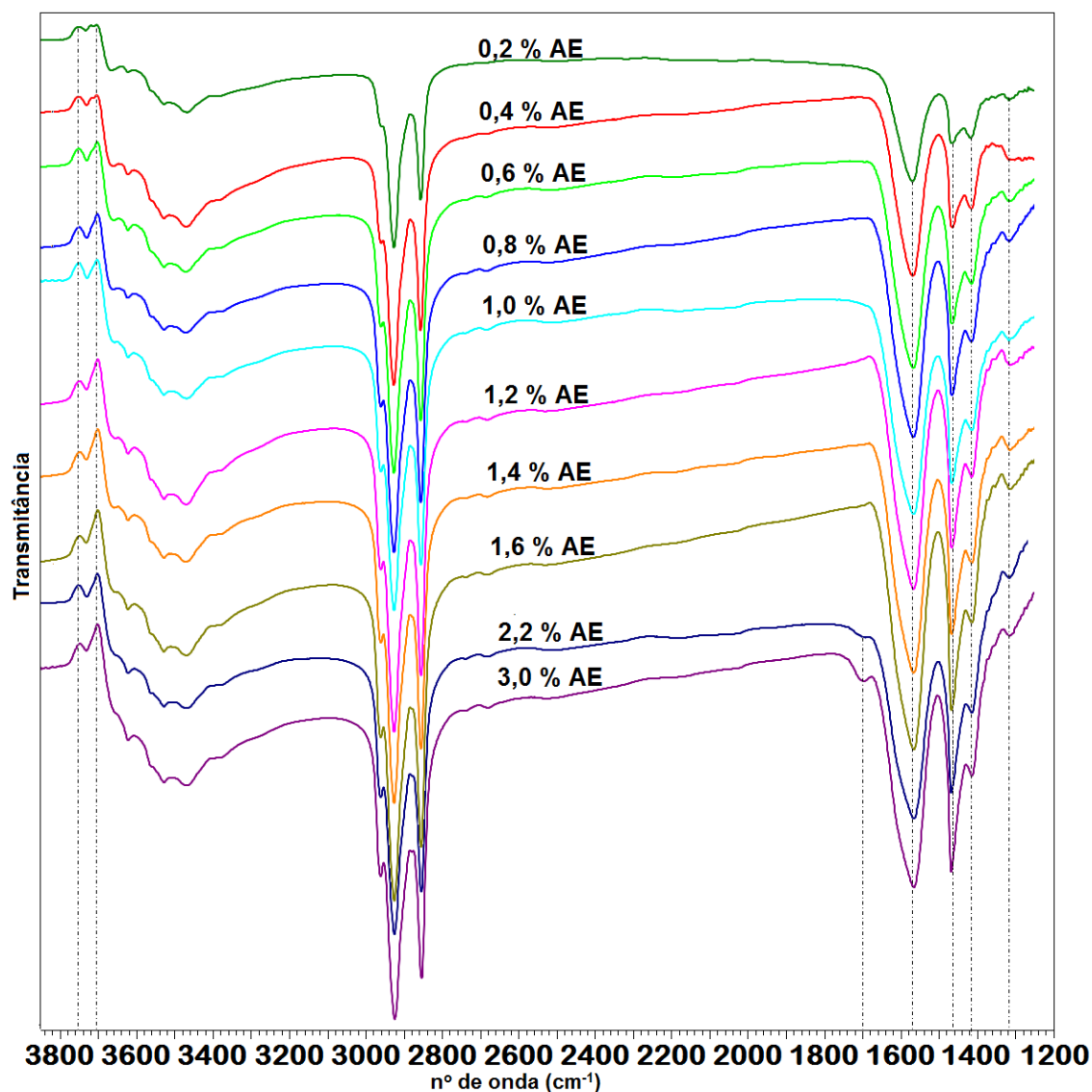


Figura 24: Espectros DRIFTS das amostras de partículas de alumina, dialisadas, recobertas com ácido esteárico ($3800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$; *background*: alumina não recoberta).

A isoterma de adsorção mostrou que a partir da amostra com 1,6 %m. de ácido esteárico (16 mg/g), a adsorção começou aumentar novamente devido ao início da formação

de uma segunda monocamada. Por isso, essa banda em 1695 cm^{-1} é característica da segunda monocamada de ácido esteárico.

Adicionalmente, foi determinada a área das principais bandas nos espectro das amostras de alumina recobertas com ácido esteárico (Figura 24), e foi construído um gráfico da área dessas bandas em função do teor de ácido esteárico adicionado na amostra (Figura 25). As áreas determinadas foram:

- (a) de 3900 a 3650 cm^{-1} , estiramento dos grupos Al_2OH e Al_3OH ;
- (b) de 3100 a 2700 cm^{-1} , estiramentos dos grupos CH_2 e CH_3 ;
- (c) de 1650 a 1500 cm^{-1} , estiramento do grupo COO^- ;
- (d) de 1500 a 1380 cm^{-1} , duplete atribuído à vibração dos grupos COO^- e COOH .

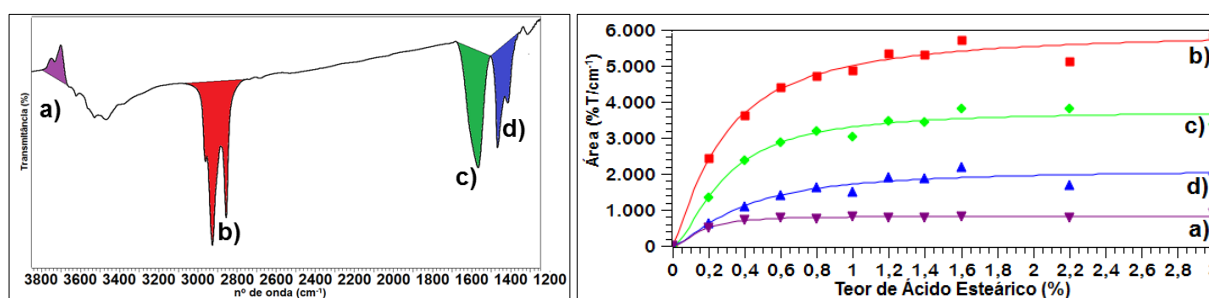


Figura 25: Área das principais bandas em função do teor de ácido esteárico na amostra: (a) grupos Al_2OH e Al_3OH , (b) grupos CH_2 e CH_3 , (c) grupo COO^- , (d) grupos COO^- e COOH .

É possível observar que, à medida que aumenta o teor de ácido esteárico adicionado, as áreas das bandas também aumentam, até cerca de 1 %m, e então começa ocorrer estabilização. Isso sugere que, inicialmente, praticamente todo ácido adsorveu, mas a partir de 1,0 %m. começou ocorrer a saturação dos sítios superficiais disponíveis para a adsorção. Esses resultados estão em acordo com a isoterma de adsorção, pois também começou ocorrer estabilização da quantidade adsorvida nesta faixa de teor de surfactante adicionado.

4.2.3 Sítios de Adsorção e Correlação com o Tipo de Interação

Como foi utilizada a alumina não recoberta como *background* para obter os espectros da Figura 24, as bandas negativas na região de $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (característica de hidroxilas),

indicam os sítios superficiais em que o ácido esteárico foi adsorvido. Foram observadas bandas negativas em 3750 e 3695 cm^{-1} .

