

MACROESTRUTURAS COM POROSIDADE HIERARQUIZADA PRODUZIDAS A PARTIR DE FIBRAS CONTINUAS DE Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ -QUITOSANA

¹Rafael Salomão, ²Jamile Brandi,

1) Depto. Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, USP
Avenida Trabalhador São-carlense 400, 13560-970, São Carlos, SP.
rsalomao@sc.usp.br

2) Universidade Federal do ABC, Rua da Catequese, 242 09090-400 Santo André, SP.

RESUMO

Este estudo descreve o desenvolvimento de macroestruturas cerâmicas refratárias com porosidade hierarquizada produzidas a partir de fibras de Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ -quitosana. Suspensões aquosas (13 %vol. de sólidos, 1,3 %vol de quitosana) contendo diferentes proporções de Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ -quitosana foram extrudadas através de uma agulha de seringa (300 μm de diâmetro) em um banho coagulante (NaOH 2 M). Após lavagem e secagem, fibras contínuas foram controladamente cortadas e moldadas na forma de cilíndricos (40 \times 40 mm), utilizando-se uma solução de quitosana como ligante. Variando-se a razão Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (100-0; 50-50 e 0-100 %vol) e a temperatura de sinterização (1100-1500°C), estruturas com diferentes níveis de porosidade total (até 84 %), área superficial (até 7 m²/g) e resistência mecânica (até 9 MPa em compressão uniaxial) foram obtidas. A relação entre a porosidade no interior da parte sólida das fibras e no espaço interfilamentar é ajustável variando-se esses parâmetros, de acordo com as diversas aplicações potenciais desse sistema.

Palavras-chave: Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, quitosana, estrutura hierarquica, *gelcasting*, porosidade, fibras.

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos com porosidade hierarquizada, isto é, organizada em diferentes níveis ^(1,2) apresentam uma interessante sinergia de propriedades e características, exemplificada nos seguintes exemplos: 1) Elementos de filtração contendo distribuição de poros multimodal combinam i) poros finos e ultrafinos com capacidade de remover poluentes, bactérias e vírus, e ii) poros grandes altamente permeáveis e que favorecem a limpeza e escoamento ⁽³⁾. 2) Isolantes térmicos combinam baixa interconectividade entre os poros (prevenindo a convecção de ar quente) com boas propriedades termomecânicas e resistência ao choque térmico ^(3,4). 3) Suportes para crescimento de tecido biológico que apresentem poros com estrutura interna funcionalizada facilitam a fixação e crescimento de células ⁽⁵⁾. Diferentes

metodologias podem ser utilizadas para produzir essas estruturas. Texturas celulares com distribuições de tamanhos de poros estreitas e baixa interconectividade podem ser produzidas utilizando-se surfactantes para estabilizar suspensões cerâmicas espumadas ⁽⁴⁾. Madeiras e outras estruturas à base de celulose podem atuar como molde de sacrifício produzindo formatos biomiméticos ^(6,7). Outros exemplos incluem ainda estruturas obtidas a partir de congelamento e liofilização de suspensões ⁽⁸⁾, extrusão com orientação dos poros ⁽⁹⁾, heterocoagulação de partículas orgânicas-inorgânicas ⁽¹⁰⁾ e impressão tridimensional ^(11,12).

Estudos recentes demonstraram a possibilidade de se preparar estruturas cerâmicas porosas usando-se fibras produzidas via *gelcasting* ⁽¹³⁻¹⁷⁾, que, após compactação e sinterização, apresentam dois níveis de porosidade: macroscópica, formada pelos espaços entre os filamentos (interfibra) e microscópica, no interior da microestrutura das fibras (intrafibra). Nesses casos, a porosidade intrafibra é formada pelas falhas de empacotamento entre as partículas e pela decomposição do ligante orgânico utilizado na consolidação ⁽¹⁷⁾. Se essas fibras forem compostas por partículas estáveis, como por exemplo, alumina, essa quantidade de poros intrafibra é limitada. No entanto, se algum agente porogênico for inserido na composição das fibras, é razoável supor que maiores níveis de porosidade possam ser atingidos. Para avaliar essa hipótese, este estudo descreve um método no qual estruturas macroporosas fibrosas foram produzidas utilizando-se alumina calcinada (AC, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como principal componente das fibras, hidróxido de alumínio (HA, $\text{Al}(\text{OH})_3$) como agente porogênico e o polímero natural quitosana como agente de consolidação.

O sistema AC-HA foi escolhido devido a importantes aspectos tecnológicos. 1) Em suspensões aquosas, misturas AC-HA podem ser facilmente dispersadas nas mesmas condições de pH e utilizando-se os mesmos dispersantes devido à sua similaridade química ^(18,19). 2) Pode ser processado por diferentes métodos e são compatíveis com a maioria dos ligantes hidráulicos utilizados na indústria ⁽²⁰⁾. Após a sinterização (acima de 1200°C), as fases de transição observadas após a decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ resultam em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, com grande refratariedade e inércia química ⁽²¹⁻²³⁾. A quitosana, um abundante polissacarídeo natural e renovável, foi selecionada como agente ligante devido à sua grande compatibilidade com partículas aluminosas e boas propriedades mecânicas ⁽²⁴⁻²⁷⁾.

