DOUGLAS DA SILVA FABRICIO DOS SANTOS

Cerâmicas Porosas a Base de Zircônia na Forma de Filmes Suportados Preparados a Partir de Emulsões

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Celso Valentim Santilli
Co-orientadora: Marinalva Aparecida Alves Rosa

Araraquara
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Douglas da Silva Fabricio dos
S237c Cerâmicas porosas a base de zircônia na forma de filmes suportados preparados a partir de emulsões / Douglas da Silva Fabricio dos Santos. – Araraquara : [s.n], 2015
90 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Celso Valentim Santilli
Coorientador: Marinalva Aparecida Alves Rosa

1. Filmes finos. 2. Cerâmica. 3. Porosidade. 4. Óxido de zircônia. 5. Processo sol-gel. I. Título

Elaboração: Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DOUGLAS DA SILVA FABRICIO DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 23 de fevereiro de 2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Celso Valentim Santilli - (Orientador)
Instituto de Química /UNESP/ Araraquara - SP

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques
Instituto de Química /UNESP/ Araraquara - SP

Dr. Léo Bedore dos Santos
Centro Rhodia de Pesquisas e Tecnologia /RHODIA/ Paulínia – SP

DADOS PESSOAIS

Nome: Douglas da Silva Fabricio dos Santos
Nascimento: 22/07/1988
Nacionalidade: Brasileira
Naturalidade: São Carlos - SP
Estado Civil: Solteiro
Filiação: Paulo Aparecido Fabricio dos Santos e Sirlei Gomes da Silva dos Santos
Endereço: Rua Doutor João de Oliveira, 399, Vila Carmem, São Carlos-SP
E-mail: douglas_santos_18@yahoo.com.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- Ensino Fundamental
E. M. E. B. Carmine Botta, São Carlos-SP

- Ensino Médio
Colégio Objetivo, São Carlos-SP

- Ensino Superior
Graduado no curso de Licenciatura em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Campus de Araraquara -SP.

ESTÁGIOS E BOLSAS AUXÍLIO

- CCA (Centro de Ciências de Araraquara)
Estagio nas atividades do CCA atuando no auxílio a usuários da biblioteca, manutenção da experimentoteca e nos Projetos: Plantão de Dúvidas e Ciência Viva.

- Estágio de Iniciação Científica

Projeto intitulado **"Cerâmicas mesoporosas e híbridos orgânico-inorgânico multifuncionais preparados pelo processo sol-gel"** sob orientação do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli e co-orientação da Dra. Marinalva Aparecida Alves Rosa no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química, UNESP/Araraquara, no período de 2008 a 2011.

- PROEX/UNESP

Bolsa de Extensão Universitária, 2007.

- PIBIC/CNPq/UNESP

Bolsa de Iniciação Científica, 2008 a 2011.

- CAPES

Bolsa de Mestrado, no período de 2012 a 2014.

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS

1. SANTOS, D. S. F.; ROSA, M. A. A.; SANTILLI, C. V. Efeito da quantidade de fase oleosa na microestrutura de filmes de zircônia preparados a partir de emulsões. In: **XX Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2008, São José dos Campos-SP.

2. SANTOS, D. S. F.; ROSA, M. A. A.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Efeito da quantidade de fase oleosa em filmes suportados de espumas de zircônia preparados pelo processo sol-emulsão-gel. In: **17° Encontro da SBQ-Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti**, 2009, Araraquara-SP.

3. SANTOS, D. S. F.; ROSA, M. A. A.; SANTILLI, C. V. Microestrutura de filmes porosos de zircônia preparados pelo processo sol-emulsão-gel. In: **XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2009, São José do Rio Preto-SP.

4. SANTOS, D. S. F.; ROSA, M. A. A.; SANTILLI, C. V. Microestrutura de filmes porosos de zircônia preparados pelo processo sol-gel. In: **XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2010, Araraquara-SP.

5. SANTOS, D. S. F.; JODAS, L. S.; LOPES, L. J.; ZANON, D. A. V. Determinação do teor de álcool na gasolina: experimento realizado com alunos de Ensino Médio. In: **IX Evento de Educação em Química**, 2011, Araraquara-SP.

6. SANTOS, D. S. F.; ROSA, M. A. A.; SANTILLI, C. V. Efeito da quantidade de tensoativo na microestrutura de filmes porosos de zircônia preparados pelo processo sol-gel. In: **XXIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2011, Araraquara-SP.

7. SANTOS, D. S. F.; ROSA, M. A. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Filmes porosos de zircônia sulfatada preparados pelo processo sol-gel. In: **X Encontro Regional de Catálise**, 2012, Araraquara-SP.

8. SANTOS, D. S. F.; ROSA, M. A. A.; SANTILLI, C. V. Influence of oil phase in foams of zircônia prepared by sol-emulsion-gel. In: **XI Encontro da SBPMat**, 2012, Florianópolis-SC.

9. SANTOS, D. S. F.; ROSA, M. A. A.; SANTILLI, C.V. Influence of amount of surfactante in microestructure of ceramic foams of zirconia prepared by sol-gel method. In: **XVII International Sol-Gel Conference**, 2013, Madrid.

10. SANTOS, D. S. F.; ROSA, M. A. A.; SANTILLI, C. V. Influence of amount of surfactante in microestructure of ceramic foams of zirconia. In: **XII Encontro da SBPMat**, 2013, Campos do Jordão-SP.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS, EVENTOS, SEMINÁRIOS E WORKSHOPS

V Evento de Educação em Química (V EVEQ), 2007, Araraquara.
XXXVII Semana da Química, 2007, Araraquara-SP.

I Seminário de Extensão Universitária de Química da UNESP, 2007, Araraquara-SP.

V Exposição de Profissões e Universidades, 2008, Araraquara-SP.

VI Evento de Educação em Química (VI EVEQ), 2008, Araraquara-SP.

XXXVIII Semana da Química, 2008, Araraquara-SP.

XX Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2008, São José dos Campos-SP.

XII Feira de Profissões da UNESP, 2009, Araraquara-SP.

VII Evento de Educação em Química (VII EVEQ), 2009, Araraquara-SP.

XXXIX Semana da Química, 2009, Araraquara-SP.

17º Encontro da SBQ-Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2009, Araraquara-SP.

XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009, São José do Rio Preto-SP.

XV Encontro Nacional de Ensino de Química (XV ENEQ), 2010, Brasília-DF.

VIII Evento de Educação em Química (VII EVEQ), 2010, Araraquara-SP.

XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010, Araraquara-SP.

IX Evento de Educação em Química (IX EVEQ), 2011, Araraquara-SP.

XXIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2011, Araraquara-SP.

XVI Encontro Nacional de Ensino de Química / X Encontro de Educação Química da Bahia, 2012, Salvador-BA.

X Evento de Educação em Química (X EVEQ), 2012, Araraquara-SP.

XI Encontro da SBPMat, 2012, Florianópolis-SC.

XI Evento de Educação em Química (XI EVEQ), 2013, Araraquara-SP.

XVII International Sol-Gel Conference, 2013, Madrid.

XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão-SP.

Simpósio em Comemoração ao Ano Internacional da Cristalografia, 2014, Araraquara-SP.

CURSOS E OFICINAS

Experimentação no Ensino de Química. Carga horária de 4 horas, durante o V Evento de Educação em Química, 2007. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Ciência, Tecnologia e Sociedade no ensino de Química. Carga horária de 6 horas, durante o V Evento de Educação em Química, 2007. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Cosmetologia. Carga horária de 16 horas, durante a XXXVII Semana da Química, 2007. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Cinema e contextualização no Ensino de Química. Carga horária de 4 horas, durante o VI Evento de Educação em Química, 2008. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Mídias audiovisuais na sala de aula de Química. Carga horária de 6 horas, durante o VI Evento de Educação em Química, 2008. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Química e Investigação Criminalística. Carga horária de 32 horas, durante a XXXVIII Semana da Química, 2008. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Avaliação do Livro Didático de Química/Ciências. Carga horária de 2 horas, durante o VII Evento de Educação em Química, 2009. IQ/UNESP Araraquara-SP.

História em Quadrinhos promovendo a inclusão digital no ensino de Ciências/Química. Carga horária de 4 horas, durante o VII Evento de Educação em Química, 2009. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Química e Tecnologia de Bebidas: processo de produção e qualidade. Carga horária de 20 horas, durante o XXXIX Semana da Química, 2009. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Comunicação Oral e Escrita. Carga horária de 1 hora, durante o Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009. São José do Rio Preto - SP.

Metalurgia, Química e Sociedade: Obtenção e Utilização dos Metais. Carga horária de 4 horas, durante o XV Encontro Nacional de Ensino de Química, 2010. Brasília-DF.

Workshop SR & MS Synchrotron Radiation & Materials Science. Carga horária de 16 horas, 2010. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Desenvolvimento e aplicações de animações como recurso didático para o Ensino de Química. Carga horária de 4 horas, durante o IX Evento de Educação em Química, 2011. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Contém Química: pensar, fazer e aprender com experimentos. Carga horária de 4 horas, durante IX Evento de Educação em Química, 2011. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Adaptação de recursos didáticos para o ensino de Química a alunos deficientes visuais. Carga horária de 4 horas, durante o XVI Encontro Nacional de Ensino de Química / X Encontro de Educação Química da Bahia, 2012. Salvador-BA.

Ilhas interdisciplinares de racionalidade no processo de alfabetização científica. Carga horária de 4 horas, durante o X Evento de Educação em Química, 2012. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Tradutores e intérpretes de Língua Brasileira de Sinais: formação e atuação nos espaços educacionais inclusivos. Carga horária de 4 horas, durante o XI Evento de Educação em Química, 2013. IQ/UNESP Araraquara-SP.

Ensino dos conceitos relacionados à astronomia para alunos ouvintes e surdos no ensino fundamental. Carga horária de 4 horas, durante o XI Evento de Educação em Química, 2013. IQ/UNESP Araraquara-SP.

COMISSÃO ORGANIZADORA

VII Evento de Educação em Química (VII EVEQ), 2009, Araraquara-SP.

VIII Evento de Educação em Química (VIII EVEQ), 2010, Araraquara-SP.

“Quando tudo esta perdido, sempre existe um caminho. Quando tudo esta perdido, sempre existe uma luz.”

Renato Russo

Dedico este trabalho as pessoas sem as quais eu não seria nada na vida. As pessoas que sempre acreditaram, torceram, rezaram, lutaram e nunca duvidaram do meu potencial. Essa dissertação é pra vocês Pai (Paulo), Mãe (Sirlei) e Thata (minha irmã). Sem vocês ao meu lado não conseguiria chegar até aqui. Obrigado por tudo.

Em especial, também dedico este trabalho a minha "mamãe" do laboratório. Ela que sempre esteve do meu lado dando força, me ajudando, corrigindo meus trabalhos, me orientando, e passando alguns nervosos com as minhas peripécias. Muito obrigado por tudo Nalva.

AGRADECIMENTOS

Á Deus por sempre me iluminar.

Aos meus pais, Paulo e Sirlei, e a minha irmã Thais, por tudo que somente a família é capaz de proporcionar.

Á minha co-orientadora Marinalva, minha mamãe do laboratório.

Ao professor Celso Santilli pela oportunidade e orientação; à professora Sandra Pulcinelli e ao professor Peter Hammer pela disposição em ajudar.

Á minha banca de defesa do mestrado, professores Léo e Rodrigo.

Ao pessoal do grupo de físico-química de materiais (GFQM) por todo apoio, compreensão e amizade: mamãe Nalva, o ponto fora da reta Matão, o cereja Jojó, os amores: Aline, Bibi e Mayte, a dupla que mais sofre na salinha: Ana e Samarah, o sujeira Gustavo, o senhor queijo Rodrigo, o detentor da p.o. Ricardo, a que perdeu a moral por minha culpa Danubia, o robertão Wellington, o padrinho Bruno, o corredor Rodolpho, a namorada do pó Fernanda, o lutador Leandro, Lau, Jorge, Yani, Ariane, Ranielle, Marlon e Marina.

Aos meus amigos de todas as horas: Matão, Pedrinho, Gilmar, Neura, Tiago, Samira, Jovetta, Lívia, Dandan, Caio e Polly. Em especial, ao meu amigo Matão, que sempre “pegou no meu pé” pra me dedicar e estudar mais, tratar dados, ler artigos, e não desistir. Aos amigos que estão sempre nos apoiando: Pó, Fabião, Karkaça, Zang, Fanta, Pablo, Elton, João, Oreia, Spider, Léo, Barbie, Andorinha, Aninha, Molejo, Mano, e Bocão.