A banda em 3750 cm^{-1} é atribuída a uma hidroxila superficial coordenada duplamente isolada ($\text{Al}_2\text{-OH}^0$). Essa banda não foi observada nos espectros da Figura 22, onde as análises foram feitas utilizando pó de KBr como *background*. Como a contribuição dessa banda negativa é pequena, no espectro da Figura 22 ela pode ter sido sobreposta pelas demais bandas nessa região. Mas a banda negativa em 3695 cm^{-1} é característica de hidroxilas do tipo $\text{Al}_3\text{-OH}^{+0,5}$, que foi observada no espectro DRIFTS da alumina não recoberta, na Figura 22.

Na alumina, a hidroxila superficial (OH_{sup}) é formada por um oxigênio da estrutura cristalina. Esse átomo de oxigênio não pode ser removido, mas pode se coordenar com prótons ou outros íons. Enquanto o cátion de alumínio exposto pode trocar sua hidroxila adsorvida (OH_{ads}) por outros íons ou moléculas [35,41,42,81].

Quando ácidos carboxílicos adsorvem em esfera interna, por reação de troca, eles adsorvem nos sítios coordenados individualmente ($\text{Al-OH}^{0,5}$). Esse mecanismo é possível devido à facilidade de substituição de uma hidroxila coordenada a um único cátion Al [48,76]. Portanto, as hidroxilas adsorvidas na superfície da alumina, tipo $\text{Al-OH}^{0,5}$ podem ser trocadas, e o ácido esteárico forma um carboxilato, com liberação de uma molécula água (Figura 26 (a)).

Por outro lado, a adsorção em esfera externa ocorre com hidroxilas superficiais coordenadas triplamente (sítios $\text{Al}_3\text{-OH}^{+0,5}$), por meio de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Esse tipo de adsorção também é possível em hidroxilas superficiais coordenadas duplamente, $\text{Al}_2\text{-OH}^0$ [48,76].

Nesse tipo de adsorção, representado na Figura 26 (b) e (c), não ocorre reação de troca da hidroxila, devido à dificuldade de remoção do átomo de oxigênio da estrutura cristalina que está coordenada a dois ou três cátions Al. Para isso, seriam necessários tempos longos de reação ou altas energias envolvidas, além de resultar na perturbação da estrutura cristalina [48,76].

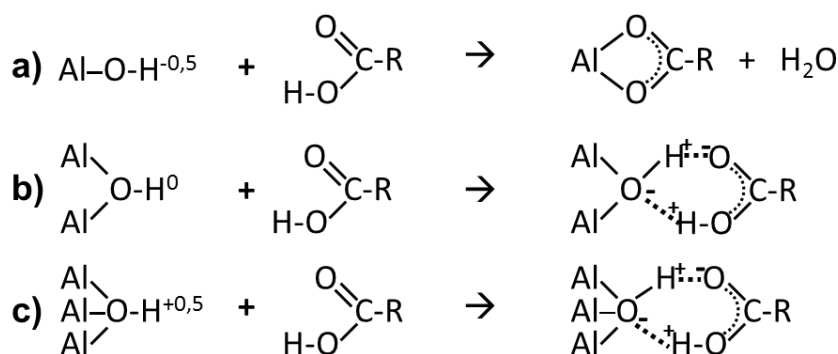


Figura 26: Tipos de interação propostos para a adsorção do ácido esteárico em sítios superficiais de partículas de alumina (adaptado das ref. [37,61,81,99]).

As interações eletrostáticas entre as hidroxilas superficiais e o ácido esteárico são possíveis devido aos momentos de dipolo que existem, pois tanto a hidroxila da alumina como o grupo carboxílico do ácido esteárico são grupos com caráter fortemente polar.

As bandas de absorção nos espectros DRIFTS, características das interações de adsorção que foram observadas em 1566 e 1468 cm^{-1} , são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo COO^- . Quando o grupo carboxílico interage com a superfície da alumina, as ligações entre os átomos, que tinham caráter predominantemente covalente, passam a ter maior contribuição iônica. As duas ligações C-O adquirem caráter de ligação dupla parcial e formam o grupo carboxilato estabilizado por ressonância [5,56].

Além disso, foi observada a banda em 1415 cm^{-1} , atribuída às vibrações do grupo C-O-H e uma banda fraca em 1320 cm^{-1} , devido às interações de grupos $\text{O-H} \cdots \text{O}$ [96-98].

4.3 Influência da Carga Elétrica Superficial e do Solvente na Adsorção do Ácido Esteárico

Os surfactantes podem ter sua adsorção e interação com a superfície das partículas influenciadas pela carga elétrica na superfície e pela polaridade do meio líquido. Devido a isso, a carga elétrica superficial das partículas foi modificada através da manipulação do pH da suspensão aquosa de partida e após as partículas foram recobertas com ácido esteárico em meio aquoso e orgânico.

4.3.1 Identificação e Caracterização dos Sítios Superficiais das Partículas

Antes de caracterizar a interação da alumina com o ácido esteárico, foi feita a identificação e caracterização dos sítios superficiais das partículas. Na Figura 27 é apresentado os espectros DRIFTS das partículas de alumina preparadas em diferentes condições de pH. As análises foram realizadas após a evaporação da água.

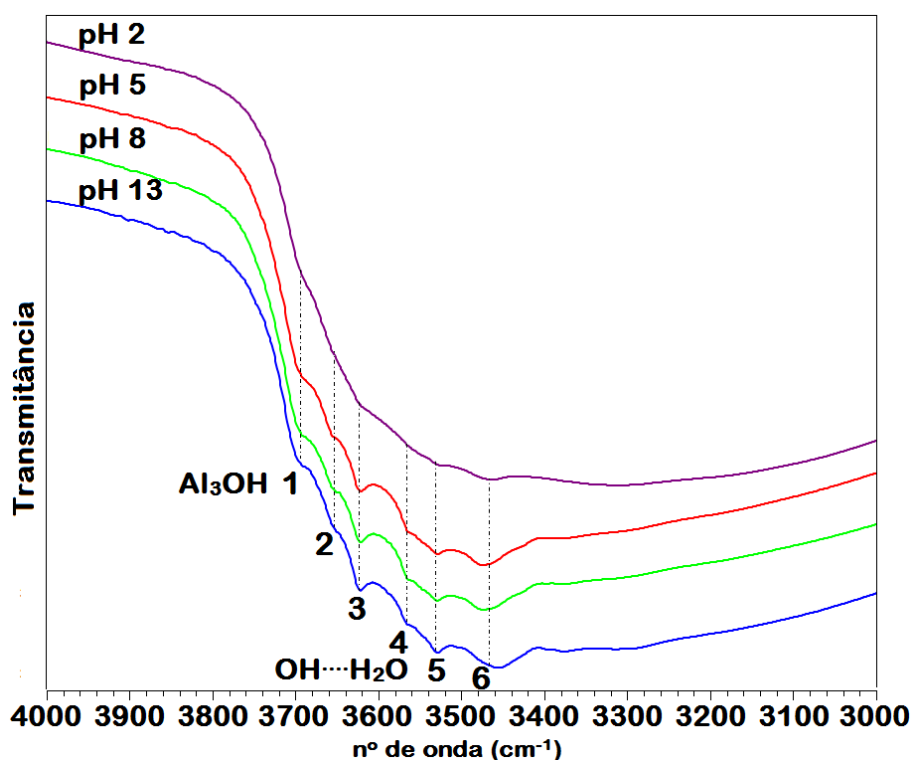


Figura 27: Espectro DRIFTS de alumina preparada em diferentes condições de pH (*background*: KBr).