PREPARAÇÃO DAS FIBRAS AC/HA-QUITOSANA

Preparação das suspensões AC/HA-quitosana precursoras

O primeiro passo na preparação de suspensões aquosas contendo diferentes tipos de partículas sólidas e polímeros dissolvidos é garantir que todos tenham cargas semelhantes (positivas ou negativas), de modo que possam ser dispersados e dissolvidos em uma mesma faixa de pH. Essa condição foi avaliada por meio de medidas de potencial Zeta, para as partículas sólidas, e turbidimetria para a quitosana, em função do pH (Tabela 1 e Figura 1).

Tabela 1: Propriedades das matérias primas utilizadas.

	^a Alumina calcinada (AC)	^b Hidróxido de alumínio (HA)
Composição típica (%massa)	α -Al ₂ O ₃ : 99.78; Na ₂ O: 0.08; Fe ₂ O ₃ : 0.02; SiO ₂ : 0.03; CaO: 0.02; MgO: 0.07	Al(OH) ₃ : 99.7; Na ₂ O: 0.256; Fe ₂ O ₃ : 0.007; SiO ₂ : 0.004
Área superficial específica (BET; m ² .g ⁻¹)	7.2 ± 1.0	4.2 ± 1.0
Tamanho de partícula (µm; D ₅₀ / D ₉₀)	0.61 / 0.95	0.89 / 0.98
Densidade (g.cm ⁻³)	3.96 ± 0.05	2.42 ± 0.05
Ponto isoelétrico (PIE; pH; sem dispersante)	8.5	9.7
Perda ao fogo (PF; %; a 1000°C)	0.8	34.9
^c Quitosana		
Massa molecular (M _N , g.mol ⁻¹)	54.350	
Desacetilação (%)	96	
Solubilidade em água (pH, a 25°C)	≤ 6	
Perda ao fogo (%; 1000°C)	97.8	
Decomposição térmica (°C, T ₉₀ -T ₁₀)	219-505	

^a CT3000SG, Almatiss, Alemanha; ^b Hydral 710, Almatiss, Alemanha; ^c Polymar, Brasil

As medidas de potencial Zeta (DT-1202, Dispersion Technology Inc.,) foram realizadas em suspensões aquosas (2 %volume de sólidos) de alumina calcinada (AC, CT3000SG, Almatiss, Alemanha) ou hidróxido de alumínio (HA, Hydral 710, Almatiss, Alemanha), preparadas a partir de uma solução de ácido acético 0,1 M em um misturador mecânico (PowerVisc, IKA, Alemanha), 500 rpm, por 5 minutos. O pH das suspensões foi elevado utilizando-se uma solução 0,5 M de NH₄OH, com 1 minuto de intervalo entre cada medida, após estabilização. Soluções equivalentes contendo quitosana (dissolvida em um teor de 9 %volume) também foram testadas nas mesmas condições. A solubilidade em água da quitosana (97% desacetilação, Polymar, Brasil) foi avaliada por meio de testes de turbidimetria usando um espectrofotômetro UV-Vis (Cary 50, Varian, célula de quartzo com caminho ótico de 600 nm)⁽²⁸⁾. A solução de quitosana (2 %massa de quitosana em solução de ácido acético 0,1 M, pH = 4) foi preparada por meio de agitação a 40°C, por 24 h, até total dissolução do polímero.

Uma solução concentrada de NaOH foi utilizada nesse caso para gerar a variação de pH enquanto a transmitância da solução era medida.

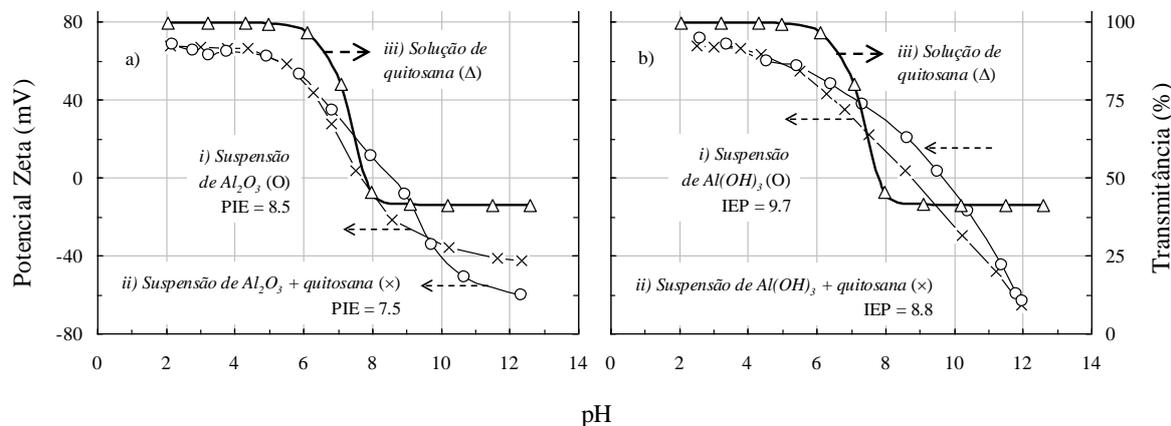


Figura 1: Potencial Zeta versus pH para suspensões de a) AC e HA e b) suspensões AC/HA/quitosana. O efeito do pH na solubilidade da quitosana também é mostrado.