As minhas tias Maria e Solange, que cuidaram de mim como se fosse um filho.

A Patty que sempre me apoiou e sempre esteve disposta a me ajudar nos momentos mais difíceis. A Cidóca por todos os incentivos.

A todos meus parentes, avôs e avós, tios e tias, primos e primas que são muitos e nunca deixaram de acreditar em mim.

Ao “SPR.Com”, “Só a Nata” e a “Nossa Veio” por todos os eventos e diversões.

A todos os meus amigos e colegas que fizeram parte da minha caminhada tanto pessoal, como profissional.

A todos os funcionários do Instituto de Química.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 24

1. Introdução 25

1.1. Materiais Porosos *..... 25*

1.2. Filmes porosos a base de zircônia *..... 26*

1.3. O processo sol-gel na obtenção de filmes *..... 27*

1.3.1. Deposição de filmes por dip-coating 29

1.4. Espumas cerâmicas *..... 29*

1.4.1. Método da Réplica 30

1.4.2. Moldes de Sacrifício 31

1.4.3. Formação Direta de Espuma 31

1.5. Emulsões *..... 33*

1.5.1. . Emulsões como moldes para espumas cerâmicas 35

1.6. Tensoativos *..... 37*

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS 41

2. Objetivos 42

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, MATERIAIS E MÉTODOS 43

3. Procedimento Experimental 44

3.1. Suspensão coloidal de zircônia *..... 44*

3.2. Emulsificação *..... 44*

3.3. Preparação do substrato *..... 45*

3.4. Deposição da emulsão *..... 46*

3.5. Envelhecimento e Secagem dos filmes depositados *.... 46*

3.6. Caracterização *..... 47*

3.6.1. Avaliação dos substratos e da superfície dos filmes 47

3.6.2. Caracterização da estrutura porosa dos filmes 47

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES - *AVALIAÇÃO DOS SUBSTRATOS* 49

4. Substratos 50

4.1. Deposição dos filmes porosos em diferentes substratos *50*

4.1.1. Molhabilidade dos substratos pela suspensão e emulsão 52

4.2. Conclusões parciais da deposição da emulsão com razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} nos diferentes substratos *..... 55*

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES - *FILMES PREPARADOS A PARTIR DAS SUSPENSÕES* 56

5. Suspensões 57

5.1. Análise dos filmes preparados a partir das suspensões com diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} *..... 57*

5.2. Conclusões parciais dos filmes preparados a partir das suspensões *..... 65*

CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÕES - *FILMES PREPARADOS A PARTIR DAS EMULSÕES* 66

6. Emulsões 67

6.1. Filmes preparados a partir das emulsões com as suspensões contendo diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} *..... 67*

6.2. Conclusões parciais *..... 75*

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES GERAIS 77

7. Conclusões Finais 78

CAPÍTULO 8 - PERSPECTIVAS 80

8. PERSPECTIVAS 81

CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS 82

9. Referências 83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo proposto por Arata [20] para a formação de sítios ácidos de BrØnsted e Lewis na superfície da zircônia sulfatada [21]. 26

Figura 2: Etapas da deposição pelo processo *dip-coating*: imersão (a), emersão (b), deposição e drenagem (c), drenagem (d) e evaporação (e) [60]. 29

Figura 3: Esquema do método da réplica para a preparação de cerâmicas porosas [64]..... 31

Figura 4: Esquema do utilizo de moldes de sacrifício para a preparação de espumas cerâmicas [64]..... 31

Figura 5: Esquema do processo de formação direta de espumas cerâmicas [64]. 32

Figura 6: Esquema da preparação de cerâmicas macro-mesoporosas de alumina empregando moldes de emulsão [72]. 36

Figura 7: Micrografias das gotas da emulsão (a) que gerou a espuma cerâmica de alumina (b) [72]. 37

Figura 8: Esquema da ação do efeito Gibbs e Marangoni [80]. 39

Figura 9: Esquema do método de emulsificação [84]. 45

Figura 10: Substratos utilizados na deposição dos filmes: cobre (a), aço carbono (b), alumínio (c), PET (d) e vidro boro silicato (e). 45

Figura 11: Método de deposição por dip-coating. 46

Figura 12: Método de envelhecimento e secagem dos filmes. 46

Figura 13: Fotografia do filme depositado em aço carbono a partir emulsão... 50

Figura 14: Fotografia do filme depositado em cobre a partir emulsão. 51

Figura 15: Fotografia do filme depositado em Alumínio a partir emulsão. 51

Figura 16: Fotografia do filme depositado em PET a partir emulsão..... 51

Figura 17: Fotografia do filme depositado em vidro a partir emulsão..... 52

Figura 18: Representação das energias interfaciais e ângulo de contato [86]. 52

Figura 19: Ângulos de contatos das emulsões e suspensões, nos substratos de alumínio (A) e vidro (B). 54

Figura 20: Imagens das gotas das amostras de razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} 15:1 sobre o substrato de alumínio. Emulsão (A) e suspensão (B). 55

Figura 21: Espectros vibracionais na região do Infravermelho das suspensões com diferentes proporções de Zr^{4+}:SO_4^{2-} e a amostra referência Zr-ref..... 58

Figura 22: Frequências vibracionais na região do infravermelho de diferentes espécies de sulfato..... 58

Figura 23: Difratogramas de raios X das suspensões preparadas com diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} e Zr-ref. 59

Figura 24: Análise termogravimétrica filmes preparados a partir das suspensões de diferentes proporções de Zr^{4+}:SO_4^{2-} e a amostra referência Zr-ref. 60

Figura 25: Distribuição cumulativa e diferencial do tamanho de poros dos filmes preparados com diferentes a razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 50:1, 20:1, 15:1 e 10:1, e a amostra referência Zr-ref..... 62

Figura 26: Micrografias dos filmes secos preparados com suspensões: Zr-ref (a e b), e razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 50:1 (c e d), 20:1 (e e f), 15:1 (g e h) e 10:1 (i e j). Antes da secagem estufa no lado esquerdo, e suspensões após a secagem em estufa a 60^{o}C no lado direito. 64

Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes preparados a partir das suspensões de Zr-ref (a e b) e razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 50:1 (c e d) e 15:1 (e e f). 65

Figura 28: Espectros vibracionais na região do Infravermelho das emulsões preparadas com suspensões de diferentes proporções de Zr^{4+}:SO_4^{2-}, e a Zr-ref. 68

Figura 29: Espectros vibracionais na região do Infravermelho do tensoativo IGEPAL, do óleo decahidronaftaleno (DHN), do oxicloreto de zircônia e da emulsão na razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 15:1. 68

Figura 30: Difratogramas de raios X das emulsões preparadas com suspensões de diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} e Zr-ref. 69

Figura 31: Análise termogravimétrica dos filmes emulsionados com suspensões de diferentes proporções de Zr^{4+}:SO_4^{2-} e a amostra referência Zr-ref..... 70

Figura 32: Distribuição cumulativa e diferencial do tamanho de poros dos filmes preparados com 60% de DHN, variando a razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 50:1, 20:1, 15:1 e 10:1, e a amostra referência Zr-ref. 71

Figura 33: Micrografias dos filmes preparados a partir de emulsões: Zr-ref (a e b), e razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 50:1 (c e d), 20:1 (e e f), 15:1 (g e h) e 10:1 (i e j). Lado esquerdo: antes da secagem; lado direito: suspensões após secagem a 60°C. 73

Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes preparados com as emulsões contendo a suspensão de Zr-ref (a e b) e Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 50:1 (c e d) e 15:1 (e e f). 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de ângulo de contato com os substratos de alumínio e vidro em função da razão Zr^{4+}:SO_4^{2} das suspensões e emulsões. 54

Tabela 2: Propriedades da textura porosa dos filmes secos preparados a partir de suspensões em função da razão Zr:SO_4 nos sóis. 62

Tabela 3: Propriedades da textura porosa dos filmes preparados a partir de emulsões. 72

GLOSSÁRIO

DHN - Óleo Decahidronaftaleno.

IGEPAL - Tensoativo Nonilfenoletoxilado (IGEPAL®850*Aldric,* 99,0%).

$ZrOCl_2.8H_2O$ - Oxicloreto de Zircônio Octahidratado.

PET - Polietileno Tereftalato.

ZrO_2 - Óxido de Zircônia.

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

DRX - Difração de Raios X.

IV - Infravermelho.

TG - Análise Termogravimétrica.

DTG - Derivada da Análise Termogravimétrica.

θ - teta.

Resumo

Filmes porosos suportados a base de zircônia sulfatada foram produzidos neste estudo utilizando moldes de emulsão associados ao processo sol-gel que permite a realização da síntese a uma baixa temperatura, apresenta precisão composicional, capacidade de controle microestrutural e homogeneidade química. Os filmes foram preparados a partir de suspensões aquosas de sulfato básico de zircônio contendo diferentes razões molares Zr^{4+}:SO_4^{2-}. As emulsões destas diferentes suspensões empregadas na obtenção dos filmes porosos continham 60% em massa de fase apolar (óleo decahidronaftaleno - DHN) e 3% de tensoativo nonilfenoletoxilado (IGEPAL®850). Os filmes foram depositados pelo método de dip-coating e secos a 60ºC. Previamente foi avaliada a formação dos filmes preparados a partir de uma emulsão de razão molar Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 15:1 em diferentes substratos como aço carbono, cobre, alumínio, PET (polietileno tereftalato) e vidro. Os substratos de carbono e cobre sofreram oxidação devido ao caráter ácido da suspensão coloidal, enquanto que o alumínio, o PET e o vidro apresentaram boa aderência visualmente e formação homogênea dos filmes. Os filmes depositados em substratos de vidro com as suspensões aquosas e também com suas respectivas emulsões apresentaram bandas na região do infravermelho correspondentes à presença de sulfatos livres e mono e bidentados na zircônia, que possuem temperatura de decomposição em torno de 500ºC de acordo com a termogravimetria. O emprego de emulsões favorece a formação da estrutura porosa no filme cerâmico e com o aumento da quantidade de sulfato há aumento no volume de poros (até 2,4 cm^3g^{-1}) e porosidade (até 83,7%) e na densidade real do sólido (de 2,17 para a referência até 2,75 g cm^{-3} com mais sulfato). O tamanho dos macroporos fica em torno de 60 μm para todas as amostras e há indícios de mesoporos com 5nm. Há formação de estruturas tipo agulhas na superfície dos filmes que apresentam-se mais homogêneas para os filmes preparados a partir de emulsões. Desta maneira foram obtidos filmes cerâmicos com características promissoras na obtenção filmes para isolamento térmico de superfícies.

Palavras-chave: filmes, cerâmica, zircônia, porosidade, isolante térmico.

ABSTRACT

Porous films of sulfated zirconia were produced by emulsion templates associated to the sol-gel process that allows the synthesis at low temperature, compositional accuracy, microstructural control and chemical homogeneity capabilities. The films were prepared from aqueous suspensions of basic sulfate zirconium with different molar ratios Zr^{4+}: SO_4^{2-}. The emulsion from this different suspensions was used to obtain the porous films had 60% in mass of non-polar phase (decahydronaphtalen – DHN) and 3% of nonilphenol etoxylate surfactant (IGEPAL®850). The films were deposited by dip-coating method and dryed at 60ºC. Previously was evaluated the films formation prepared from a emulsion of molar ratio Zr^{4+}: SO_4^{2-} of 15: 1 on different substrates such as carbon steel, copper, aluminum, PET (polyethylene terephthalate) and glass. Carbon and copper substrates suffered oxidation due to the acid character of the colloidal suspension, while aluminum, PET and glass had good adherence visually and homogeneity in the films formation. The films deposited in glass substrates from the aqueous suspensions and the respectivy emulsions showed bands in infrared region corresponding to the presence of free and mono-bidentate sulfates in the zirconia, which have decomposition temperature around 500ºC according the thermogravimetry. The use of emulsion favors the formation of the porous structure in the ceramic film and increasing the sulfate amount occurs the increase of pores volume (until 2,4 cm^3g^{-1}) and porosity (until 83,7%) and in the solid real density (from 2,17 to the reference until 2,75 g cm^{-3} in high sulfate quantity). The macroporous size was around 60 μm for all the samples and there is evidence of mesoporous with 5 nm. Structures like needles were formed in the films surface, which are more homogeneous in the films prepared by emulsions. Thus, zirconia ceramic films were obtained with promising features for obtaining porous films for thermal insulator of surfaces.