Os espectros DRIFTS das partículas de alumina preparadas em pH 5, 8 e 13 apresentam basicamente o mesmo perfil. A banda em 3695 cm^{-1} é atribuída a uma hidroxila superficial coordenada triplamente isolada ($\text{Al}_3\text{-OH}^{+0,5}$). As demais bandas entre 3650 e 3300 cm^{-1} são atribuídas às hidroxilas associadas e interações com água de adsorvida fisicamente, conforme descrito na Tabela 4.

No espectro da alumina preparada em pH 2 as bandas não são bem definidas como aquelas das amostras preparadas nas demais condições. Isso é um efeito causado pela grande quantidade de hidrogênio presente na superfície [48].

4.3.2 Interação da Superfície da Alumina com o Ácido Esteárico

Região de 4000 a 3000 cm^{-1}

A região de absorção no infravermelho que contém as bandas características das hidroxilas é importante, pois fornece informações sobre os sítios superficiais e as alterações que ocorrem após a adsorção do ácido esteárico. Por isso, foi feita a análise DRIFTS das partículas de alumina preparadas em diferentes modificações superficiais e recobertas com 1 %m. de ácido esteárico, utilizando KBr como *background* (Figura 28). Também é apresentado o espectro da alumina não recoberta preparada na mesma condição de pH. Assim, é possível fazer uma comparação com relação à alteração no perfil do espectro, após o recobrimento superficial.

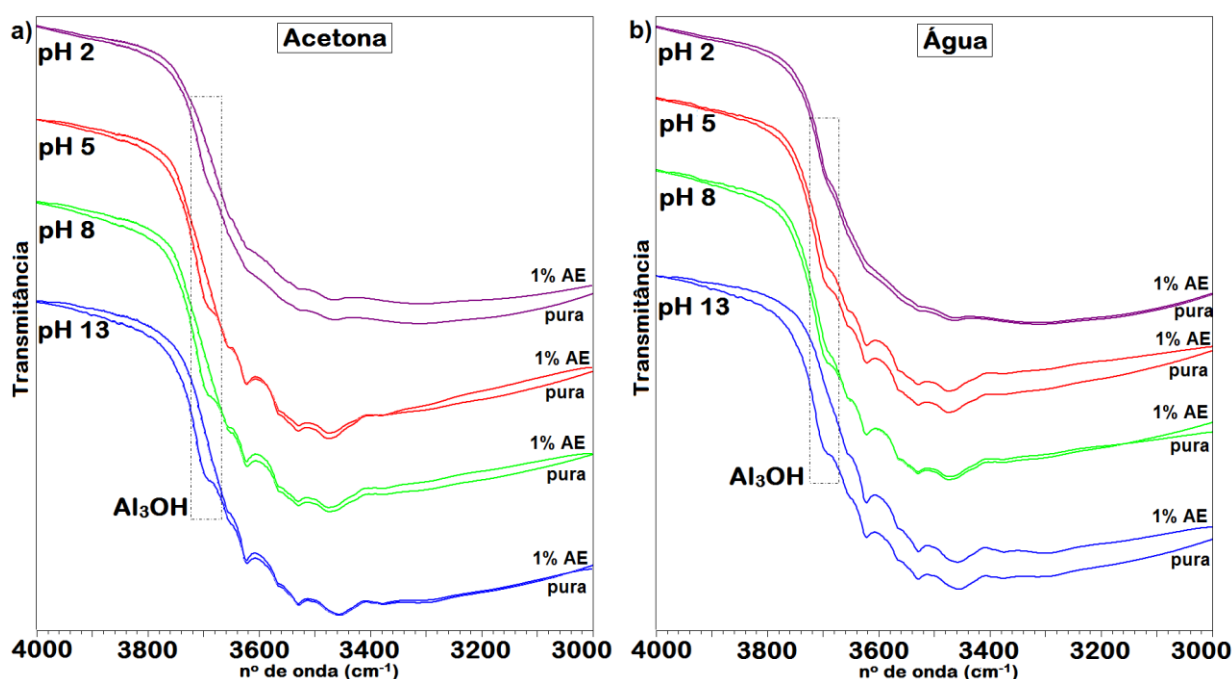


Figura 28: Espectro DRIFTS de partículas de alumina com diferentes modificações superficiais recobertas com 1 %m. de ácido esteárico (a) em acetona e (b) em água (região de 4000-3000 cm^{-1} ; *background*: KBr).

Após o recobrimento superficial realizado em acetona (Figura 28(a)), em todas as amostras, a banda em 3695 cm^{-1} não é mais observada. Isso sugere que a hidroxila superficial coordenada triplamente ($\text{Al}_3\text{-OH}^{+0,5}$) é o principal sítio de adsorção para o ácido esteárico em acetona, em todas as modificações superficiais preparadas.

Após o recobrimento superficial realizado em água (Figura 28(b)), na amostra em pH 13 a banda em 3695 cm^{-1} não é mais observada. Portanto, a hidroxila superficial coordenada triplamente ($\text{Al}_3\text{-OH}^{+0,5}$) também é o principal sítio superficial da alumina responsável pela adsorção do ácido esteárico nesta condição.

Porém, quando o recobrimento superficial foi realizado nas suspensões aquosas em pH 2, 5 e 8 (Figura 28(b)), ocorreu apenas uma ligeira diminuição da banda em 3695 cm^{-1} . Portanto o ácido esteárico não adsorveu em todos os sítios disponíveis na superfície.

Em condições de pH abaixo do IEP há um aumento no ataque superficial das partículas pelos prótons, que são responsáveis pela dissolução de íons Al^{3+} [46,48]. Estas espécies dissolvidas competem com os sítios ativos da partícula e diminuem a adsorção da molécula na superfície (46). Este fenômeno explica por que nem todos os sítios superficiais disponíveis na alumina (3695 cm^{-1}) foram ocupados pelo surfactante nas amostras recobertas em pH 2, 5 e 8.

Nos recobrimentos superficiais realizados nas suspensões em pH 13 e 5, parece ter ocorrido ligeira diminuição na intensidade das bandas entre 3680 e 3000 cm^{-1} , características de hidroxilas associadas e água adsorvida fisicamente. Mas não há informações suficientes para afirmar se as hidroxilas dessa região participaram da adsorção ou se as moléculas de água adsorvida fisicamente foram deslocadas da superfície com a adsorção do surfactante.

Região de 4000 a 1300 cm^{-1}

Na Figura 29 são apresentados os espectros DRIFTS das partículas de alumina com diferentes modificações superficiais e recobertas com 1 %m. de ácido esteárico, em ambos os solventes, acetona e água. É apresentada a região de 4000 a 1300 cm^{-1} , pois é a região que contém as informações sobre a interação da alumina com o ácido esteárico.

Em todas as modificações superficiais, em ambos os recobrimento superficiais realizados em acetona e em água, as bandas características dos estiramentos dos grupos CH_2 e CH_3 do ácido esteárico estão presentes assim como no espectro da Figura 21.