Devido à sua similaridade química, AC e HA apresentaram um comportamento de dispersão bastante parecido em uma ampla faixa de pH, sendo carregados positivamente em pH abaixo de 6 e negativamente acima de 11. A quitosana, por outro lado, permaneceu dissolvida como eletrólito positivamente carregado estável somente em pH abaixo de 6, onde os maiores níveis de transmitância foram observados^(15,17,28) Assim, uma solução 0,1 M de ácido acético com pH 4 é um meio favorável para co-dispersão e preparação de suspensões concentradas de AC-HA contendo quitosana (Figura 1a), como será descrito na próxima seção.

Extrusão via úmido das fibras AC/HA-quitosana e consolidação por *gelcasting*

Para a extrusão das suspensões, composições contendo 100 %massa AC (100AC_000HA), 50 %massa AC (050AC_050HA) e 100 %massa HA (000AC_100HA) foram inicialmente misturadas a seco (Tabela 2, Figura 2). Elas foram dispersas em soluções aquosas de ácido acético 0,1 M (40 %volume de sólidos, pH = 4) em moinho de esferas (2 h, 60 rpm, razão de massa de pó / esferas igual a 10:1, esferas de zircônia de 10 mm de diâmetro) (Figura 2a). A solução de quitosana (2 %massa de quitosana em solução de ácido acético 0,1 M, pH = 4) foi preparada por agitação a 40°C, durante 24 h, até que o polímero estivesse totalmente dissolvido. Volumes iguais da solução de quitosana (Figura 2b) e as suspensões de AC/HA foram homogeneizadas em misturador mecânico por 10 min a 100 rpm para produzir um sistema contendo 13 %volume de sólidos e 1,3 %volume de polímero dissolvido (após secagem, o teor de quitosana no sistema aumenta para 10 %volume) (Figura 2c).

Tabela 2: Composições testadas.

Misturas AC + HA + quitosana					
Suspensões AC-HA	CA/AH (wt. %/wt. %)	100AC000HA	100 / 0	40 vol. %	50 vol. %
		050AC050HA	50 / 50		
		000AC100HA	0 / 100		
	Solução de ácido acético (0.1 M)	60 vol. %			
Solução de quitosana	Quitosana	2 wt. %			50 vol. %
	Solução de ácido acético (0.1 M)	98 wt. %			

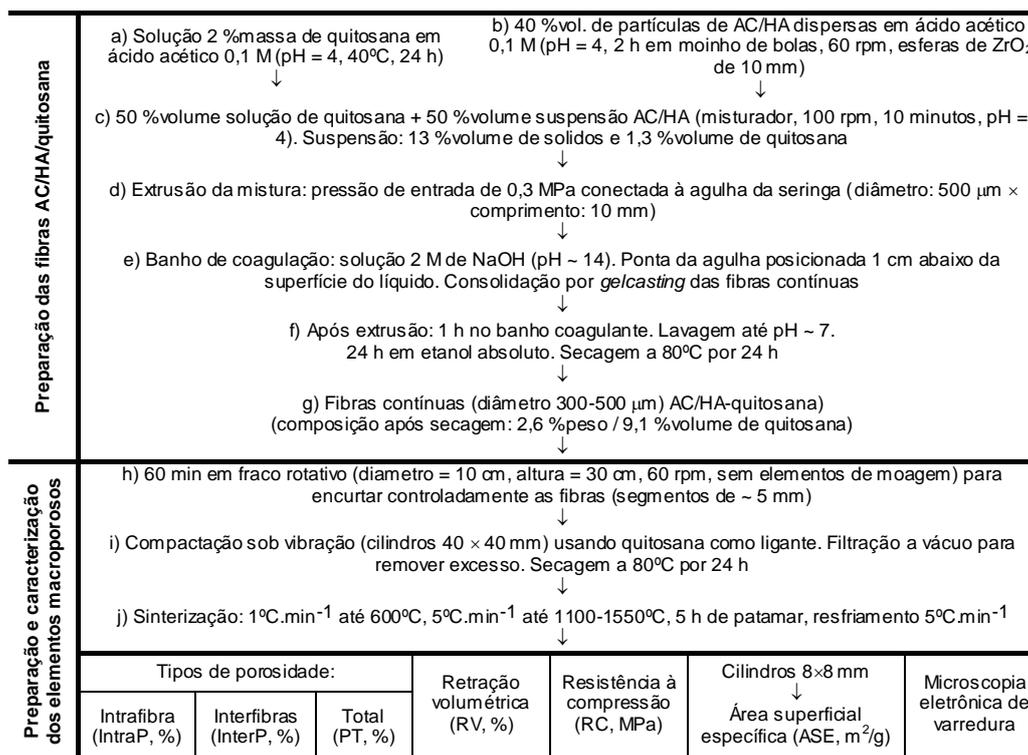


Figura 2: Extrusão das fibras consolidadas por *gelcasting* (a-g) e preparação e caracterização dos macroelementos fibrosos (h-j).