Keywords: films, ceramic, zirconia, porosity, thermal insulator.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1. Introdução

1.1. Materiais Porosos

O desenvolvimento de técnicas de fabricação de filmes porosos é um dos grandes desafios tecnológicos atuais. A produção desses materiais com distribuição de tamanho de poros e conectividade controlados é de interesse em um vasto campo de aplicações, como em sensores, células de combustível, microbaterias, reparos de cavidades ósseas, catalisadores, trocadores de íons, adsorventes , nano-reatores [1,2], entre outros. Um exemplo consagrado são os filmes formados por zeólitas usados como “peneiras moleculares” em reatores de membranas [3,4]. A introdução de funções orgânicas ou metalo-orgânica sobre a superfície de mesoporos também é de grande importância para a criação de complexos sistemas químicos com reatividade projetada [5-7]. A possibilidade de acomodar funções moleculares com uma localização bem definida na estrutura porosa abrem novos caminhos para as áreas de catálise, separação e biomateriais [8-13].

Os revestimentos cerâmicos de zircônia produzidos por diferentes tecnologias são amplamente utilizadas como barreiras térmicas para proporcionar isolamento térmico e proteção de componentes de motores e turbina de fluxo de gás quente [14, 15]. A baixa condutividade térmica dessa cerâmica permite atingir considerável diminuição da temperatura na interface metal-cerâmica, mesmo em casos de revestimentos de pequena espessura (cerca de 0,1 - 0,5 mm) [16]. Sabe-se que a zircônia é semi-transparente no intervalo espectral do infravermelho-próximo. Por esta razão, espera-se que seja significativo o papel da radiação térmica na condutividade térmica de cerâmicas porosas de zircônia. Nota-se que ambas as características de absorção e dispersão são importantes na transferência de calor da cerâmica porosa em relação à transição radiação-condutividade [17]. A modelagem teórica do espalhamento causado pelos poros, grãos e rachaduras da cerâmica é dificultada pela complexa microestrutura do material [18].

Do ponto de vista químico é interessante destacar a zircônia sulfatada que apresenta elevada acidez, com uma força ácida superior ao do ácido sulfúrico concentrado. As propriedades de ácido forte são relacionadas à

presença dos íons sulfato. Foi proposto que a elevada eletronegatividade do enxofre pode induzir a polarização dos grupos hidroxilas vizinhos [19], como pode ser observado na figura 1.

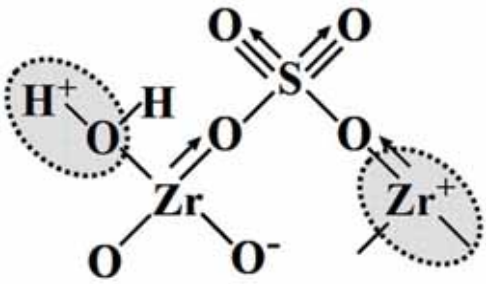


Figura 1: Modelo proposto por Arata [20] para a formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis na superfície da zircônia sulfatada [21].

No presente trabalho a modificação da superfície de nanoparticulas de oxido de zircônio permitiu o controle sobre os processos de agregação e formação da rede cerâmica que forma os filmes porosos. A seguir são apresentados os principais conceitos relacionados à preparação e formação destes filmes porosos de zircônia sulfatada.

1.2. Filmes porosos a base de zircônia

Filmes finos a base de ZrO_2 tem se tornado um dos materiais muito promissores devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas, como elevada constante dielétrica [22-24], estabilidade térmica, alto ponto de fusão [26,27] e estabilidade química [21,26-28]. Essas características conferem a esses filmes aplicações como eletrólito sólido [29], catalisador [30], revestimento óptico [31], e dielétricos [32], eletrólitos em células combustível, sensor de gás [26,28,33,34], revestimento resistente à corrosão e ao calor em condições severas [35-39]. Normalmente, diferentes formas e espessuras são necessárias quando filmes de ZrO_2 são empregados em diferentes aplicações [40]. Um filme fino altamente poroso com grande área superficial pode aumentar a eficiência catalítica [41], enquanto um filme ultra fino de ZrO_2, com a espessura de 2-3 nm, atrai grande atenção para dispositivos microeletrônicos por causa da sua alta constante dielétrica [42].

Em todas as aplicações, a estabilidade polimórfica do ZrO_2 é muito importante. Sabe-se que a zircônia apresenta três transições de fase cristalina com o aumento da temperatura, monoclínica até 1170 °C, tetragonal até 2370°C e cúbica até a fusão em 2706°C. A estabilidade das fases em altas e moderadas temperaturas asseguram as excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas das cerâmicas de zircônia [35].

Um dos fatores mais importantes para a obtenção dos filmes de ZrO_2 é a técnica de preparação capas de produzir uma uniformidade estrutural e boa aderência do filme com o substrato [26]. Para a preparação dos filmes de ZrO_2 vários métodos podem ser aplicados: deposição química em fase vapor (CVD) [34,43,44], pulverização catódica [45-47], deposição assistida por feixe de íons [48,49], deposição de camada atômica (ALD) [25,50], evaporação por feixe de elétrons [51], pulverização por plasma [49], sol-gel [52] entre outros. No entanto, há alguns métodos que têm as vantagens de controlar a forma e espessura de filmes sem usar equipamentos caros e não necessitando de condições extremas de pressão e temperatura, portanto, é de muita importância à escolha de um método de preparação dos filmes [40].

O processo sol-gel é extremamente vantajoso para a produção de filmes, pois permite a realização da síntese [53] e processamento [54,55] em temperatura e pressão ambiente, além de possibilitar controlar a composição [47,53,55], e a microestrutura [54,56] do filme. Além disso, filmes finos de ZrO_2 derivados do processo sol-gel são baratos [47,57] e simples de fabricar [45,54,57]. Neste processo, também pode ser adicionado ao sol tensoativo de alto peso molecular para aumentar a rugosidade e a porosidade dos filmes finos [58,59].

1.3. O processo sol-gel na obtenção de filmes

Certamente, um dos aspectos tecnológico mais importante do processo sol-gel é que, antes da gelatinizarão, a reologia do sol pode ser facilmente ajustada para a preparação de filmes. O aumento da concentração das partículas que compõe a suspensão gera no sistema um aumento da viscosidade, que favorece a produção de filmes mais homogêneos. Comparado com os processos convencionais de preparação de filmes, o processo sol-gel

permite um controle mais preciso da microestrutura do filme depositado (área de superfície, volume e tamanho do poros, etc) [60].

A microestrutura dos filmes depende do tamanho das partículas presentes no sol e das velocidades relativas de condensação e evaporação durante a deposição do filme. O controle desses fatores promove a estrutura final densa ou porosa dos filmes [60]. De acordo com a maneira que os filmes são dispostos é possível dividi-los em duas categorias: suportados (depositados sobre um substrato) e auto-suportados (que não dependem de um substrato).

No caso do filmes suportados é comum o perecimento de tensões intrínsecas ao processo de deposição. Em técnicas de deposição como CVD e PVD (deposição física de vapor), filmes sólidos coalescem na forma de ilhas na superfície do substrato. Esta coalescência inicia o acumulo de tensões no filme devido ao confinamento do material depositado pelo substrato. No caso do processamento sol-gel utilizando precursores orgânicos e técnicas de deposição de filmes como dip ou spin-coating, a retração associada à secagem do sol para formação do filme solido, provoca um grande efeito na tensão intrínseca. Tensões extrínsecas ao processo de deposição costumam ocorrer durante as etapas de pós-deposição devido às diferenças nos coeficientes da expansão térmica do filme e do substrato ou devido à densificação do filme durante o tratamento térmico. [61]

As técnicas dentre as várias para a deposição de filmes a partir do processo sol-gel mais comuns são: dip-coating (emersão com velocidade controlada do substrato na solução precursora), spin-coating (rotação com velocidade controlada do substrato sobre o que se coteja a solução precursora) e *spraying* (uma nevoa da solução precursora é depositada no substrato aquecido) [60,62]. No presente trabalho, os testes de deposição dos filmes de espuma cerâmica foram efetuados com a técnica de dip-coating por ser relativamente simples. A seguir é apresentada uma descrição mais detalhada desse método.

1.3.1. Deposição de filmes por dip-coating

O processo de deposição *dip-coating* é divido em cinco estágios: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação (fig. 2). No caso do uso de solventes voláteis, também ocorre evaporação nos estágios de deposição e drenagem [60].

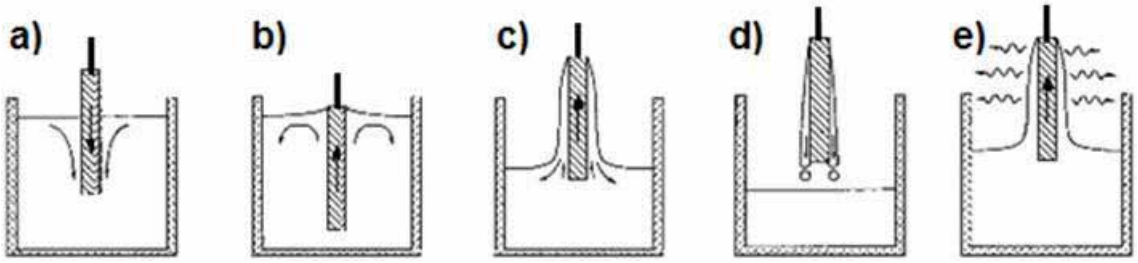


Figura 2: Etapas da deposição pelo processo *dip-coating*: imersão (a), emersão (b), deposição e drenagem (c), drenagem (d) e evaporação (e) [60].

A deposição do filme líquido ocorre na etapa (c), onde o movimento ascendente do substrato arrasta a camada liquida interna, enquanto a externa retorna para o banho. A espessura do filme depositado está relacionada com a linha de fluxo que separa as camadas que se movem para cima e para baixo. Uma competição entre as seis forças na região de deposição governa a espessura do filme e a linha de fluxo: 1) a viscosidade que arrasta o líquido conforme o movimento do substrato; 2) força da gravidade; 3) força resultante da tensão de superfície na concavidade do menisco; 4) força inercial da fronteira da camada do líquido na região de deposição; 5) tensão gradiente de superfície e 6) pressão de junção ou separação (importante para filmes de espessura menor que 1μm) [60].

1.4. Espumas cerâmicas

O grande interesse por esta classe de materiais está relacionado à suas propriedades, como baixa densidade e condutividade térmica, alta permeabilidade, elevada área superficial [63-66], refratariedade, resistência a ataques químicos e à degradação biológica [67]. Devido a essas propriedades ímpares, esses materiais encontram aplicações como suportes para catalisadores, isolante térmico, implantes ósseos, filtros para gases quentes,

filtros para metais fundidos, suportes para imobilização da biomassa [67], entre outras. Estas propriedades são influenciadas por um grande número de parâmetros, como a densidade aparente da espuma, a forma das células (abertas ou fechadas) e dos poros (isotrópico ou anisotrópico), a distribuição do tamanho de poros, as características das paredes ou estruturas dos poros e a natureza do material utilizado. Além disso as características da espuma solida dependem do método de preparação, que pode ser por preparação direta, replicação [68,69], ou incorporação em moldes de sacrifício [67].

A escolha do método para a preparação das espumas é um passo muito importante, pois este determina a microestrutura da cerâmica e consequentemente as características e a aplicação final do material [63,64]. O emprego de técnicas que envolvem moldes moles (*soft templates*) tem sido muito difundido na produção de espumas cerâmicas [63,70,71-74]. Esses moldes moles podem ser espumas líquidas e emulsões, e suas características funcionais estão diretamente ligadas à estabilidade cinética da estrutura formada quando ainda estão na fase líquida. Na maioria dos casos, as formas consolidadas são tratadas termicamente para a obtenção dos poros no material cerâmicos [64]. Algumas rotas de preparação de espumas são apresentadas a seguir.