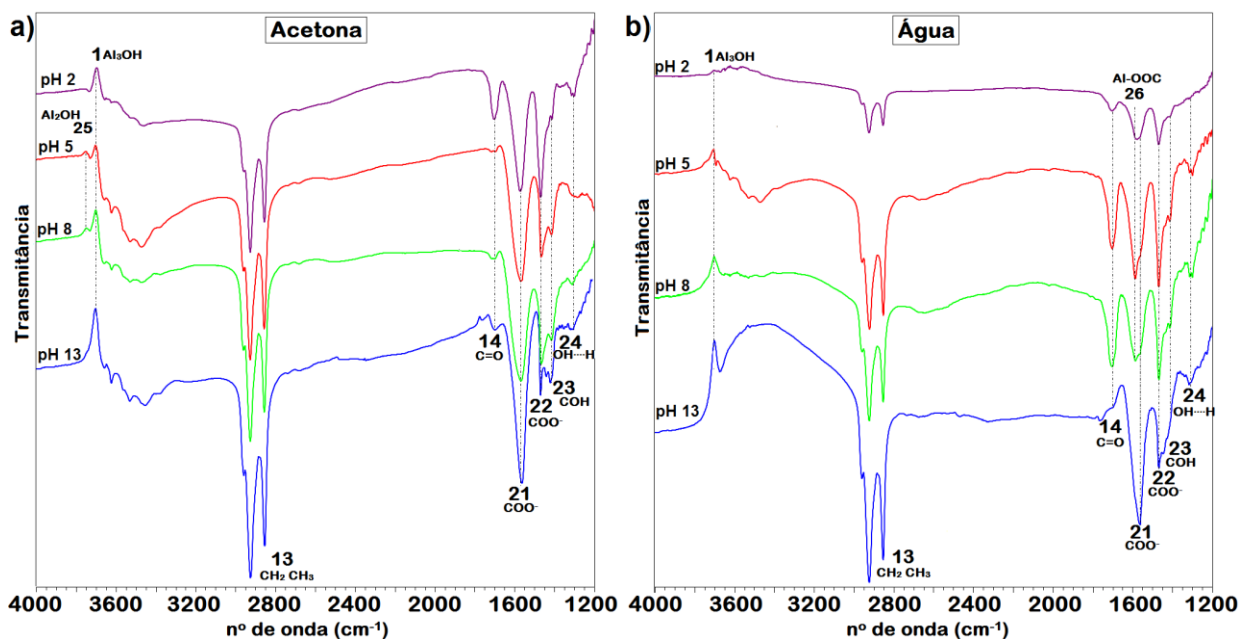


Figura 29: Espectro DRIFTS de partículas de alumina com diferentes modificações superficiais recobertas com 1 %m., (a) em acetona e (b) em água (região de 4000-1300 cm^{-1} ; *background*: alumina não recoberta).

As bandas em 1566, 1468 e 1413 cm^{-1} são características da interação entre as hidroxilas superficiais da alumina e o surfactante, sugerindo a adsorção química do ácido esteárico na superfície da partícula.

Para todas as amostras, as bandas em 1566 e 1468 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo COO^- , respectivamente. Essas bandas surgem devido à desestabilização da ligação dupla da carbonila ($\text{C}=\text{O}$), devido à interação do grupo carboxílico do ácido esteárico com a hidroxila superficial da alumina. Quando o grupo carboxílico interage com a superfície da alumina, as ligações entre os átomos, que tinham caráter predominantemente covalente, passam a ter maior contribuição iônica na ligação. As duas ligações C-O adquirem caráter de ligação dupla parcial e formam o grupo carboxilato estabilizado por ressonância. [5,56].

A banda em 1413 cm^{-1} é atribuída à vibração do grupo C-O-H. Há também uma banda de intensidade fraca em 1320 cm^{-1} , atribuída às interações do tipo $\text{O-H}\cdots\text{O}$ [96-98]. Essas bandas surgem como consequência das interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre a hidroxila superficial da alumina e o grupo carboxílico do ácido esteárico.

Para o recobrimento superficial realizado em acetona (Figura 29 (a)), a banda em 1700 cm^{-1} aparece muito pequena nas amostras com a superfície modificada em pH 5, 8 e 13, mas é mais intensa na amostra onde a superfície foi preparada em pH 2. Esta banda é atribuída ao estiramento do grupo C=O e sugere que parte do ácido esteárico não foi adsorvida nas partículas. Como foi adicionado 1 %m., de acordo com a isoterma de adsorção (Figura 18), nesse ponto já havia ocorrido a saturação dos sítios superficiais de adsorção. Além disso, como a acetona foi evaporada, a parte não adsorvida manteve-se nas partículas.

Na superfície modificada em pH 2 (Figura 29 (a)) é possível também que a quantidade elevada de hidrogênio na superfície tenha impedido o ácido esteárico de adsorver em parte dos sítios superficiais da alumina [48].

Nas amostras onde o recobrimento superficial foi realizado em água (Figura 29 (b)), em pH 2, 5 e 8, há uma banda adicional em 1586 cm^{-1} , atribuída a ligação COO-Al. Essa banda é característica da ligação entre o ácido esteárico e as espécies Al^{3+} dissolvidas [46,100].

Na suspensão em pH 5 a quantidade de espécies Al^{3+} dissolvidas é maior que naquela em pH 8, devido a maior acidez. Consequentemente a contribuição da banda em 1586 cm^{-1} também é maior (Figura 29 (b)). Nessas duas amostras, a banda em 1700 cm^{-1} (estiramento de C=O) pode sugerir a existência de ácido esteárico não adsorvido na superfície. Porém, é mais provável que seja característica da interação das espécies Al^{3+} com o ácido esteárico.

4.3.3 Identificação dos Sítios Superficiais de Adsorção

Como foi utilizada alumina não recoberta como *background*, as bandas negativas nos espectros DRIFTS da Figura 29 indicam os sítios superficiais em que o ácido esteárico foi adsorvido. No caso do recobrimento superficial realizado em acetona (Figura 29 (a)), nas amostras com a superfície da alumina modificada em pH 2 e pH 13, a única banda negativa é

em 3695 cm^{-1} ($\text{Al}_3\text{-OH}$). Porém, naquelas modificadas em pH 5 e pH 8, também há uma banda negativa de menor intensidade em 3750 cm^{-1} ($\text{Al}_2\text{-OH}$).

Portanto, é possível sugerir que quando a superfície da alumina é preparada em condições muito ácidas ou muito alcalinas (pH 2 ou 13), apenas as hidroxilas coordenadas triplamente são sítios ativos para a adsorção do ácido esteárico. Mas, em condições intermediárias (próximas ao IEP), as hidroxilas coordenadas duplamente também são.

A banda em 3750 cm^{-1} não foi observada nos espectros DRIFTS da Figura 28. Porém, se a quantidade desse tipo de hidroxila na superfície da alumina é pequena, sua contribuição no espectro também é pequena e sua banda pode ter sido sobreposta por outras bandas.

Por outro lado, em todas as amostras onde o recobrimento superficial foi realizado em água (Figura 29 (b)), independente do pH da suspensão, a única banda negativa observada é em 3695 cm^{-1} ($\text{Al}_3\text{-OH}$). Para a amostra com o recobrimento superficial realizado em pH 2, parece haver diversos ombros negativos de intensidade fraca entre 3680 e 3000 cm^{-1} (diferentes tipos de hidroxilas associadas).

Desta forma, é possível sugerir que quando o recobrimento superficial das partículas de alumina é realizado em meio aquoso, em qualquer condição de pH, o único sítio superficial responsável pela adsorção do ácido esteárico é a hidroxila superficial coordenada triplamente. Apenas para suspensões muito ácidas (pH 2) parecem existir múltiplos sítios.