As suspensões de AC/HA-quitosana (Figura 2d) foram colocadas em uma seringa conectada a uma linha de ar comprimido (pressão constante de 30 kN.m⁻², Figura 1d). A ponta da agulha (500 µm × 10 mm) foi inserida abaixo da superfície de uma solução aquosa de NaOH (2 M, 10°C, pH = 14). Após o primeiro contato entre a suspensão e o meio alcalino, o rápido aumento de pH gera uma combinação de dois efeitos que consolidam o sistema (Figura 1): 1) A adição de quitosana reduziu os pontos isolétricos (PIE) da AC e HA (de 8,5 para 7,7 e 9,3 para 8,6, respectivamente) e os valores de potencial zeta em pH acima de 9, devido a uma mútua neutralização parcial de cargas. Esse efeito indica que as partículas negativamente carregadas de AC e Ha atuaram como sítios de adsorção para as moléculas positivamente carregadas de quitosana ^(15,17). 2) O contato entre a suspensão extrudada e o meio de coagulação alcalino fez com que a quitosana se precipitasse como gel devido à

desprotonação dos grupos $(R-NH_3)^+$, restringindo a mobilidade das partículas. Como esses mecanismos de consolidação ocorrem quase que instantaneamente, a forma inicial que a suspensão assume em contato com o banho coagulante é preservada. Realizando a extrusão continuamente dentro do banho coagulante, fibras contínuas com diâmetros variando entre 300-500 μm são produzidas (Figura 2e) ⁽¹⁴⁻¹⁷⁾. Após permanecerem no banho coagulante por 1 h, as fibras foram lavadas até pH neutro e secas a 80°C por 24 h (Figuras 2f e 2g). Seus aspectos são mostrados na Figura 3a.



Figura 3: Fibras secas a) antes e b) após redução de tamanho; c) macroestrutura fibrosa após sinterização (1500°C) (amostras 050AC050HA).

MACROESTRUTURAS FILAMENTOSAS: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Para produzir as macroestruturas porosas filamentosas, inicialmente as fibras contínuas secas foram reduzidas a segmentos de aproximadamente 5 mm após 60 minutos em rotação em um cilindro plástico (diâmetro = 10 cm, altura = 30 cm, 60 rpm, sem elementos de moagem) (Figuras 2h e 3b). Esses segmentos foram compactados sob vibração em um molde cilíndrico não-aderente (40 × 40 mm), onde uma solução de 2 % massa de quitosana em ácido acético 0,1 M foi despejada, preenchendo os espaços (Figura 2i). Filtração a vácuo e secagem a 80°C por 24 h foram aplicadas para remover o excesso de quitosana e consolidar a estrutura, respectivamente.

Considerando as muitas reações térmicas envolvidas na decomposição da quitosana e HA, as fibras a verdes secas e as matérias primas como recebidas foram analisadas por termogravimetria (TGA-Q50, TA Instruments, 10°C.min⁻¹, 25-800°C, atmosfera de ar sintético, Figuras 4 e 5). A quitosana utilizada neste estudo (Figura 4a) se em três eventos seqüenciais: liberação de água livre até 150°C e dois estágios seqüenciais de intensa perda de massa entre 170-380°C e 380-560°C relacionados, respectivamente, à decomposição da cadeia polimérica principal e oxidação final dos resíduos carbonáceos formados. A AC apresentou uma pequena perda de massa (0,8 % massa) devido à desidroxilação da superfície das partículas (Figura 4b), enquanto o AH se decompôs entre 200-400°C, com uma perda de massa significativa (34,9

%massa) (Figura 4c). Esses comportamentos são consistentes com outros resultados apresentados na literatura (21,29-31).

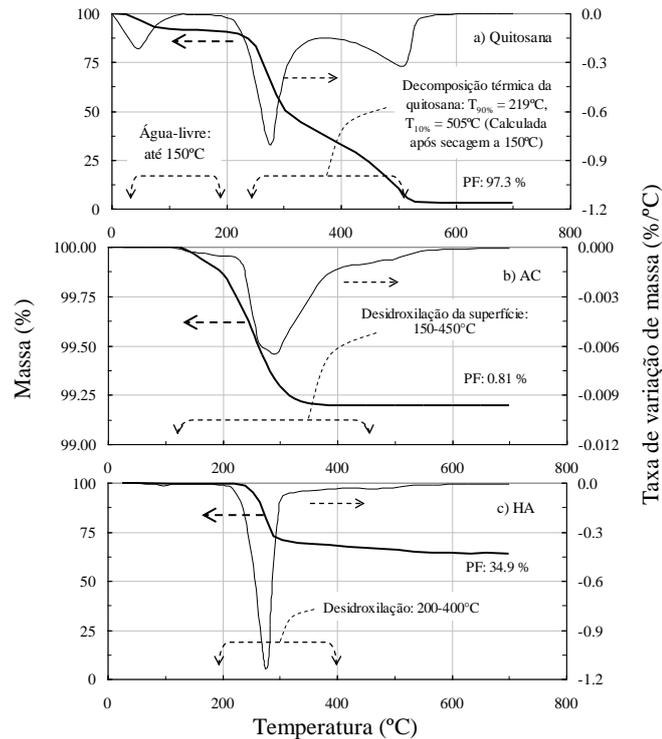


Figura 4: Termogravimetria das matérias primas utilizadas.