1.4.1. Método da Réplica

O método da réplica é baseado na impregnação de uma estrutura celular com uma suspensão cerâmica (barbotina) ou solução precursora a fim de produzir uma cerâmica macroporosa que apresenta a mesma forma do material poroso original [64] (Fig. 3). O molde é eliminado por pirolise em altas temperaturas [65, 75]. Estas cerâmicas possuem células abertas de forma equiaxial, e produz células mais finas [65]. Um dos problemas dessa técnica é a falta de uniformidade na impregnação da pasta no molde, o que pode criar espaços vazios no interior da parede da células ou cavidades espuma cerâmica após a queima da matriz. Esses defeitos comprometem a resistência mecânica devido ao aparecimento de trincas no corpo cerâmico [65, 66].

Figura 3: Esquema do método da réplica para a preparação de cerâmicas porosas [64].

1.4.2. Moldes de Sacrifício

A técnica que utiliza moldes de sacrifício consiste geralmente na preparação de um compósito constituído por uma matriz contínua de partículas cerâmicas ou de cerâmicas precursoras, e na dispersão da fase de sacrifício que é inicialmente distribuída homogeneamente em toda a matriz. Em última instância a fase dispersa é extraída para gerar os poros na microestrutura da matriz continua (Fig. 4) [64].

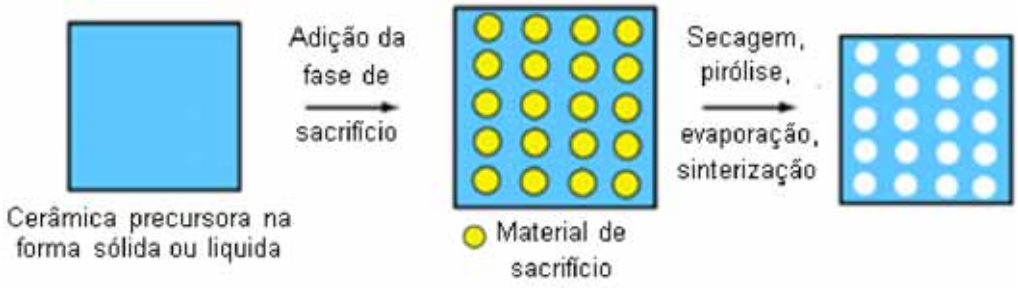


Figura 4: Esquema do utilizo de moldes de sacrifício para a preparação de espumas cerâmicas [64].

1.4.3. Formação Direta de Espuma

Os materiais porosos produzidos pela formação direta de espumas são preparados pela incorporação de gás em uma suspensão ou em uma solução líquida com monômeros, que são posteriormente agregados ou polimerizados entorno das cavidades de ar, resultando na formação dos poros (Fig. 5). Na maioria dos casos, as formas consolidadas são tratadas em altas temperaturas para conferir a resistência mecânica à cerâmica porosa [64]. A porosidade do material é proporcional ao volume de gás incorporado no sistema e o tamanho dos poros está diretamente relacionado à estabilidade cinética da espuma

líquida antes da secagem. A estabilidade deve ser promovida pela adição de tensoativos ao sistema ou de partículas solidas que irão estabilizar a interface líquido-gás.

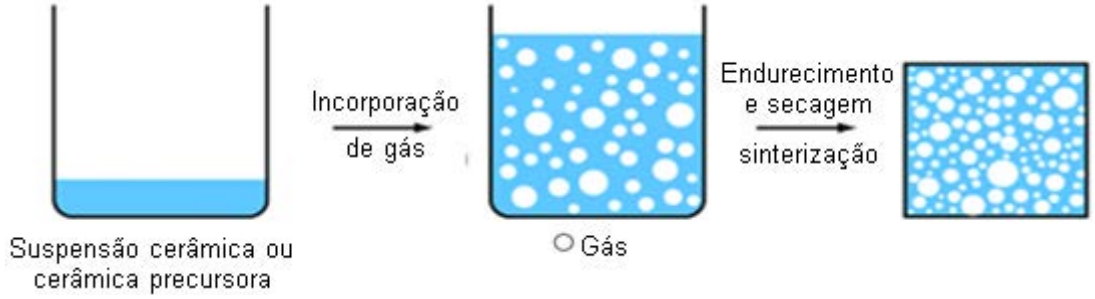


Figura 5: Esquema do processo de formação direta de espumas cerâmicas [64].

Os principais exemplos de rotas que utilizam a formação direta de espuma são as seguintes: polimerização de precursores pré-cerâmicos [67], gel-casting [68] e o processo sol-gel [70].

I) Pré-cerâmica polimérica - Consiste na mistura sob agitação vigorosa de um polímero pré-cerâmico, como uma resina de silicone, com agentes espumantes físicos (tensoativos e agentes de preenchimento – gases), podendo ou não ser utilizado moldes poliméricos de sacrifício (como poliuretano), e um catalisador. O catalisador promove a formação de ligações cruzadas no polímero pré-cerâmico, seguido de tratamento à alta temperatura para eliminação da parte orgânica e conversão na espuma cerâmica [76].

II) Gelcasting - Consiste na aeração de suspensão coloidal na presença de um agente espumante, seguida da solidificação pela polimerização *in situ* de monômeros orgânicos previamente adicionados. Para promover a polimerização são adicionados catalisadores ou iniciadores. A polimerização leva a formação de corpos gelatinosos com resistência mecânica suficiente para suportar as tensões geradas nas etapas de secagem e queima dos polímeros que são necessárias para a produção da espuma final [77].

III) Processo sol-gel - a espuma produzida pela emulsificação [8], ou geração ou injeção de gás no sistema [70], é gelatinizada pela hidrólise, polimerização ou agregação de partículas coloidais que são os precursores da

fase cerâmica. A transformação sol-gel pode ser induzida por mudanças no pH [78], temperatura [73] ou na composição química [70,79]. A grande vantagem deste método é o fato de não haver liberação de espécies gasosas prejudiciais ao meio ambiente.

Em todos os processos de preparação por formação direta de espuma, o gel é convertido em cerâmica, o que leva a mudanças consideráveis na microestrutura do sistema, podendo culminar com a destruição da mesma. Isto se deve a tensões resultantes da eliminação de grande quantidade de material volátil durante a secagem e a pirólise dos resíduos orgânicos [77]. Assim sendo, o desenvolvimento deste tipo de material cerâmico impõe o estudo sistemático dos parâmetros determinantes na formação e estabilidade das espumas, bem como o estabelecimento de novas rotas de preparação.

1.5. Emulsões

A rota de produção de poros empregado neste trabalho foi baseado em moldes de emulsões, uma forma de preparação direta de espuma. Emulsões são sistemas heterogêneos, constituídos por dois líquidos imiscíveis ou parcialmente imiscíveis, dispersos um no outro sob a forma de pequenas gotas, geralmente com um diâmetro inferior a 0,1 μm [80,81]. Esses sistemas são termodinamicamente instáveis, que podem adquirir certa estabilidade cinética com a adição tensoativos baseados em substâncias anfifílicas, polímeros, ou sólidos finamente divididos. Um dos resultados mais significativos sobre o fenômeno físico da “atividade superficial” é a adsorção de moléculas anfifílicas na interface, resultando em alterações potencialmente drásticas nas características dessas interfaces. A capacidade de controlar a adsorção e as modificações interfaciais é de grande importância tecnológica, pois está relacionada à formação e a estabilidade da emulsão [80].

Normalmente nestes sistemas uma das fases é a água, e a outra é composta por um componente apolar, geralmente um óleo. As emulsões podem ser de dois tipos: óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O), na qual a água é a fase contínua no primeiro e fase dispersa no segundo [82].

A propriedade física mais importante de uma emulsão é sua estabilidade cinética, que está diretamente ligada a três fatores essencialmente

diferentes, sedimentação, floculação e quebra ou rompimento da emulsão por causa da coalescência das gotículas. A sedimentação resulta da diferença de densidades das duas fases, e não é acompanhada necessariamente pela floculação das gotículas. Colisões das partículas podem provocar floculações, que por sua vez pode levar a coalescência e a formação de glóbulos maiores. Finalmente, a fase dispersa pode se tornar contínua, separada do meio de dispersão por uma única interface. O tempo necessário para ocorrer essa separação de fases varia de poucos segundos até vários anos, dependendo da formulação da emulsão e das condições de preparação [80].

A preparação de uma emulsão requer a formação de grande área interfacial entre as duas fases líquidas imiscíveis. Sendo assim, o trabalho (W) necessário para gerar um centímetro quadrado de uma nova interface é dada por [80]:

$$W = \sigma_i \Delta A \qquad (1)$$

onde σ_1 é a tensão interfacial entre as duas fases líquidas e ΔA é a mudança na área interfacial. Se a tensão interfacial entre o óleo e a água assumida for 52 mN/m (como um hidrocarboneto líquido), o trabalho reversível necessário para realizar o processo de dispersão será na ordem de 20 J. Como esse montante de trabalho permanece no sistema como energia potencial, o sistema é termodinamicamente instável e rapidamente sofrerá alguma transformação até atingir um mínimo de energia potencial (isto é, o mínimo da área interfacial), incluindo a coalescência, flotação, e sedimentação. Se algum material pode ser adicionado ao sistema para reduzir o valor de σ_i a cerca de 1mN/m, a magnitude do W será reduzido para 0,3 J. Uma redução substancial em W, mas ainda uma situação termodinamicamente desfavorável. Apenas se a tensão interfacial (e, portanto W) for zero, pode-se realmente obter um sistema estável [80].

A termodinâmica é um dos fatores de controle da estabilidade da emulsão a longo prazo, já a cinética pode desempenhar um papel dominante a curto prazo, promovendo a estabilidade necessária da maioria das emulsões. Diminuir a tensão interfacial entre as fases é um importante fator na formação e

estabilização das emulsões, porém pode nem sempre representar o papel mais importante dos tensoativos e emulsificantes em tais sistemas [80,81].

O processo de emulsificação está associado ao aumento da área interfacial ($s_1 – s_2$), causando com isso um aumento na energia livre interfacial ($G_1 – G_2$) [83]. A energia livre de um sistema fechado pode ser obtida através da seguinte equação que relaciona o trabalho máximo que pode ser obtido em um dado processo [84]:

$$dG = d\omega_{\max} \qquad (2)$$

sendo o trabalho máximo a soma das contribuições do trabalho de expansão e do aumento da área interfacial:

$$d\omega_{\max} = -SdT + VdP + \gamma ds_i \qquad (3)$$

no qual S = entropia; T = temperatura; V = volume; P = pressão; γ = tensão interfacial e si = área interfacial [84].

1.5.1. . <u>Emulsões como moldes para espumas cerâmicas</u>

Alguns estudos relatam o emprego bem sucedido de moldes a base de emulsões na produção de espumas cerâmicas [71,72,74]. Emulsões estabilizadas por tensoativos têm sido empregadas com sucesso na produção de materiais porosos de zircônia [72,74]. Outro exemplo deste processo de preparação é empregado na formação de espumas cerâmicas de alumina, como esquematizado na figura 6. O tensoativo age estabilizando a interface líquido-líquido e também na formação de micelas que dão origem a mesoporos com paredes texturizadas por poros menores [72]. A fim de atingir um maior desempenho na formação da microestrutura, esses materiais devem possuir macroporos interconectados com as paredes contendo mesoporos, ou seja, poros devem estar hierarquicamente organizados e não apenas segregados. Este tipo de hierarquia da estrutura porosa se torna muito importante para uso em catálise heterogênea em processos que envolvem grandes moléculas ou líquidos viscosos, em que as taxas de difusão são baixas [72].