4.3.4 Interpretação dos Tipos de Interação de Adsorção

Foi identificado que para o recobrimento superficial realizado em acetona, nas superfícies modificadas em condições muito ácidas ou alcalinas (pH 2 e 13), o único sítio ativo de adsorção foi a hidroxila $\text{Al}_3\text{-OH}^{+0.5}$. Entretanto, nas superfícies modificadas em condições próximas ao IEP (pH 5 e 8), a hidroxila $\text{Al}_2\text{-OH}^0$ também foi um sítio ativo de adsorção.

Analisando novamente os espectros DRIFTS da Figura 29 (a), a banda negativa em 3750 cm^{-1} ($\text{Al}_2\text{-OH}^0$) teve maior variação de intensidade em função do pH da modificação superficial, comparado à banda em 3695 cm^{-1} ($\text{Al}_3\text{-OH}^{+0,5}$). Portanto, é provável que a hidroxila $\text{Al}_2\text{-OH}$ seja mais influenciada pelas alterações no pH do meio, e quando o grupo está com caráter ácido (Al-OH_2^{+1}) ou básico ($\text{Al}_2\text{-O}^{-1}$), não é um sítio ativo para adsorção do ácido esteárico. Já o sítio $\text{Al}_3\text{-OH}^{+0,5}$ parece não sofrer modificações devido às alterações no pH.

Desta forma, quando o recobrimento com ácido esteárico é realizado em acetona, para as superfícies da alumina modificadas em pH 5 e pH 8, as interações propostas são representadas na Figura 30 (b) e (c). Enquanto para as superfícies modificadas em pH 2 e pH 13, onde o único sítio ativo foi $\text{Al}_3\text{OH}^{+0,5}$, a interação proposta é representada na Figura 30 (c).

De acordo com as bandas negativas observadas no espectro DRIFTS da Figura 29 (b), onde o recobrimento superficial foi realizado em água, em todas as amostras o único sítio superficial de adsorção do ácido esteárico é a hidroxila $\text{Al}_3\text{-OH}^{+0,5}$. Mesmo em valores de pH próximo ao IEP, a hidroxila Al_2OH^0 não foi um sítio ativo para a adsorção.

Em parte, isso foi causado pelas espécies Al^{3+} dissolvidas, principalmente em condições ácidas, que diminuíram a quantidade de surfactante adsorvido na partícula. Mas isso também indica que a hidroxila $\text{Al}_3\text{-OH}^{+0,5}$ é o sítio ativo preferencial para a adsorção do ácido esteárico e provavelmente este sítio não é modificado pelas alterações no pH do meio.

Então, para o recobrimento superficial realizado em meio aquoso, para todas as condições de pH, o tipo de interação de adsorção proposto é representado na Figura 30 (c).

A banda negativa referente às hidroxilas coordenadas individualmente $\text{Al-OH}^{-0,5}$ (3790 cm^{-1}) não foi observada em nenhum espectro da Figura 29. Mas, se alguma dessas hidroxilas tivesse participado da reação com o ácido esteárico, a adsorção teria ocorrido por esfera interna, com reação de troca e liberação de uma molécula de água, conforme proposto na Figura 30 (a). Além disso, as espécies dissolvidas também interagem com o ácido esteárico (Figura 30 (d)).

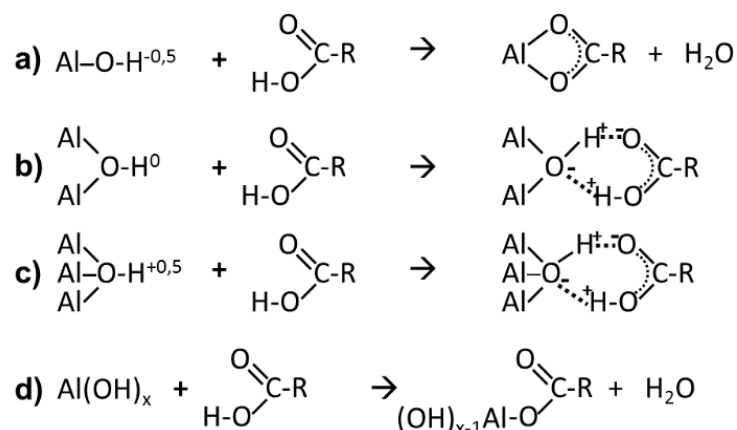


Figura 30: Tipos de interação propostos para a adsorção do ácido esteárico em sítios superficiais de partículas de alumina e em espécies dissolvidas (adaptado das ref. [37,61,81,99]).

Nas interações (b) e (c) da Figura 30, a adsorção ocorre pela combinação de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, sem reação de troca, denominado esfera externa [48,76]. As bandas em 1566 e 1468 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo carboxilato COO^- estabilizado por ressonância.

Já a banda em 1413 cm^{-1} é atribuída à vibração do grupo C-O-H. Há também uma banda de intensidade fraca em 1320 cm^{-1} , que surge em função das interações $\text{O-H} \cdots \text{O}$ entre a hidroxila superficial e grupo carboxílico do ácido esteárico.

A banda característica da ligação COO-Al (com espécies dissolvidas) ocorre em 1586 cm^{-1} e a banda em 1700 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=O , que foram observadas nas amostras recobertas em água, em pH 5 e pH 8.

5 CONCLUSÕES

Na superfície das partículas de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) existem hidroxilas coordenadas individualmente e triplamente, porém, em condições de atmosfera ambiente, somente aquelas coordenadas triplamente estão na forma isolada. Também existe água adsorvida fisicamente, cujas moléculas estão associadas por ligações de hidrogênio com as hidroxilas coordenadas individualmente na superfície da alumina.

A água adsorvida fisicamente é eliminada completamente até 250 °C. A partir desta temperatura, à medida que a temperatura de aquecimento aumenta, as hidroxilas associadas formam moléculas de água e desorvem da superfície. Porém, mesmo após a eliminação de toda a água adsorvida fisicamente e de parte das hidroxilas associadas, ainda existem hidroxilas coordenadas individualmente associadas.

A adsorção máxima na superfície da partícula para a formação de uma monocamada é de 8 miligramas de ácido esteárico por grama de alumina (mg/g), onde as moléculas interagem com as hidroxilas da superfície. Quando são adicionados teores acima de 16 mg/g, é iniciada a formação de uma segunda monocamada que interage com a primeira por meio de interações hidrofóbicas, também chamadas de interações cauda-cauda.

O principal sítio superficial da alumina responsável pela adsorção do ácido esteárico é a hidroxila superficial coordenada triplamente. Também ocorre certa contribuição das hidroxilas coordenadas duplamente. Em ambos os sítios a hidroxila é formada por um oxigênio que constitui a estrutura cristalina e está coordenado a dois ou três cátions de alumínio. Portanto, tais hidroxilas não podem ser removidas sem a utilização de tempos de reação longos ou altas energias envolvidas no processo. Além disso, a remoção dessas hidroxilas resultaria na perturbação da estrutura cristalina. Por isso, a adsorção do ácido esteárico nesses sítios

superficiais da alumina coordenados duplamente e triplamente ocorre pela combinação de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, sem reação de troca.

Quando a superfície está em condições elétricas próximas ao ponto isoelétrico, a hidroxila superficial coordenada duplamente também é um sítio ativo para a adsorção do ácido esteárico. Porém, quando a carga elétrica líquida na superfície tem caráter positivo ou negativo, essa hidroxila não contribui e a adsorção ocorre apenas nos sítios coordenados triplamente.