Durante os testes das fibras verdes secas (Figura 5), a decomposição do pequeno teor de quitosana nesses materiais não afeta significativamente o perfil de velocidade de perda de massa das misturas AC/AH. A intensa perda de massa gerada pela decomposição do HA ocorrida em um curto intervalo de temperatura justifica o programa de aquecimento utilizado na sinterização das macroestruturas: $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 600°C , $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura máxima ($1100\text{-}1500^{\circ}\text{C}$), 5 h de patamar e taxa de resfriamento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Fig. 2j e 3c).

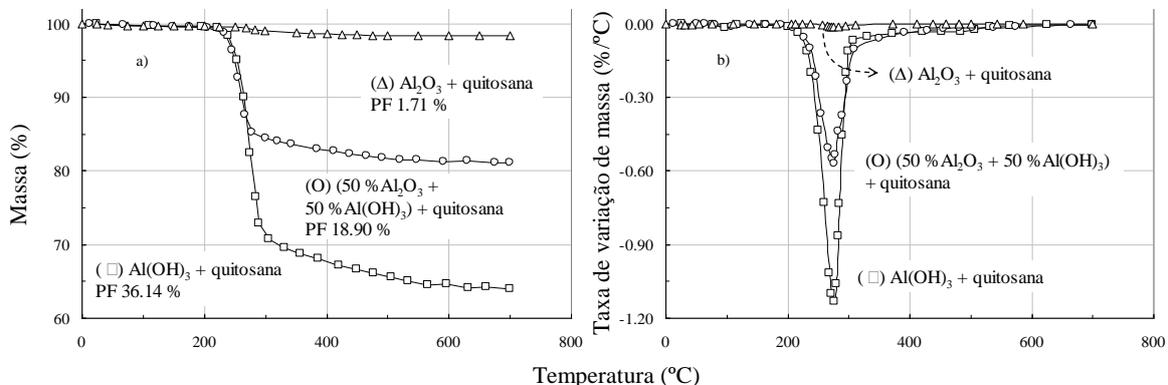


Figura 5: Termogravimetria das fibras AC/HA-quitosana a verde.

Como mostrado em outros estudos (2,3), esse tipo de estrutura filamentosa contém duas famílias principais de poros: i) microporos dentro da microestrutura dos

filamentos ($D_p < 500 \mu\text{m}$), formados por falhas de empacotamento entre as partículas e decomposição dos aditivos orgânicos, hidróxidos e carbonados ^(15,17); e ii) macroporos ($D_p \geq 500 \mu\text{m}$), formados pelos espaços entre eles. Existem diferenças significativas de tamanho médio e fração de poros e na função de cada família em cada aplicação possível dessas estruturas. Assim, diferentes técnicas devem ser empregadas para caracterizar cada tipo de porosidade. Cinco amostras foram testadas em cada um dos seguintes testes.

Inicialmente, para medir a porosidade aparente dentro dos filamentos (porosidade intrafibra, IntraP), as amostras foram caracterizadas pelo método de Arquimedes, usando etanol como fluido de imersão. Para garantir que apenas os poros no interior da parte sólida foram considerados nesse teste, o excesso de etano entre as fibras foi removido cuidadosamente com um fraco jato de ar comprimido antes de cada pesagem. Para calcular a porosidade total da estrutura (PT) e a macroporosidade entre as fibras (InterP), amostras de cada composição foram pesadas (M_s , g) e seu volume externo medido (V_T , cm^3). As amostras então foram moídas ($D_{\text{Particle}} < 212 \mu\text{m}$) e sua densidade sólida foi medida (ρ_s , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, picnometria de hélio, Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments). PT e InterP foram calculadas por meio das expressões A e B:

$$PT (\%) = 100\% \times (V_T - (M_s/\rho_s))/V_T \quad (\text{A})$$

$$\text{InterP} (\%) = PT - \text{IntraP} \quad (\text{B})$$

A retração volumétrica (RV, %) das amostras foi calculada por meio de:

$$RV (\%) = 100\% \times (V_{\text{Inicial}} - V_{\text{Final}}) / V_{\text{Inicial}} \quad (\text{C})$$

Onde V_{Inicial} e V_{Final} são os volumes externos das amostras antes e após o tratamento térmico, respectivamente.

Para as medidas de área superficial específica (ASE, método BET, Nova 1200e, Quantachrome Instruments, ASTM C1069-09), amostras cilíndricas ($8 \times 8 \text{ mm}$) foram extraídas das amostras principais utilizando-se uma serra-copo e degasadas por 2 h a 200°C antes de cada medida. Nitrogênio de alta pureza (99,999 %) foi utilizado como gás de adsorção. A resistência mecânica foi medida por compressão uniaxial (RC, ASTM C496-90 standard), em equipamento MTS 810 TestStar II, com taxa de aplicação de carga de $2 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$. Sete amostras foram testadas em cada composição. As

microestruturas das amostras fraturas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL30 FEG. EHT = 7.00 kV).

As amostras verdes apresentaram níveis similares de IntraP, PT (Figura 6a) e InterP (Figura 6b). Esses resultados indicam que estruturas similares foram produzidas após a consolidação, já os mesmos métodos de processamento e fração volumétrica de sólidos foram empregados em todas as composições (Figuras 7a, 7b e 7c). Assim, as variações na porosidade observadas após tratamento térmico podem ser associadas a mudanças ocorridas à decomposição do HA e quitosana e sinterização.