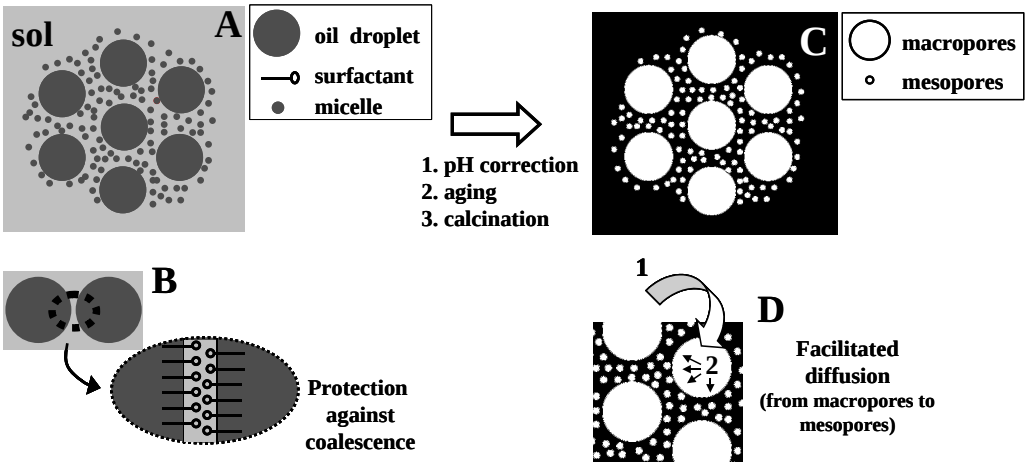
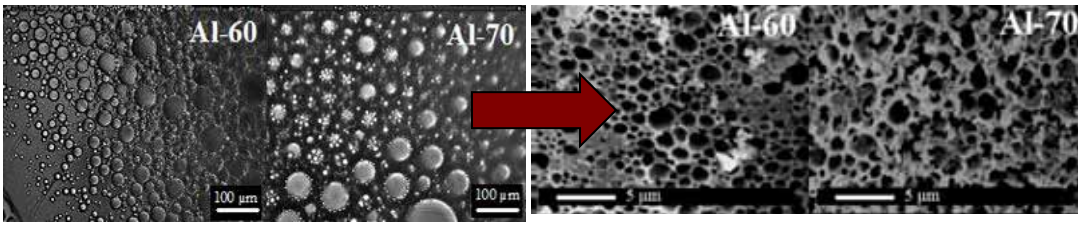


Figura 6: Esquema da preparação de cerâmicas macro-mesoporosas de alumina empregando moldes de emulsão [72].

Este método de preparação de espumas cerâmicas consiste na emulsificação de uma solução de precursor inorgânico, seguido pela gelificação do sol em torno das gotículas de óleo e posteriormente conversão do gel em xerogel devido à secagem [63,72,74]. Uma vantagem deste método é o fato das gotas de óleo serem altamente deformáveis e facilmente removíveis. Além disso, as condições da emulsificação podem ser ajustadas para produzir gotículas de diferentes tamanhos.

Sistemas emulsionados podem ser cineticamente estabilizados por tensoativos que formam filmes na interface [72]. Neste caso, o tensoativo possui dois papeis principais: (1) alterar a situação energética na interface óleo/água (O/A), aumentando a estabilidade da emulsão e (2) formar micelas, que também atuam como moldes moles. Além disso, pode-se adicionar um cotensoativo, normalmente um álcool de cadeia média, que aumenta a estabilidade cinética ou torna a microemulsão termodinamicamente estável [72]. A figura 7 mostra micrografias das gotículas da emulsão (a) e a microscopia eletrônica de varredura das espumas cerâmicas resultantes (b), ressaltando a eficiência do método na obtenção de materiais altamente porosos [72].



(a) Emulsão **(b) Espuma de alumina**

Figura 7: Micrografias das gotas da emulsão (a) que gerou a espuma cerâmica de alumina (b) [72].

1.6. Tensoativos

Para que um líquido possa formar uma espuma, ele deve ser capaz de produzir uma membrana que envolva uma bolha de gás possuindo elasticidade que se oponha ao afinamento das lamelas como resultado da drenagem. A formação da espuma geralmente não ocorre em líquidos puros, porque nenhum mecanismo para o retardo da drenagem do líquido para fora das lamelas ou estabilização interfacial existe. No entanto, quando os materiais anfifílicos ou polímeros estão presentes, a sua adsorção na interface gás-líquido serve para retardar a perda de líquido das lamelas e, em alguns casos, para produzir um sistema mecanicamente mais estável. Teorias relacionadas à formação e persistência dessas membranas, especialmente a elasticidade, derivam a partir de uma série de observações experimentais sobre a tensão superficial dos líquidos [80]:

1) De acordo com Gibbs, a tensão superficial de uma solução vai diminuir, pois a concentração da substância que possuem propriedades ativantes da superfície na solução aumenta (partindo do princípio de adsorção positiva) até a sua concentração micelar crítica (o efeito de Gibbs).
2) A tensão superficial instantânea ou dinâmica recém-formada em uma superfície é sempre superior ao valor de equilíbrio, ou seja, há um tempo finito durante o qual as moléculas anfifílicas difundem-se da solução para a interface a fim de reduzir a tensão superficial (o efeito Marangoni). Os dois efeitos são complementares, muitas vezes chamado de efeito Gibbs-Marangoni, que serve como base para

descrever o mecanismo de elasticidade da membrana ou filme sob várias condições.

Os efeitos dos tensoativos e polímeros normais ou tensoativos poliméricos podem ser muito dependentes do tempo, devido às significativas diferenças nas taxas de adsorção das diferentes espécies nas interfaces. Por exemplo, em um polímero com uma variedade de espécies de peso molecular presentes, as cadeias menores adsorvem primeiro, mas também dessorvem mais rapidamente e são, ao longo do tempo, substituídas pelas cadeias de alto peso molecular. Essa troca pode produzir um efeito de “amadurecimento” no filme adsorvido, conduzindo assim a uma estrutura viscosa ou rígida. Nos sistemas que contêm tanto monômeros anfifílicos como polímeros, a adsorção inicial do tensoativo é rápida e pode ser seguida por um lento deslocamento das espécies através da adsorção do polímero [80].

A influência da concentração de tensoativo e a taxa de difusão da membrana lamelar podem ser observadas na figura 8. A membrana lamelar entre as bolhas adjacentes é esticada em conseqüência da gravidade, agitação e drenagem. Uma nova superfície é formada em algumas localidades do filme com uma menor concentração instantânea de tensoativo, e ocorre um aumento de tensão superficial. Um gradiente de tensão superficial é produzido ao longo do filme, causando um fluxo de líquido das regiões de baixa tensão superficial em direção à nova superfície expandida, opondo-se assim ao afinamento do filme. A ação adicional de estabilidade resulta no fato de que a difusão de novas moléculas de tensoativo para a superfície deve envolver também o transporte associado de solvente para a área superficial, mais uma vez contrariando o efeito de afinamento pela drenagem dos líquidos [80].

Figura 8: Esquema da ação do efeito Gibbs e Marangoni [80].

Mesmo se os efeitos Marangoni e Gibbs sendo complementares, eles são geralmente importantes em diferentes regimes de concentração de tensoativo. O efeito Marangoni é de bastante importância em soluções diluídas de tensoativo e em faixa relativamente estreita de concentrações. Na ausência de agitação externa, a quantidade de tensoativo adsorvido em uma nova interface pode ser estimada pela equação [80]:

$$n = 2\left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} ct^{1/2} \frac{N}{1000} \qquad (4)$$

onde *n* é o número de moléculas por centímetro quadrado, *D* é a constante de difusão em massa (cm^2/s), *c* é a concentração em massa de tensoativo (mol/L), *t* é o tempo em segundos, e *N* é o número de Avogadro. Usando esta equação, é possível estimar o tempo necessário para a adsorção de uma determinada quantidade de tensoativo em uma nova interface comparado com a taxa de geração daquela interface. Se a solução do tensoativo for muito diluída, a tensão superficial da solução, não se diferenciará suficientemente do solvente puro por restaurar uma força contraria aos efeitos térmicos e mecânicos da agitação. Como resultado, a espuma produzida será muito transitória. De acordo com a teoria de Marangoni, deve haver uma concentração micelar crítica (cmc) de tensoativo para produzir a máxima quantidade de espuma em um determinado sistema em determinadas circunstâncias [80].

No caso do efeito de Gibbs, o aumento da tensão superficial ocorre quando a membrana (filme) é esticada, resulta de uma depleção local da concentração do surfactante na fase principal logo abaixo da interface recém-formada. Obviamente, em sistemas como espumas, nas quais a fase montante das lamelas estreitas podem ser pequenas comparadas com a quantidade formada na interface, o efeito será reforçado. Como no efeito Marangoni, se a concentração do tensoativo na fase principal também é baixa, o gradiente de tensão superficial de tamanho suficiente para produzir a cura necessária, não será produzido. Por outro lado, se a concentração é muito grande, bem acima de cmc, a quantidade de tensoativo imediatamente disponível será tanta que nenhum gradiente será formado [80].

Quantitativamente, o efeito de Gibbs pode ser descrito em termos de um coeficiente de elasticidade superficial *E*, o qual é definida como a relação entre a tensão de superficial por unidade de área [80]:

$$E = 2A\frac{\delta\sigma}{\delta A} \qquad (5)$$

onde *A* é a superfície total ou área interfacial e σ é a tensão superficial. Uma vez que a elasticidade é a resistência do filme à deformação, quanto maior o valor de *E*, maior será a capacidade do filme de resistir a choques mecânicos, sem ruptura. Como mencionado anteriormente, quando um filme de um líquido puro é esticado, sem alteração significativa da tensão superficial a elasticidade definida pela equação abordada anteriormente será zero. [80]

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2. Objetivos

O objetivo desta dissertação é o estudo e desenvolvimento do processo de deposição de espumas cerâmicas à base de zircônia na forma de filmes suportados sobre diferentes substratos. Deve-se avaliar a influência dos parâmetros de preparação das suspensões e emulsões nas características estruturais do material depositado como porosidade, distribuição de poros, volume de poros, entre outros, visando futuras aplicações em isolantes térmicos.

Para alcançar este objetivo devem-se suplantar as seguintes metas:

I. Avaliar a aderência e formação dos filmes cerâmicos em diferentes tipos de substratos;

II. Avaliar os efeitos dos parâmetros de preparação na produção de filmes de espumas cerâmicas de baixas densidades, elevada porosidade e volume de poros;

III. Avaliar as características dos materiais por porosimetria por intrusão de mercúrio, picnometria de hélio, picnometria de fluido sólido, medida de ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e óptica, difração de raios X (DRX), infravermelho (IV) e análise termogravimétrica (TG).

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, MATERIAIS E MÉTODOS

3. Procedimento Experimental

3.1. Suspensão coloidal de zircônia

A suspensão coloidal foi preparada pela rota proposta por Chiavacci *et al* [85], que consiste na adição, gota a gota e sob agitação, de uma solução de oxicloreto de zircônio, 1,5 mol L^{-1} (*Sigma-Aldrich*, 98%), a uma solução aquosa de ácido sulfúrico, 1,5 mol L^{-1} (*Mallinckrodt,* 96%), a 80ºC até atingir a razão molar Zr^{4+}:SO_4^{2-} desejada. Foram preparadas suspensões coloidais nas proporções Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 10:1, 15:1, 20:1 e 50:1. Uma suspensão contendo apenas oxicloreto de zircônio sem a presença do sulfato foi também preparada para atuar como referência e foi denominada como Zr-ref. As suspensões foram resfriadas até temperatura ambiente e dialisadas contra água destilada na razão 1:10 ($V_{susp}/V_{água}$) por 24 horas utilizando-se sacos de membrana de acetilcelulose. Este procedimento foi realizado para remover o excesso de cloreto presente na suspensão, que influencia na formação de sóis estáveis, segundo estudos realizados por Chiavacci *et al* [85]. Após a diálise as suspensões foram concentradas em um evaporador rotativo até atingir a concentração de zircônia de aproximadamente 3,5 mol L^{-1}.

3.2. Emulsificação

A emulsão foi preparada utilizando a rota proposta por Alves-Rosa *et al.* [74,84], que consiste em adicionar o tensoativo nonilfenoletoxilado (IGEPAL®850*Aldric,* 99,0%) sólido a 1 mL da suspensão coloidal. Após, agitou-se esta mistura por 30 segundos com o auxílio de um agitador mecânico a 2000 rpm, adicionando-se então o óleo decahidronaftaleno (DHN) à mistura. As porcentagens em massa foram 3,1% de tensoativo, 60,0% de DHN e 36,9% de suspensão coloidal (fig. 9).