Quando o recobrimento superficial é realizado em meio aquoso, ocorre dissolução de espécies Al^{3+} das partículas de alumina, que também reagem com o surfactante. Consequentemente a adsorção do ácido esteárico na superfície da partícula é menor. Tal fenômeno não ocorreu em acetona.

A influência da carga elétrica nos sítios superficiais na quantidade máxima de ácido esteárico adsorvido na partícula e suas respectivas interações ainda é parcialmente compreendida. Para tanto, seria necessário modificar a carga elétrica superficial por meio da manipulação do pH, realizar o recobrimento superficial com diferentes teores de surfactante e obter para cada condição a isoterma de adsorção. Adicionalmente, o tipo de interação em cada condição poderia ser investigada por DRIFTS, por exemplo.

Além disso, o conhecimento sobre a influência dos íons contaminantes (sódio, por exemplo) na adsorção do ácido esteárico nas partículas de alumina é parcial. Por isso seria necessário realizar essa investigação através do recobrimento superficial em partículas contendo diferentes concentrações de íons contaminantes na superfície, e da mesma forma, avaliar a adsorção máxima e o tipo de interação.

Após dominar a manipulação das superfícies e as interações com o ácido esteárico, testes poderiam ser conduzidos em formulações tipicamente utilizadas na produção de cerâmicos, utilizando partículas com graus de dispersão variável, a fim de produzir peças técnicas com propriedades finais controladas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CARTER, C. B., NORTON, M. G. *Ceramic materials: Science and engineering*. New York: Springer, 2007.
- [2] OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. *Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico*. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.
- [3] SIGMUND, W., PYRGIOTAKIS, G., DAGA, A. *Theory and applications of colloidal processing*. KOMARNENI, S. LEE. Chemical Processing of Ceramics. Florida: Taylor & Francis Group, 2005.
- [4] HOLMBERG, K. *Handbook of applied and colloid chemistry*. New York: Wiley, Vol. 1, 2001.
- [5] ROSEN, M. J. *Surfactantes and interfacial phenomena*. New Jersey: Wiley, 2004.
- [6] LEWIS, J. A. *Colloidal processing of ceramics*. Journal of The American Ceramic Society, 83[10], 2341-2359, 2000.
- [7] REED, J. S. *Principles of ceramics processing*. New York: Wiley, 1995.
- [8] MUTSUDDY, B. C.; FORD, R. *Ceramic injection molding*. London: Chapman & Hall, 1995.
- [9] FRANKS, G. V., GAN, Y. *Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing*. Journal of the American Ceramic Society, 90[11], 3373-3388, 2007.
- [10] BALLINGER, T. H., YATES JÚNIOR, J. T. *IR spectroscopic detection of lewis acid sites on Al₂O₃ using adsorbed CO*. Correlation with Al-OH group removal. Langmuir, 7, 3041-3045, 1991.
- [11] LEE, D. H. e CONDRATE SR, R. A. *An FTIR spectral investigation of the structural species found on alumina surfaces*. Materials Letters, 23, 241-246, 1995.
- [12] RAHARJO, P., ISHIZAKI, C., ISHIZAKI, K. Surface hydration states of high purity α -Al₂O₃ powders. 108[5], 449-455, 2000.
- [13] CHANDRASEKHARAN, R., ZHANG, L., OSTROVERKHOV, V., PRAKASH, S., WU, Y., SHEN, Y-R., SHANNON, M. A. *High-temperature hydroxylation of alumina crystalline surfaces*. Surface Science, 602, 1466-1474, 2008.
- [14] VAN DEN BRAND, J., BLAJIEV, O., BEENTJES, P. C. J., TERRYN, H., DE WIT, J. H. W. *Interaction of anhydride and carboxylic acid compounds with aluminum oxide surfaces studied using infrared reflection absorption spectroscopy*. Langmuir, 20, 6308-6317, 2004.
- [15] HASEGAWA, M. e LOW, M. J. D. *Infrared study of adsorption in situ at the liquid solid interface III. Adsorption of stearic acid on silica and on alumina, and of decanoic acid on magnesia*, Journal of Colloid and Interface Science, 30, 378-386, 1969.
- [16] LIASCUKIENE, I., AISSAOUI, N., ASADAUSKAS, A. J., LANDOULSI, J., LAMBERT, J-F. *Ordered nanostructures on a hydroxylated aluminum surface through the self-assembly of fatty acids*. Langmuir, 28, 5116-5124, 2012.
- [17] ÖBERG, K., PERSSON, P., SHCHUKAREVB, A., ELIASSON, B. *Comparison of monolayer films of stearic acid and methyl stearate on an Al₂O₃ surface*. Thin Solid Films, 397, 102-108, 2001.
- [18] LIM, M. S., FENG, K., CHEN, X., WU, N., RAMAN, A., NIGHTINGALE, J., GAWALT, E. S., KORAKAKIS, D., HORNAK, L. A., TIMPERMAN, A. T. *Adsorption and desorption of stearic acid self-assembled monolayers on aluminum oxide*. Langmuir, 23, 2444-2452 2007.
- [19] NOVAK, S., VIDOVIK, K., SAJKO, M., KOSMAC, T. *Surface modification of alumina powder for LPIM*. Journal of the European Ceramic Society, 17, 217-223, 1997.
- [20] NOVAK, S., OLHERO, S. M. H., FERREIRA, J. M. F., ZUPANCIC, A. *Rheological properties of paraffin suspensions of surface-modified alumina powder for low-pressure injection moulding*. Rheologica Acta, 43, 559-566, 2004.