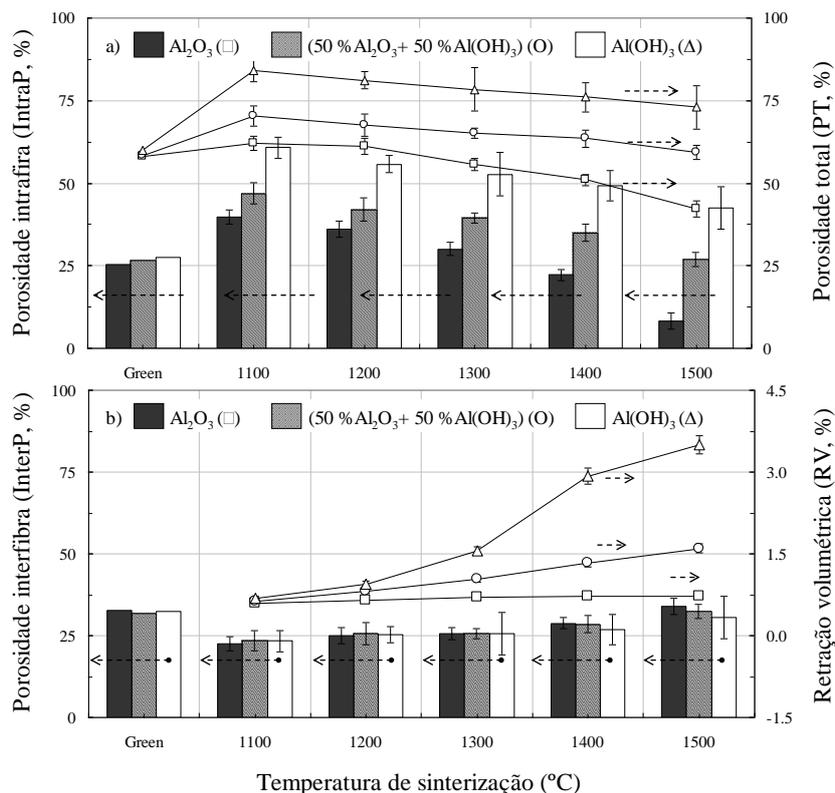


Figure 6: a) Porosidade intrafibras (IntraP) e total (PT) e b) interfibras (InterP) e retração volumétrica (RV) dos macroelementos sinterizados em diferentes temperaturas.

Investigações prévias em sistemas baseados em AC e Ha demonstraram que a decomposição do HA ocorre em etapas, com uma série de transformações de fases (21,30,32). Essa seqüência de transformações de fase tem duas importantes implicações.

1) Inicialmente, a decomposição do HA é seguida por uma retração volumétrica considerável das partículas devido ao aumento de sua densidade (de 2,4 g.cm⁻³ para 4 g.cm⁻³, acima de 700°C). Se essas partículas de HA forem previamente inseridas em uma matriz rígida de AC, essa retração pode atuar como agente porogênico (Figura 7d, 7e e 7f). 2) O HA (na forma gibbsítica) tem estrutura cristalina hexagonal típica de um hidróxido metálico onde ligações de hidrogênio levam à formação de camadas de grupos hidroxil, com íons alumínio ocupando dois terços dos interstícios octaedrais

entre duas camadas adjacentes ⁽³¹⁾. Ao se aquecer o material acima de 220°C, a intensa desidroxilação faz as camadas colapsarem, gerando compostos de transição metaestáveis (como aluminas gama e teta), trincas e mesoporosidade na superfície das partículas recém decompostas ⁽³⁰⁾. A combinação desses dois efeitos explica porque as duas composições contendo HA apresentaram os maiores valores de IntraP (Figura 6a) e ASE (Figura 8a), após sinterização em uma mesma temperatura. Aumentando a temperatura de sinterização acima de 1100°C, observam-se os primeiros sinais de sinterização e de desaparecimento das aluminas de transição e mesoporos, à medida que fases mais estáveis se formam ^(19,20,23).

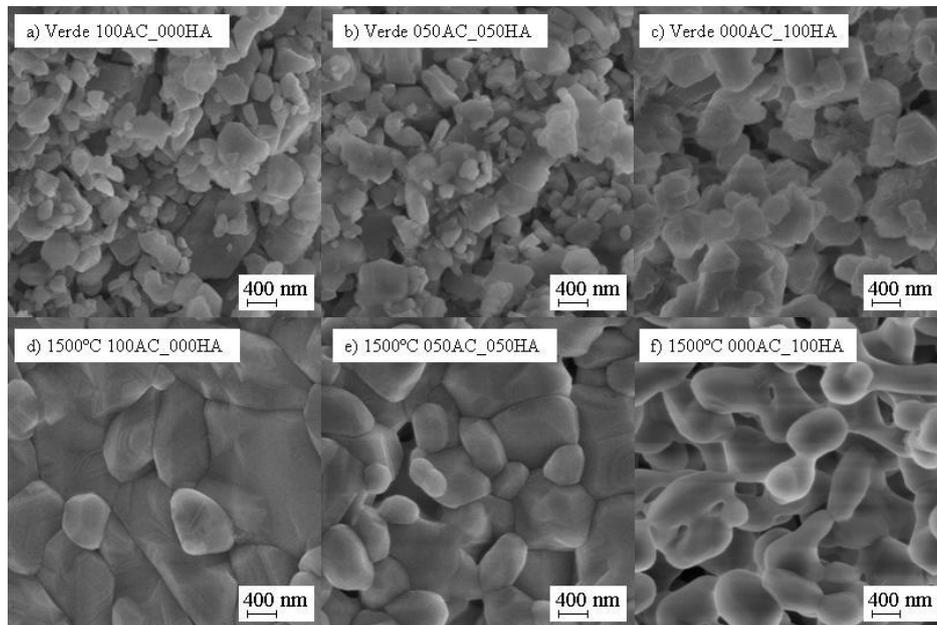


Figura 7: Secção transversal das fibras a verde (a, b, c) e sinterizadas a 1500°C (d, e, f).