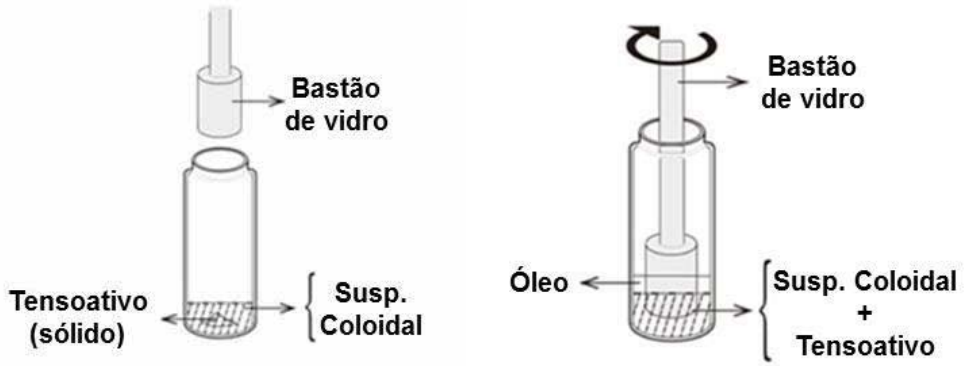


Figura 9: Esquema do método de emulsificação [84].

3.3. Preparação do substrato

A limpeza e preparação dos substratos consistiram na lavagem com água destilada, detergente EXTRAN e enxágue três vezes com água destilada. Em seguida, os substratos foram imersos em etanol e mantidos por 15 minutos sob banho em ultra-som. Logo após, os substratos foram secos em placas de Petri à temperatura ambiente. Um dos parâmetros verificado neste trabalho foi o tipo de substrato, dentre eles foram utilizados o cobre, aço carbono, alumínio, politereftalato de etila (PET) e vidro boro silicato como mostra a figura 10.

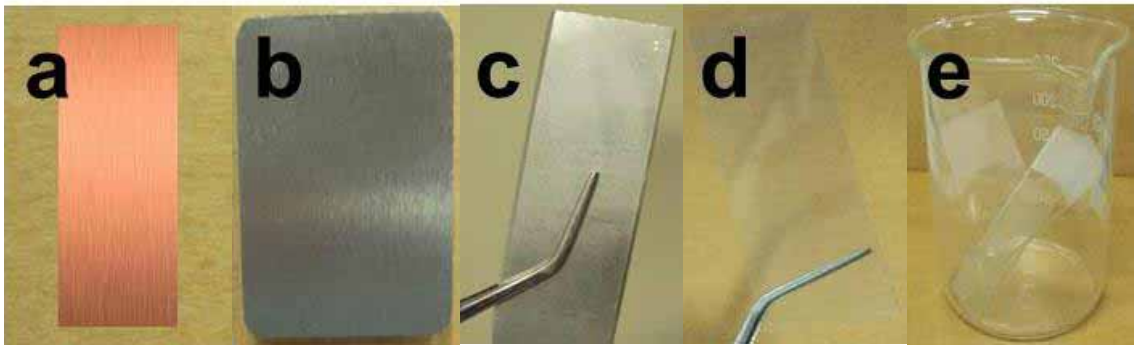


Figura 10: Substratos utilizados na deposição dos filmes: cobre (a), aço carbono (b), alumínio (c), PET (d) e vidro boro silicato (e).

3.4. ***Deposição da emulsão***

A emulsão foi depositada pelo método dip-coating. O substrato permaneceu imerso na emulsão durante 30 segundos, e em seguida foi emerso a uma velocidade de 5 mm/min (figura 11). O equipamento utilizando nas deposições foi um Controlador Microprocessado, modelo MQCTL 2000-MP.

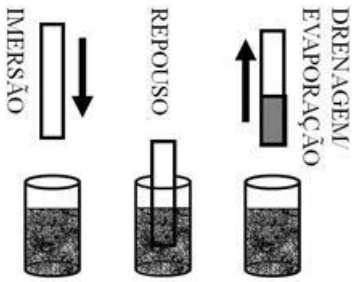


Figura 11: Método de deposição por dip-coating.

3.5. Envelhecimento e Secagem dos filmes depositados

Os filmes foram envelhecidos em recipientes hermeticamente fechados por 48 horas. A secagem dos filmes foi iniciada com a abertura dos frascos e permanência por 96 horas à temperatura ambiente, e após em estufa, com temperatura de 60ºC por 48 horas (fig. 12).

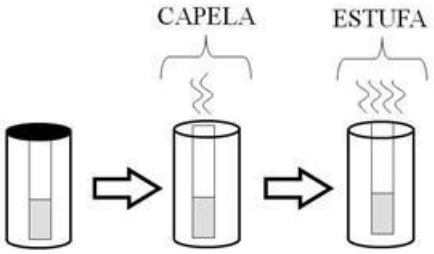


Figura 12: Método de envelhecimento e secagem dos filmes.

3.6. Caracterização

3.6.1. Avaliação dos substratos e da superfície dos filmes

A microestrutura dos filmes depositados em diferentes substratos foi observada em um microscópio óptico modelo BX 41TF para avaliação dos substratos que melhor se aplicam aos filmes em questão.

Os substratos de vidro e alumínio foram submetidos a testes de molhabilidade por medidas de ângulo de contato para verificar a afinidade deste substrato com as suspensões coloidais e as emulsões. Para esta caracterização utilizou-se o aparelho OCA 15+ (Dataphysics), com o auxilio do software SCA 20.2.0.

3.6.2. Caracterização da estrutura porosa dos filmes

Os filmes foram removidos do substrato com o auxílio de uma espátula para que fosse possível a avaliação de suas características porosas. A distribuição do tamanho de poros e a porosidade das amostras foram determinadas a partir da porosimetria por intrusão de mercúrio, utilizando o aparelho AUTOPOREIII, fabricado pela Micromeritics. Utilizou-se um porta amostras (penetrômetro) para sólidos com volume de 3,1112 cm^3 e constante capacitiva de 10,79mL/PF. Antes das análises, as amostras foram mantidas em estufas a 60ºC por 48 h. A pressão aplicada durante o ensaio foi controlada entre 0,5 e 40.000 psia.

Para a avaliação da densidade real das amostras foi utilizada a técnica de picnometria de hélio, que determina o volume de um sólido através da variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Normalmente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros acessíveis da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo determinar o volume do sólido com boa precisão.

A densidade aparente e a porosidade das amostras foram determinadas com a técnica de picnometria de fluido sólido utilizando o aparelho GeoPyc 1360, fabricado pela Micromeritics.

Os difratogramas de raios-X (DRX) foram medidos em um equipamento Siemens modelo D5000, composto por um goniômetro para poli-cristais , com geometria Bragg-Brentano, θ-2θ, um detector de cintilação e radiação Cu Kα

monocromatizada por um monocristal curvo de grafite. As medidas foram feitas entre 4° e 80° com passo de 0,03° a cada 3 s.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para visualização da forma estrutural das diferentes amostras. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) da marca JEOL 71500F.

A Termogravimetria (TG) possibilita o estudo da decomposição térmica dos filmes, analisando os ganhos e as perdas de massa em função da temperatura. As curvas TG foram medidas em um equipamento TA Instruments SDT Q600 (GFQM do IQ/UNESP). As condições utilizadas para as analises foram atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL min^{-1}, massa da amostra de aproximadamente 7 mg em cadinho de alumina, temperatura entre 25 e 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}.

As medições de espectroscopia de infravermelho foram realizadas utilizando um Espectrofotômetro FTIR - VERTEX 70, BRUKER, no modo ATR (*Attenuad Total Reflectance*), com uma fonte Laser de HeNe, detector DLaTGs, com faixa de leitura de 4000 a 370 cm^{-1}, com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1}.

Essas caracterizações foram realizadas para analisar a presença e a influencia do sulfato nas amostras, volume e tamanho de poros, densidade real e aparente, porosidade e a microestrutura dos filmes. .

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES - *AVALIAÇÃO DOS SUBSTRATOS*

4. Substratos

4.1. Deposição dos filmes porosos em diferentes substratos

Foi depositada a emulsão de razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} 15:1 em diversos substratos como aço carbono, cobre, alumínio, PET (politereftalato de etileno), e vidro boro silicato, para avaliar o melhor substrato para a deposição dos filmes. Pode-se observar nas figuras 13 e 14 que o sol emulsionado atacou os substratos de aço carbono e de cobre devido a seu caráter altamente ácido da suspenção coloidal aquosa de zircônia sulfatada (pH≈1), provocando a oxidação da superfície metálica. No substrato de alumínio esse efeito é minimizado (fig.15), podendo-se verificar a formação da espuma cerâmica após a secagem. A preparação da suspensão coloidal de zircônia sulfatada precursora deste estudo requer a acidificação do meio para a formação dos oligômeros que compõem a estrutura que irá sofrer o processo de gelatinização e posterior consolidação da rede cerâmica [85]. Desta maneira, não é possível aplicar este material em uma superfície metálica sem um tratamento prévio da superfície para evitar o processo de corrosão do metal. Por outro lado se pode observar nas fotografias das figuras 16 e 17 que a o filme solido depositado a partir da emulsão possui boa aderência e não ataca os substratos de PET e vidro, mostrando uma afinidade com as superfícies destes materiais.

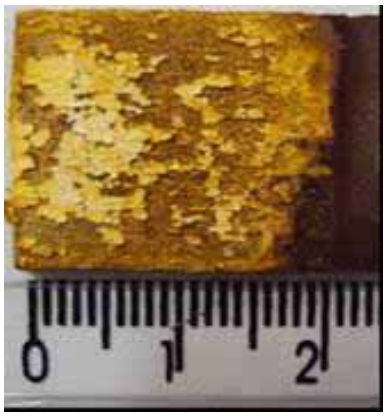


Figura 13: Fotografia do filme depositado em aço carbono a partir emulsão.

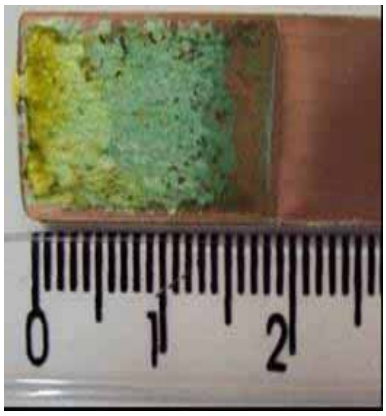


Figura 14: Fotografia do filme depositado em cobre a partir emulsão.

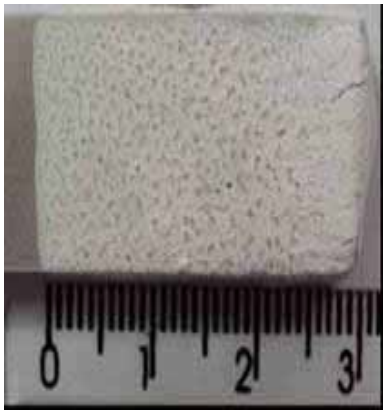


Figura 15: Fotografia do filme depositado em Alumínio a partir emulsão.

Figura 16: Fotografia do filme depositado em PET a partir emulsão.

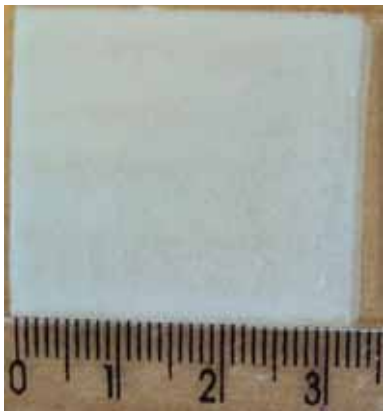


Figura 17: Fotografia do filme depositado em vidro a partir emulsão.

4.1.1. Molhabilidade dos substratos pela suspensão e emulsão

A molhabilidade define o ângulo de contato entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície sólida (fig.18). A forma final do líquido depende da relação entre as forças adesivas, que atuam no sentido de espalhar a gota sobre a superfície do solido e as forças coesivas do líquido que agem no sentido de contrair a gota na forma esférica e com isto minimizar área de superfície por unidade de volume. Se a gota repousa sobre uma superfície homogênea perfeitamente nivelada, forma-se um ângulo θ de contato de equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha de três fases, onde se encontram o sólido, o líquido e a fase de vapor [86], figura 17.