- [21] TSENG, W. J. *Influence of surfactant rheological behaviors of injection molded alumina suspensions*. Materials Science and Engineering, A289, 116-122, 2000.
- [22] RICHARD, E., ARUNA, S. T., BASU, B. J. *Superhydrophobic surfaces fabricated by surface modification of alumina particles*. Applied Surface Science, 258, 10199-10204, 2012.
- [23] DERAKHSHAN, A. A., RAJABI, L., *Review on applications of carboxylate-alumoxane nanostructures*. Powder Technology, 226, 117-129, 2012.
- [24] KNÖZINGER, H. e RATNASAMY, P. *Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites*. Science Engineer, 17[1], 31-70, 1978.
- [25] EL-NADJAR, W., BONNE, M., TRELA, E., ROULEAU, L., MINO, A., HOCINE, S., PAYEN, E., LANCELOT, C., LAMONIER, C., BLANCHARD, P., COURTOIS, X., CAN, F., DUPREZ, D., ROYER, S. *Infrared investigation on surface properties of alumina obtained using recent*. Microporous and Mesoporous Materials, 158, 88-98, 2012.
- [26] ŁODZIANA, Z., NØRSKOV, J. K., STOLTZE, P. *The stability of the hydroxylated (0001) surface of α - Al_2O_3* . Journal of Chemical Physics, 118, 11179-11188, 2003.
- [27] LEVIN, I. e BRANDON, D. *Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences*. Journal of the American Ceramic Society, 81[8], 1995-2012, 1998.
- [28] MORTERRA, C. e MAGNACCA, G. *A case study surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species*. Catalysis Today, 27, 497-532, 1996.
- [29] CHAN, T. Y. e LIN, S. T. *Effects of stearic acid on the injection molding of alumina*. Journal American Ceramic Society, 78[10], 2746-2752, 1995.
- [30] TRAINOR, T. P., ENG, P. J., BROWN JUNIOR, G. E., ROBINSON, I. K., SANTIS, M. *Crystal truncation rod diffraction study of the α - Al_2O_3 (1102) surface*. Surface Science, 496, 238-250, 2002.
- [31] HIEMSTRA, T., VENEMA, P., VAN RIEMSDIJK, W. H. *Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: The bond valence principle*. Journal of Colloid and Interface Science, 184, 680-692, 1996.
- [32] HASS, K. C., SCHNEIDER, W. F., CURIONI, A., ANDREONI, W. *First-principles molecular dynamics simulations of H_2O on α - Al_2O_3 (0001)*. The Journal of Physical Chemistry B, 104, 5527-5540, 2000.
- [33] AHN, J., RABALAIS, J.W. *Composition and structure of the Al_2O_3 {0001}-(1Surface Sciencex1) surface*. Surface Science, 388, 121-131, 1997.
- [34] HIEMSTRA, T., YONG, H., VAN RIEMSDIJK, W. H. *Interfacial charging phenomena of aluminum (hydr)oxides*. Langmuir, 15, 5942-5955, 1999.
- [35] BROWN JUNIOR, G. E., HENRICH, V. E., WILLIAN, H. C., DAVID, L. C., CARRICK, E., ANDREW, F., WAYNE, G., MICHAEL, G., GARY, M., MAUREN, I. M., KENNETH, H. N., DIMITRI, A. S., MICHAEL, F. T., JOHN, M. Z. *Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms*. Chemical Reviews, 99, 77-1741999.
- [36] ROSENQVIST, J., PERSSON, P., SJÖBERG, S. *Protonation and charging of nanosized gibbsite (α - $Al(OH)_3$) particles in aqueous suspension*. Langmuir, 18, 4598-4604, 2002.
- [37] KASPRZYK-HORDERN, B. *Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment*. Advances in Colloid and Interface Science, 110, 19-48, 2004.
- [38] HASS, K. C., SCHNEIDER, W. F., CURIONI, A., ANDREONI, W. *The chemistry of water on alumina surfaces: reaction dynamics from first principles*. Science, 282, 265-268, 1998.
- [39] AL-ABADLEH, H. A., GRASSIAN, V. H. *FT-IR study of water adsorption on aluminum oxide surfaces*. Langmuir, 19, 341-347, 2003
- [40] LIU, P., KENDELEWICZ, T., BROWN JUNIOR, G. E., NELSON, E. J., CHAMBERS, S. A. *Reaction of water vapor with α - Al_2O_3 (0001) and α - Fe_2O_3 (0001) surfaces: synchrotron X-ray photoemission studies and thermodynamic calculations*. Surface Science, 417, 53-65, 1998.

- [41] HIDBER, P. C., GRAULE, T. J., GAUCKLER, L. J. *Citric acid - A dispersant for aqueous alumina suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 79[7], 1857-1868, 1996.
- [42] HIDBER, P. C., GRAULE, T. J., GAUCKLER, L. J. *Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions*. Journal of the European Ceramic Society, 17, 239-249, 1997.
- [43] TONG, S. R., WU, L. Y., GE, M. F., WANG, W. G., PU, Z. F. *Heterogeneous chemistry of monocarboxylic acids on α -Al₂O₃ at different relative humidities*. Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 7561-7574, 2010.
- [44] CATALANO, J. G., PARK, C., ZHANG, Z., FENTER, P. *Termination and water adsorption at the α -Al₂O₃ (012)-aqueous solution interface*, Langmuir, 22, 4668-4673, 2006.
- [45] SHIRAI, T., LI, J. W., MATSUMARU, K., ISHIZAKI, C., ISHIZAKI, K. *Surface hydration states of commercial high purity α -Al₂O₃ powders evaluated by temperature programmed desorption mass spectrometry and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*. Science and Technology of Advanced Materials, 6, 123-128, 2005.
- [46] JOHNSON, S. B., YOON, T. H., SLOWEY, A. J., BROWN JUNIOR, G. E. *Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 3. implications of surface dissolution for adsorption of oxalate*. Langmuir, 20, 11480-11492, 2004.
- [47] MAWHINNEY, D. B., ROSSIN, J. A., GERJART, K., YATES JUNIOR, J. T. *Adsorption and reaction of 2-chloroethylethyl sulfide with Al₂O₃ surfaces*. Langmuir, 15, 4789-4795, 1999.
- [48] YOON, T. H., JOHNSON, S. B., BROWN JUNIOR, G. E. *Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. IV. adsorption of humic substances at boehmite/water interfaces and impact on boehmite dissolution*. 2005, Langmuir, 21, 5002-5012.
- [49] DESSET-BRÈTHES, S., CABANE, B., SPALLA, O. *Competition between ligands for Al₂O₃ in aqueous solution*. The Journal of Physical Chemistry A, 116, 6511-6518, 2012.
- [50] GERMAN, R. M.; BOSE, A. *Injection molding of metals and ceramics*. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1997.
- [51] LIU, W., XIE, Z., BO, T., YANG, X. *Injection molding of surface modified powders with high solid loadings: A case for fabrication of translucent alumina ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 31, 1611-1617, 2011.
- [52] HANEMANN, T.; HELDELE, R. *Fatty acid surfactant structure-feedstock flow properties correlation for high-pressure ceramic injection molding*. International Journal Applied Ceramic Technological, 8[6], 1296-1304, 2011.
- [53] HANEMANN, T., HELDELE, R., MUELLER, T., HAUSSELT, J. *Influence of stearic acid concentration on the processing of ZrO₂ containing feedstocks suitable for micropowder injection molding*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 8, 865-872, 2011.
- [54] SONG, J. H., EVANS, J. R. G. *Ultrafine ceramic powder injection moulding: The role of dispersants*. The Society of Rheology, Inc. Journal Rheology, 40[1], 131-152, 1996.
- [55] LIN, S. T., GERMAN, R. M. *Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina*. Journal of Materials Science, 29, 5207-5212, 1994.
- [56] GOOßEN, L. J., RODRÍGUEZ, N., GOOßEN, K. *Carboxylic acids as substrates in homogeneous*. Angewandte Chemie International Edition, 47, 3100-3120, 2008.
- [57] STUDART, A. R., AMSTAD, E., ANTONI, M., GAUCKLER, L. J. *Rheology of concentrated suspensions containing weakly attractive alumina nanoparticles*. Journal of the American Ceramic Society, 89[8], 2418-2425, 2006.
- [58] STUDART, A. R., AMSTAD, E., GAUCKLER, L. J. *Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspension*. Langmuir, 23, 1081-1090, 2007.
- [59] TANURDJAJA, S., TALLON, C., SCALES, P. J., FRANKS, G. V. *Influence of dispersant size on rheology of non-aqueous ceramic particle suspensions*, Advanced Powder Technology, 22, 476-481, 2011.