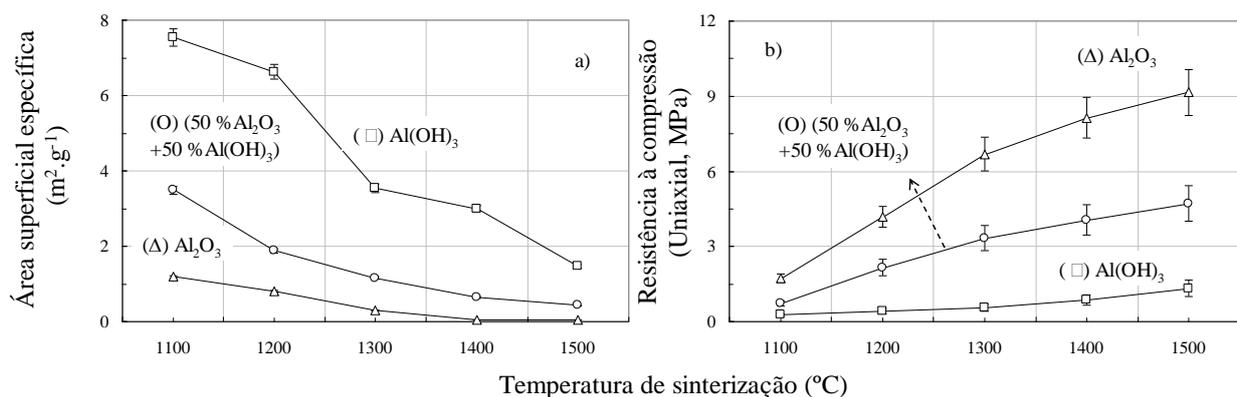


Figura 8: a) Área superficial específica e b) resistência mecânica dos macroelementos sinterizados em diferentes temperaturas.

A densificação das fibras (redução da IntraP, Figura 6a) causa dois efeitos: 1) Aumentando-se a temperatura de sinterização, observa-se a redução da PT (Figura 6a) e aumento a RV (Figura 6b). 2) Verificou-se também um pequeno aumento da

contribuição da InterP na PT (Figura 6b). Assim, aumentando-se a temperatura de sinterização, as fibras se tornam mais densas e finas, gerando maiores volumes de espaço entre elas. É importante notar ainda que o teor de HA pouco afetou os níveis de InterP, provavelmente porque esse parâmetro é mais afetado pela geometria externa das fibras. A temperatura de sinterização e teor de HA afetaram consideravelmente a resistência à compressão das amostras (Figura 8b). As amostras 100AC-000AH e 050AC-050AH apresentaram resistência suficiente para serem cortadas e manipuladas, com níveis semelhantes a de outras estruturas porosas na literatura (considerando-se níveis semelhantes de densidade aparente ⁽⁴⁾). Por outro lado, a amostra 000AC-100AH se mostrou bastante frágil devidos aos elevados níveis de IntraP (Figura 7f).

CONCLUSÕES

Macroestruturas filamentosas com porosidade hierarquizada em diferentes níveis foram produzidas a partir de fibras AC/HA-quitosana. AC, HA e quitosana foram simultaneamente dispersados em solução aquosa de ácido acético (0,1 M) devido à compatibilidade elétrica das cargas e similaridade química entre as partículas sólidas (mesmos níveis de potencial Zeta em toda faixa de pH avaliada). Durante a extrusão dessas suspensões em um banho de NaOH, a rápida variação de pH fez com que as moléculas de quitosana se precipitassem nas superfícies das partículas de AC e HA, restringindo seu movimento. As fibras contínuas produzidas por esse processo foram compactadas em macroelementos (cilindros de 40 × 40 mm) e sinterizadas. Diferentes níveis de porosidade intrafibra (IntraP) e interfibras (InterP), área superficial específica (ASE), resistência à compressão (RC) e retração volumétrica (RV) foram produzidos, variando-se a temperatura máxima de tratamento térmico e a razão AC/HA. Amostras 100 %massa AC e queimadas em temperaturas mais elevadas apresentaram menor porosidade e ASE e maior RC, sem RV significativa. Por outro lado, a adição de HA reduziu a RC e aumentou a porosidade, ASE e RV. Após a desidroxilação do HA, a remoção de água-livre e aumento da densidade das partículas permitiu a formação de grande volume de poros e aluminas de transição, com alta ASE e reatividade. Conseqüentemente, estabeleceu-se um balanço entre as forças motrizes para geração de poros, densificação e retração volumétrica que pode ser alterado pela temperatura de sinterização e composição. Essas propriedades ajustáveis indicam que esse sistema possui grande potencial tecnológico para aplicações em suportes para

crescimento de tecidos biológicos, elementos filtrantes, suporte catalítico e isolamento térmico.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FAPESP (2010/19274-5) e Almatís (Brasil e Alemanha).