O molhamento de um sólido por um líquido é caracterizado em termos do ângulo de contato que a fase líquida faz com o sólido. O ângulo de contato θ, é obtido através do balanço das tensões interfaciais, sendo definido pela equação de Young, de acordo com a equação:

$$\cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \qquad (6)$$

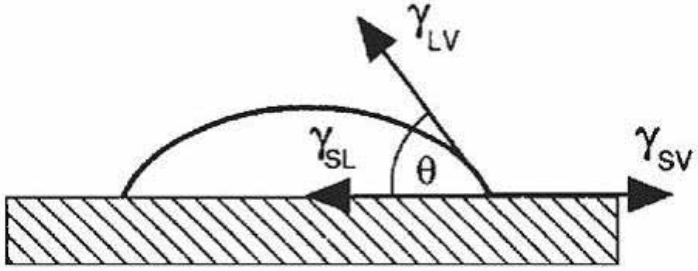


Figura 18: Representação das energias interfaciais e ângulo de contato [86].

onde γ_{SV}, γ_{SL} e γ_{LV} são as tensões interfaciais entre o sólido e a fase vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente. A equação (6) revela claramente que o molhamento de um dado sistema é determinado pela diferença (γ_{SV} - γ_{SL}). Qualquer diminuição da tensão superficial do liquido, γ_{LV}, através da modificação da composição química da fase líquida, pode resultar no aumento da molhabilidade, se o ângulo de contato inicial for menor que 90º [87].

Em geral, a molhabilidade de uma superfície segue a seguinte regra [86]:

$\theta \cong 0º$ ➔ o líquido molha totalmente a superfície;

$0º < \theta < 90º$ ➔ tendência do líquido molhar parcialmente a superfície;

$\theta > 90º$ ➔ o líquido não molha a superfície.

Foram medidos os ângulos de contato de diferentes suspensões e emulsões, com substratos de alumínio e vidro a fim de verificar a molhabilidade dos substratos em diferentes meios. Analisaram-se os ângulos de contato dos substratos com a água e 5 amostras de suspensões com diferentes proporções Zr^{4+}:SO_4^{2-} e os valores são apresentados na tabela 1. Os ângulos de contato com a água foram de 44,6° e 4,8° para os substratos de alumínio e vidro respectivamente, evidenciando que a afinidade destes substratos com a água resulta em molhamento parcial e total, respectivamente. Ambos os substratos apresentaram um ângulo de contato maior nas emulsões do que nas suspensões, isto pode ser explicado pelo fato das emulsões apresentarem uma maior viscosidade e a contribuição do caráter apolar devido à adição do DHN.

No substrato de alumínio foi observado que as emulsões e as suspensões atacaram a superfície do metal, devido ao caráter muito ácido do sol. Para as emulsões observa-se que o ângulo de contato diminuí até a razão 15:1 atingindo um valor de 51°. Já nas suspensões, notou-se que houve um aumento do ângulo de contato até a razão 20:1 (44,4°) e logo em seguida uma diminuição, atingindo 23,5° para a amostra 10:1 (Fig. 19 A).

Para o substrato de vidro foi observado que as emulsões e as suspensões seguiram uma mesma característica, aumentando o ângulo de

contato até a razão 20:1, e logo em seguida nota-se um decréscimo na razão 15:1 (Fig. 19 B). Isto mostra o que a amostra 15:1 possui uma maior molhabilidade da superfície do substrato pela emulsão favorecendo a deposição do filme poroso.

Tabela 1: *Valores de ângulo de contato com os substratos de alumínio e vidro em função da razão Zr^{4+}:SO_4^{2} das suspensões e emulsões.*

	Ângulo de contato com o alumínio		θ Ângulo de contato com o vidro	
Amostra	Suspensão	Emulsão	Suspensão	Emulsão
Água	44,6°		4,8°	
Zr-ref	24,5°	63,4°	15,0°	55,8°
50:1	37,7°	55,1°	32,9°	56,5°
20:1	44,4°	51,6°	34,8°	58,5°
15:1	32,7°	51,0 °	17,6°	49,2°
10:1	23,5°	71,1°	20,6°	69,0°

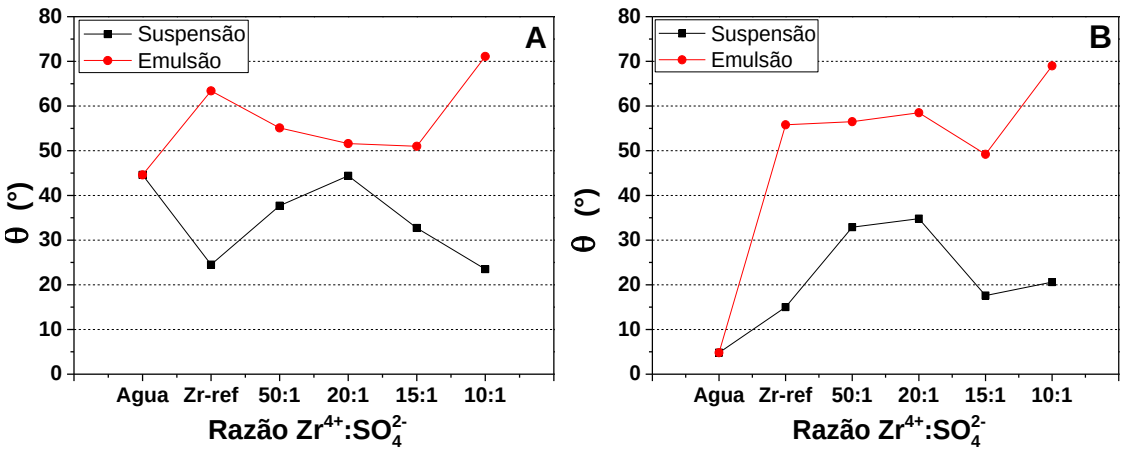


Figura 19: Ângulos de contatos das emulsões e suspensões, nos substratos de alumínio (A) e vidro (B).

As imagens das gotas das amostras de razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} 15:1 no substrato de alumínio são apresentadas na figura 20. Observa-se que o ângulo

de contato é muito menor na suspensão do que na emulsão, evidenciando que a adição da fase apolar diminui a molhabilidade do substrato.

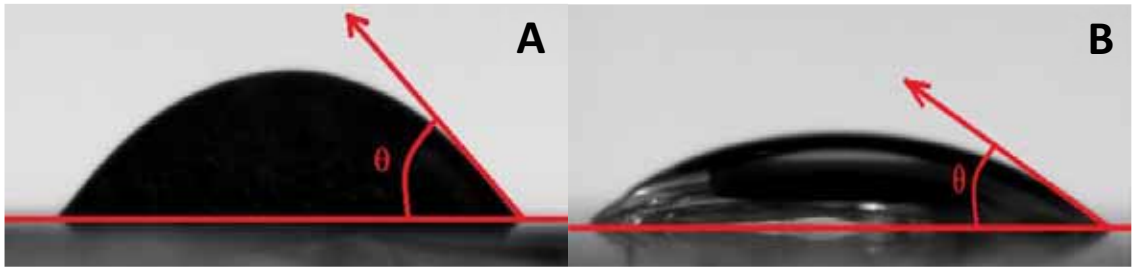


Figura 20: Imagens das gotas das amostras de razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} 15:1 sobre o substrato de alumínio. Emulsão (A) e suspensão (B).

4.2. Conclusões parciais da deposição da emulsão com razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} nos diferentes substratos

A avaliação dos filmes depositados em diferentes substratos evidenciou uma boa afinidade com as superfícies dos substratos de PET e vidro. No entanto o substrato de PET sofreu deformação após a secagem a 60°C. No caso dos substratos metálicos só será possível uma deposição, mediante a um tratamento prévio da superfície para evitar o processo de corrosão associado ao caráter ácido do sol aquoso de zircônia sulfatada.

As medidas de ângulo de contato em substratos de vidro mostraram que a amostra com sol de razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 15:1 possui uma maior molhabilidade, favorecendo a deposição uniforme dos filmes porosos. Notou-se que as emulsões apresentaram ângulos de contato superiores aos das suspensões, isto pode ser explicado pelo fato das emulsões apresentarem uma maior viscosidade e caráter apolar devido à adição do DHN.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES - *FILMES PREPARADOS A PARTIR DAS SUSPENSÕES*

5. Suspensões

5.1. Análise dos filmes preparados a partir das suspensões com diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-}

Os filmes foram depositados em vidro, pois neste substrato observou-se a formação de deposito uniforme, não houve ataque das suspensões e emulsões na superfície, e após a secagem a 60ºC não sofreu deformação em sua geometria.

Depois da secagem as amostras foram retiradas dos substratos com o auxilio de uma espátula, exceto para análise de microscopia óptica na qual os filmes foram caracterizados depositados nos substratos, antes e depois da secagem.

Foram caracterizadas as amostras preparadas com as razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} =10:1, 15:1, 20:1, 50:1 e a amostra referência de zircônia (Zr-ref). Na figura 21 é apresentado os espectros de infravermelho das amostras preparadas com suspensões de diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-}. Podem-se observar bandas na região de 3200 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} referentes à água para todas as amostras. Observam-se bandas vibracionais em 1090 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} características à presença de sulfatos mono e bidentados para todas as amostras, exceto para Zr-ref. Bandas em 612 cm^{-1}, atribuídas ao sulfato livre, podem ser observadas nas amostras de diferentes proporções de Zr^{4+}:SO_4^{2-}. Na figura 22 estão representadas as frequências vibracionais na região do infravermelho da diferentes espécies de sulfato: sulfato livre, complexo unidentado, complexo bidentado e complexo bidentado em ponte.

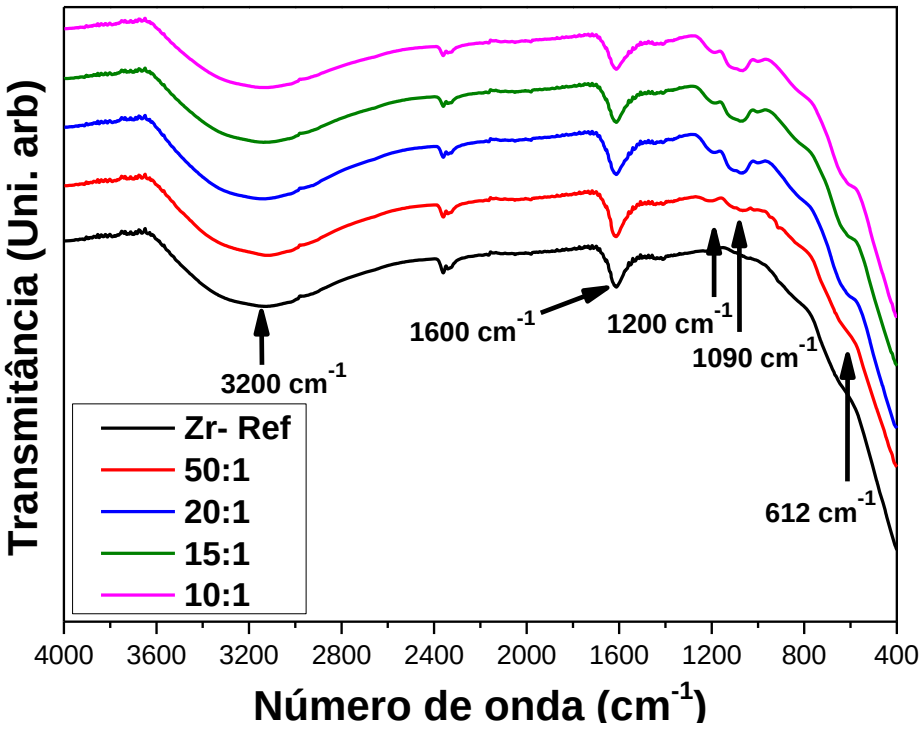


Figura 21: Espectros vibracionais na região do Infravermelho das suspensões com diferentes proporções de Zr^{4+}:SO_4^{2-} e a amostra referência Zr-ref.

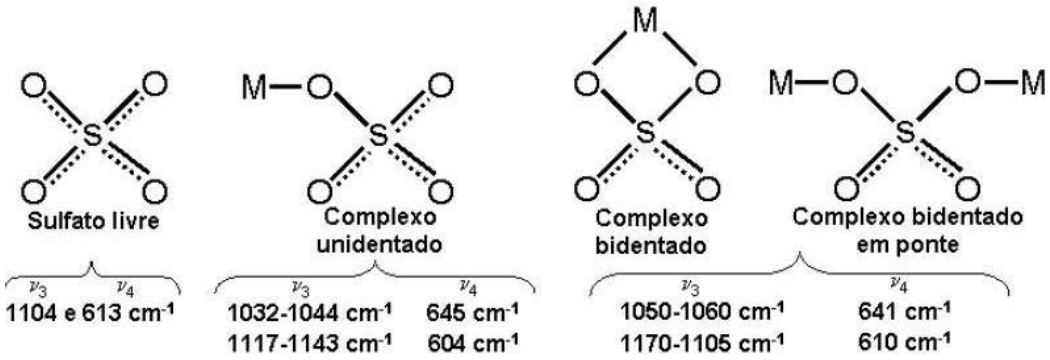


Figura 22: Frequências vibracionais na região do infravermelho de diferentes espécies de sulfato.