- [60] KHOKHLOVA, T. D. *Adsorption properties of alumina modified by stearic and oleic acids*. Moscow University Chemistry Bulletin, 23[4], 229-233, 2008.
- [61] DAS, M. R., MAHIUDDIN, S. *Kinetics and adsorption behaviour of benzoate and phthalate at the α -alumina-water interface: Influence of functionality*. Colloids and Surfaces A, 264, 90-100, 2005.
- [62] ALI, M. F., ALI, B. M. E., SPEIGHT, J. G. *Handbook of Industrial Chemistry: Organic Chemical*. New York: McGraw-Hill, 2004.
- [63] EDIRISINGHE, M. J. *The effect of processing additives on the properties of a ceramic-polymer formulation*. Ceramics International, 17, 89-86, 1991.
- [64] NOVAK, S., DAKSKOBLER, A., RIBTISCH, V. *The effect of water on the behaviour of alumina-paraffin LPIM*. Journal of the European Ceramic Society, 20, 2175-2181, 2000.
- [65] KIM, H. I., GRAUPE, M., OLOBA, O., KOINI, T., IMADUDDIN, S., LEE, R. T., PERRY, S. S. *Molecularly specific studies of the frictional properties of monolayer films*. Langmuir, 15, 3179-3185, 1999.
- [66] KUMAR, N., WANG, L., SIRETANU, I., DUITTS, M., MUGELE, F. *Salt dependent stability of stearic acid langmuir-blodgett films exposed to aqueous electrolytes*. Langmuir, 29[17], 5150-5159, 2013.
- [67] MIHAJLOVIC, S., DAKOVIK, A., SEKULIKI, Z., JOVANOVIK, V., VUCINIK, D. *Influence of the modification method on the surface adsorption of stearic acid by natural calcite*. Ceramics-Silikaty, 53, 268-275, 2009.
- [68] KANICKY, J. R., SHAH D. O. *Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pK_a* . Journal of Colloid and Interface Science, 256, 201-207, 2002.
- [69] FEBRIANTO, J., KOSASIH, A. N., SUNARSO, J., JU, Y-H., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies*. Journal of Hazardous Materials, 162, 616-645, 2009.
- [70] HUNTER, C. A. *Quantifying intermolecular interactions: Guidelines for the molecular recognition toolbox*. Angewandte Chemie International Edition, 43, 5310-5324, 2004.
- [71] LI, C., AKINC, M., WIENCH, J., PRUSKI, M., SCHILLING, C. H. *Relationship between water mobility and viscosity of nanometric alumina suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 88[10], 2762-2768, 2005.
- [72] CASTELLAN, G. *Fundamentos de físico-química*. 5. São Paulo LTC, 1995.
- [73] SARI, A., IBÝLDAK, Ö. *Adsorption properties of stearic acid onto untreated kaolinite*. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, 20[2], 259-267, 2006.
- [74] SARI, A., MUSTAFA, S. *Equilibrium and thermodynamic studies of stearic acid adsorption on Celtek clay*. 2007, Journal of the Serbian Chemical Society, 72[5], 485-494.
- [75] HA, J., YOON, T. H., WANG, Y., MUSGRAVE, C. B., BROWN JUNIOR, G. E. *Adsorption of organic matter at mineral water interfaces 7.ATR-FTIR and quantum chemical study of lactate interactions with hematite nanoparticles*. Langmuir, 24, 6683-6692, 2008.
- [76] YOON, T. H., JOHNSON, S. B., MUSGRAVE, C. B., BROWN JUNIOR, G. E. *Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: I. ATR-FTIR spectroscopic and quantum chemical study of oxalate adsorbed at boehmite/water and corundum/water interfaces*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68[22], 4505-4518, 2004.
- [77] JOHNSON, S. B., YOON, T. H., BROWN JUNIOR, G. E. *Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 5. effects of adsorbed natural organic matter analogues on mineral dissolution*. Langmuir, 21, 2811-2821, 2005.
- [78] BASILA, M. R., THEODORE, R. K., KEE, H. R. *The nature of the acidic sites on a silica-alumina. Characterization by infrared spectroscopic studies of trimethylamine and pyridine chemisorption*. The Journal of Physical Chemistry, 68[11], 3197-3207, 1964.
- [79] STEINER, T. *The hydrogen bond in the solid state*. Angewandte Chemie International, 41, 48-76, 2002.

- [80] ZHANG, J., CHEN, P., YUAN, B., JI, W., CHENG, Z., QIU, X. *Real-space identification of intermolecular bonding with atomic force microscopy*. Science, 342[6158], 611-614, 2013.
- [81] BOWERS, A. R. e HUANG, C. P. *Adsorption characteristics of polyacetic amino acids onto hydrous γ - Al_2O_3* . Journal of Colloid and Interface Science, 105[1], 197-215, 1985.
- [82] WYPYCH, G. *Handbook of solvents*. Toronto: ChemTec Publishing, 2001.
- [83] TIMASHEFF, S. N. *Protein-solvent interactions and protein conformation*. Accounts of Chemical Research, 3[2], 62-68, 1970.
- [84] SMALLWOOD, I. M. *Handbook of organic solvent properties*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1996.
- [85] SENEVIRATNE, M. *A Practical approach to water conservation*. Burlington: Elsevier Science, 2007.
- [86] LIU, B., ZHAO, J., WEI, F. *Effects of water on the properties of acetamide-KSCN eutectic ionic liquids at several temperatures*. Journal of Molecular Liquids, 187, 309-313, 2013.
- [87] SKOOG, D.A. *Fundamentos de química analítica*. São Paulo: Thomsom, 2006.
- [88] BROWN, T. L, LEMAY JÚNIOR, H. E., BURSTEN, B. E., BURDGE, J. R. *Química: A ciência central*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- [89] MERCE, A. L. R. *Iniciação a química analítica quantitativa não instrumental*. Curitiba: IBPEX, 2010.
- [90] MAIA, S. J., BIANCHI, J. C. A. *Química geral: Fundamentos*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2007.
- [91] HARRISON, J. J., HUMPAGE, N., ALLEN, N. D. C., WATERFALL, A. N., BERNATH, P. F., REMEDIOS, J. J. *Mid-infrared absorption cross sections for acetone (propanone)*. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 112, 457-464, 2011.
- [92] HARRISON, J. J., ALLEN, N. D. C., BERNATH, P. F. *Infrared absorption cross sections for acetone (propanone) in the 3 μ m region*. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 112, 53-58, 2011.
- [93] RODRIGUES, A. C. B., GONÇALVES, L. C. P., ARAÚJO, J. N., BASTOS, E. L. *Efeito da viscosidade do meio sobre a fluorescência de betalaínas*. Sociedade Brasileira de Química, 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.
- [94] CRUZ, R. C. D., REINSHAGENM, J., OBERACKER, R., SEGADÃES, A. M., HOFFMANN, M. J. *Electrical conductivity and stability of concentrated aqueous alumina suspensions*. Journal of Colloid and Interface Science, 286, 579-588, 2005.
- [95] COSTA, T. M. H., GALLAS, M. R., BENVENUTTI, E. V., JORNADA, J. A. H. *Study of nanocrystalline γ - Al_2O_3 produced by high-pressure compaction*. The Journal of Physical Chemistry B, 103, 4278-4284, 1999.
- [96] SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER F. X., KIEMLE, D. J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.
- [97] SOCRATES, G. *Infrared and raman characteristic group frequencies*. Nova York: Wiley, 2001.
- [98] NAKAMOTO, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. New York: Wiley, 1997.
- [99] SANTHIYA, D., SUBRAMANIAM, S., NATARAJAN, K. A., MALGHAN, S. G. *Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly(acrylic acid) and poly(vinyl alcohol) onto alumina*. Journal of Colloid and Interface Science, 216, 143-153, 1999.
- [100] KUMAR, T. V. V., PRABHAKAR, S., RAJU, G. B. *Adsorption of oleic acid at sillimanite/water interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 247, 275-281, 2002.