REFERÊNCIAS

1. R. Lakes, *Nature* 361 (11) (1993) 511-515.
2. P. Colombo, S. Costacurta, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 5425-5455.
3. F. Schüth, K. Sing, Definitions, Terminology and Classification of Pore Structures, in *Handbook of Porous Solids – Vol. I*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2002). Editors: F. Schüth, K. Sing, J. Weitkamp.
4. A.R. Studart, L.J. Gauckler, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (6) (2006) 1771-1789.
5. L.C. Palmer, E.D. Spörke, S.I. Stupp, *Chem. Rev.* 108 (2008) 4754-4783.
6. N. Travitzky, P. Greil, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (11) (2008) 3477-3492.
7. A. Herzog, U. Vogt, T. Graule, *Journal of the American Ceramic Society* 87 (5) (2004) 784-793.
8. C. Tallón, M.I. Nieto, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 1520-1529.
9. A.A. Eljaouhari, K. Heckmann, W. Kunz, *Langmuir* 22 (26) (2006) 11353-11359.
10. F. Tang, Y. Sakka, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (12) (2003) 2050-2054.
11. J. Moon, J.E. Grau, *Journal of the American Ceramic Society* 85 (4) (2002) 755-762.
12. H. Seitz, W. Rieder, *Journal of Biomedical Materials Research*. 74 (2) (2005) 782-788.
13. F.C.G. de Sousa, J.R.G. Evan, *Advances in Applied Ceramics* 104 (1) (2005) 30-34
14. S. Alkoy, H. Yanik, B. Yapar, *Ceramics International* 33 (2007) 389-394.
15. J. Brandi, M. Ferreira, R. Salomão, *Ceramics International* 37 (4) (2011) 1231-1235.
16. S. Mohanty, S. Dhara, *Journal of the American Ceramic Society* 95 (4) (2012) 1234-1240.
17. R. Salomão, J. Brandi, Accepted for publication in *Ceramics International* (2013).
18. Z.Y. Deng, M. Ando, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (3) (2001) 485-491.
19. Y. Deng, M. Ando, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (11) (2001) 2638-2644.
20. R. Salomão, M.O.C. Villa Boas, V.C. Pandolfelli, *Ceramics International* 37 (2011) 1393-1399.
21. I.N. Bhattacharya, S. Paul, P.K. Mitra, *Scandinavian Journal of Metallurgy* 33 (2004) 211-219.
22. J.M.R. Mercury, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (12) (2006) 3728-3733.
23. W.J. Tseng, P.S. Wu, *Ceramics International* 38 (2012) 4461-4465.
24. S.B. Johnson, G.V. Franks, *Journal of the American Ceramic Society* 85 (7) (2002) 1699-1705.
25. M. Bengisu, E. Yilmaz, *Ceramics International* 28 (2002) 431-438.
26. M.R. Gandhi, *International Journal of Biological Macromolecules* 47 (2010) 146-154.
27. X. Wang, B. Zhang, X. Liu, J.Y.S. Lin, *Advanced Materials* 18 (2006) 3261-3265.
28. C. Qin, H. Li, Q. Xiao, Y. Liu, J. Zhu, Y. Du, *Carbohydrate Polymers* 63 (2006) 367-374.
29. F.A. López, F.J. Alguacil, A. López-Delgado, *J. Therm. Anal. Calorim.* 91 (2008) 633-639.
30. T. Kogure, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (3) (1999) 716-720.
31. B.K. Gan, I.C. Madsen, J.G. Hockridge, *Journal of Applied Crystallography* 42 (2009) 697-705.
32. I. Levin, D. Brandon, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (8) (1998) 1995-2012.

MACROSTRUCTURES WITH HIERARCHICAL POROSITY PRODUCED FROM ALUMINA-ALUMINUM HYDROXIDE-CHITOSAN WET-SPUN FIBERS

ABSTRACT

This paper reports on the development of macrostructures with hierarchical porosity produced from Al_2O_3 - $Al(OH)_3$ -chitosan wet-spun fibers. Aqueous suspensions (13 vol.% of solids, 1.3 vol.% of chitosan, 0.1 M acetic acid, pH ~ 4) containing different Al_2O_3 - $Al(OH)_3$ ratios were extruded through a 300 μ m diameter syringe needle into a 2 M NaOH coagulation bath. After washing and drying, these continuous fibers were controllably chopped into 5 mm long staples and shaped under vacuum into 40 \times 40 mm cylindrical macroelements, using 2 wt.% chitosan solution as binder. By varying the Al_2O_3 - $Al(OH)_3$ content (100-0, 50-50 and 0-100 vol.%) and sintering temperature (1100-1500°C), structures with different levels of porosity (up to 84%), specific surface area (up to 7 m².g⁻¹) and mechanical strength (up to 9 MPa in uniaxial compression) were obtained. The ratio between the porosity inside the solid part of the structure and the interfilament space was also affected by these parameters and is adjustable according to the numerous potential applications of this system.

Key-words: Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, chitosan, hierarchical structure, gelcasting, porous, fibers, spinning.