A figura 23 apresenta os difratogramas de raios X das amostras preparadas com suspensões de diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-}. Verificam-se picos largos na região em torno de 25° em 2 θ característicos de sólidos com estrutura amorfa. Devido à baixa temperatura de secagem dos filmes (60°C) não foi possível observar a formação das fases cristalinas da zircônia, porém,

todas as amostras apresentam indícios da formação da zircônia monoclínica pelos picos correspondentes a esta fase em 31,7º (PDF – 83-0943).

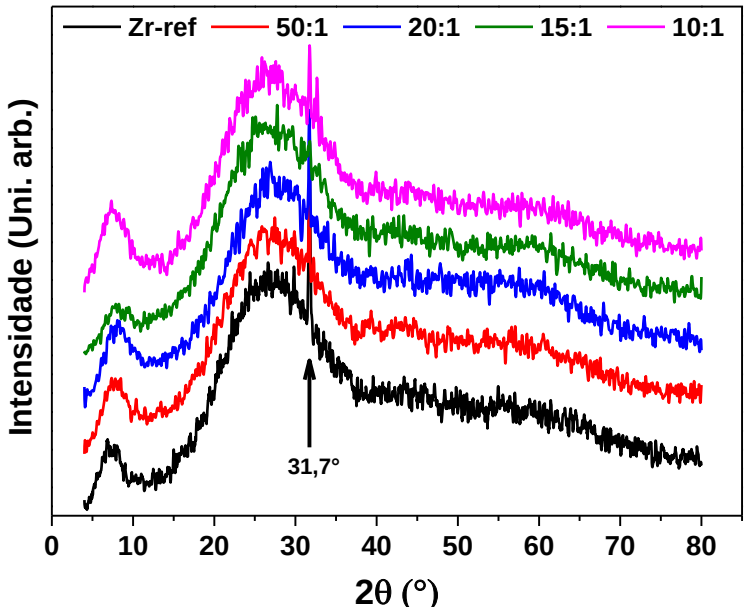


Figura 23: Difratogramas de raios X das suspensões preparadas com diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} e Zr-ref.

Na figura 24 são apresentadas as análises termogravimétricas das amostras preparadas a partir das suspensões com diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-}. A perda da massa gradual observada acima de 230°C para a amostra Zr-ref é caracterizada por dois máximos na curva diferencial DTG, sendo o primeiro em 360°C e o segundo 490°C, podendo ser associados à água de cristalização e de cloro presentes no precursor oxicloreto de zircônio octahidratado ($ZrOCl_2.8H_2O$). A perda de massa de 15% verificada entre 230 e 550°C é consistente com o valor de 16% esperado para as duas etapas envolvidas na formação da zircônia a partir do $ZrOCl_2.8H_2O$ [88]:

$$ZrOCl_2.8H_2O \rightarrow ZrOCl_2 + 8H_2O\uparrow \quad (7)$$

$$ZrOCl_2 + H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2HCl\uparrow \quad (8)$$

A perda de sulfato é esperada na faixa de 680°C devido decomposição de SO_4^{2-} em espécies de SO_3 [89], no entanto, observa-se que as amostras que possuem sulfato tem um pico deslocado na faixa de 520°C a 550°C que pode ser relacionado à perda do sulfato. Esta diminuição na temperatura de eliminação dos compostos com enxofre deve-se a baixa temperatura em que as amostras foram secas (60°C). Já que não houve tratamento térmico nas amostras as ligações do sulfato com a zircônia podem ser menos efetivas. Se as amostras fossem calcinadas a uma temperatura elevada (500°C) a estabilidade das ligações entre o sulfato e a zircônia seria maior proporcionando uma decomposição do sulfato em temperaturas mais elevadas (até 800°C) [90]. Nota-se mínimas variações nas quantidades de espécies com enxofre nas amostras apesar de terem sido empregadas diferentes quantidades de sulfato nas suspensões.

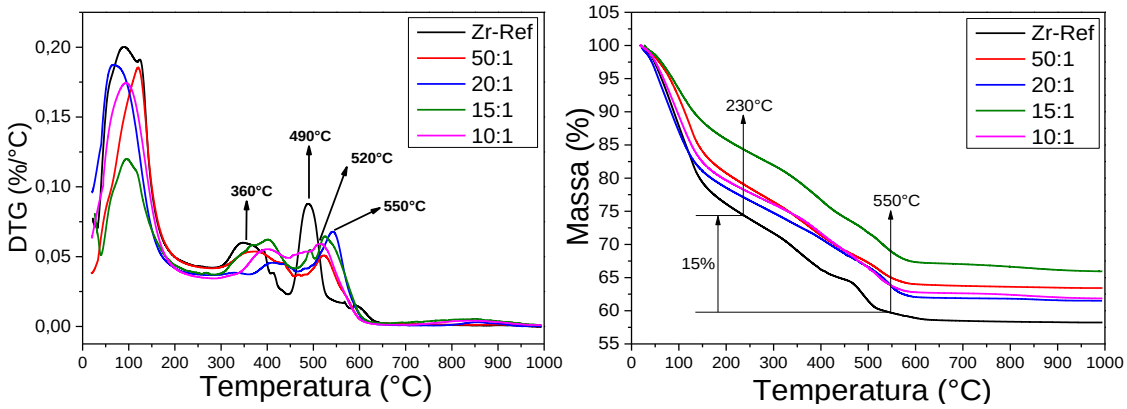
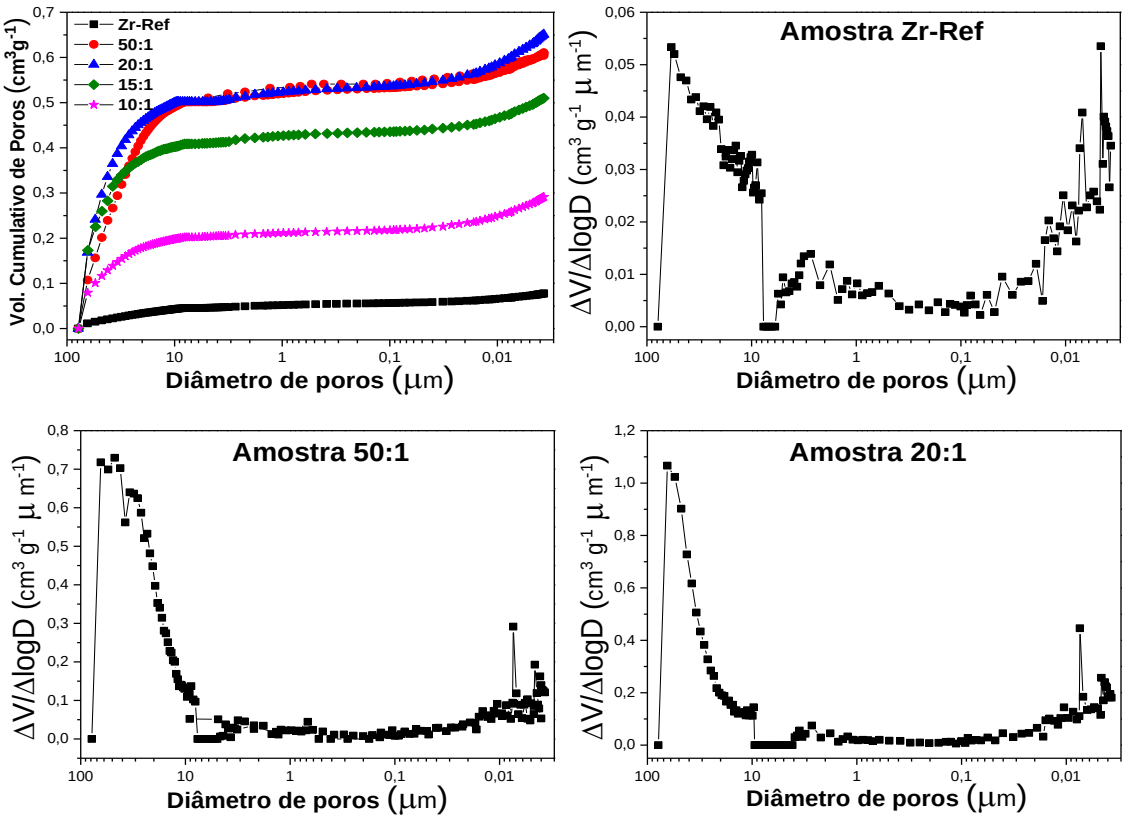


Figura 24: Análise termogravimétrica filmes preparados a partir das suspensões de diferentes proporções de Zr^{4+}:SO_4^{2-} e a amostra referência Zr-ref.

A figura 25 apresenta as distribuições cumulativas e diferenciais de tamanho de poros obtidas por análises de porosimetria de mercúrio dos filmes secos preparados a partir das suspensões. Observou-se que os volumes cumulativos de poros alcançam um valor máximo de 0,65 cm^3g^{-1} para a razão 20:1, que está muito próximo ao observado na amostra com razão 50:1. Pode-se observar que o volume de poros das amostras, atinge um valor limite entre as razões de 50:1 e 20:1, não variando mais com o aumento de sulfato. As

amostras 10:1, 15:1 e 20:1 apresentaram famílias de macroporos com diâmetros médios bem próximos, por volta de 63 μm, como indica a tabela 2. As amostras Zr-ref e 50:1 apresentaram macroporos que variam entre 60 e 10 μm, e 60 e 30 μm, respectivamente. A formação dos macroporos pode ser atribuída a dois fatores: as cavidades formadas pelo empacotamento das estruturas tipo agulhas; e aos interstícios formados pelas partículas do pó após a remoção dos filmes do substrato. Foi possível observar que a densidade aparente diminuiu drasticamente de 2,04 g cm^{-3} na amostra Zr-ref, para 1,01 g cm^{-3} na razão 15:1, podendo ser explicado pelo aumento do volume de poros com a adição de sulfato.

Na tabela 2 também podemos analisar as porosidades obtidas por picnometria de fluído sólido e as densidades reais por picnometria de hélio. Observa-se que as porosidades estão bem próximas considerando o erro de medida de cada amostra, e as amostra com razões 50:1 e 15:1 possuem as maiores porcentagens de poros (67%). Os valores de densidade real das amostras também ficaram bem próximas, atingindo um máximo de 2,80 $g.cm^{-3}$ para a razão 10:1.



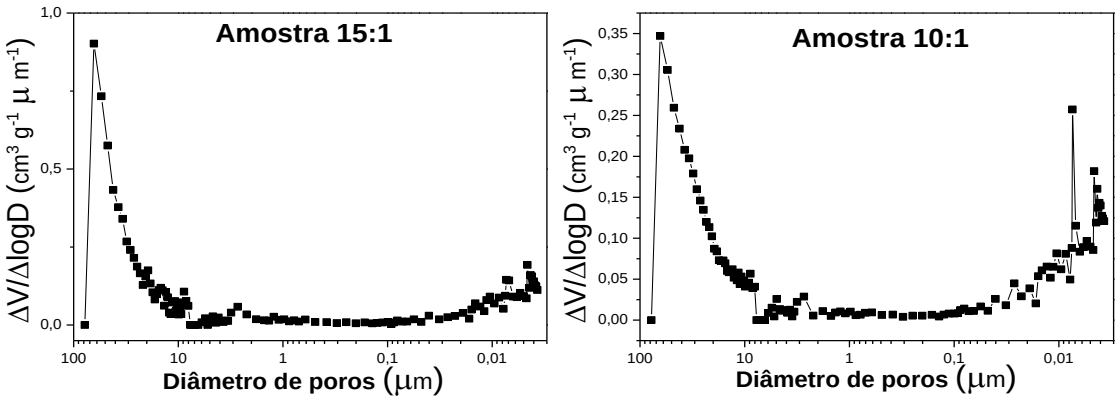
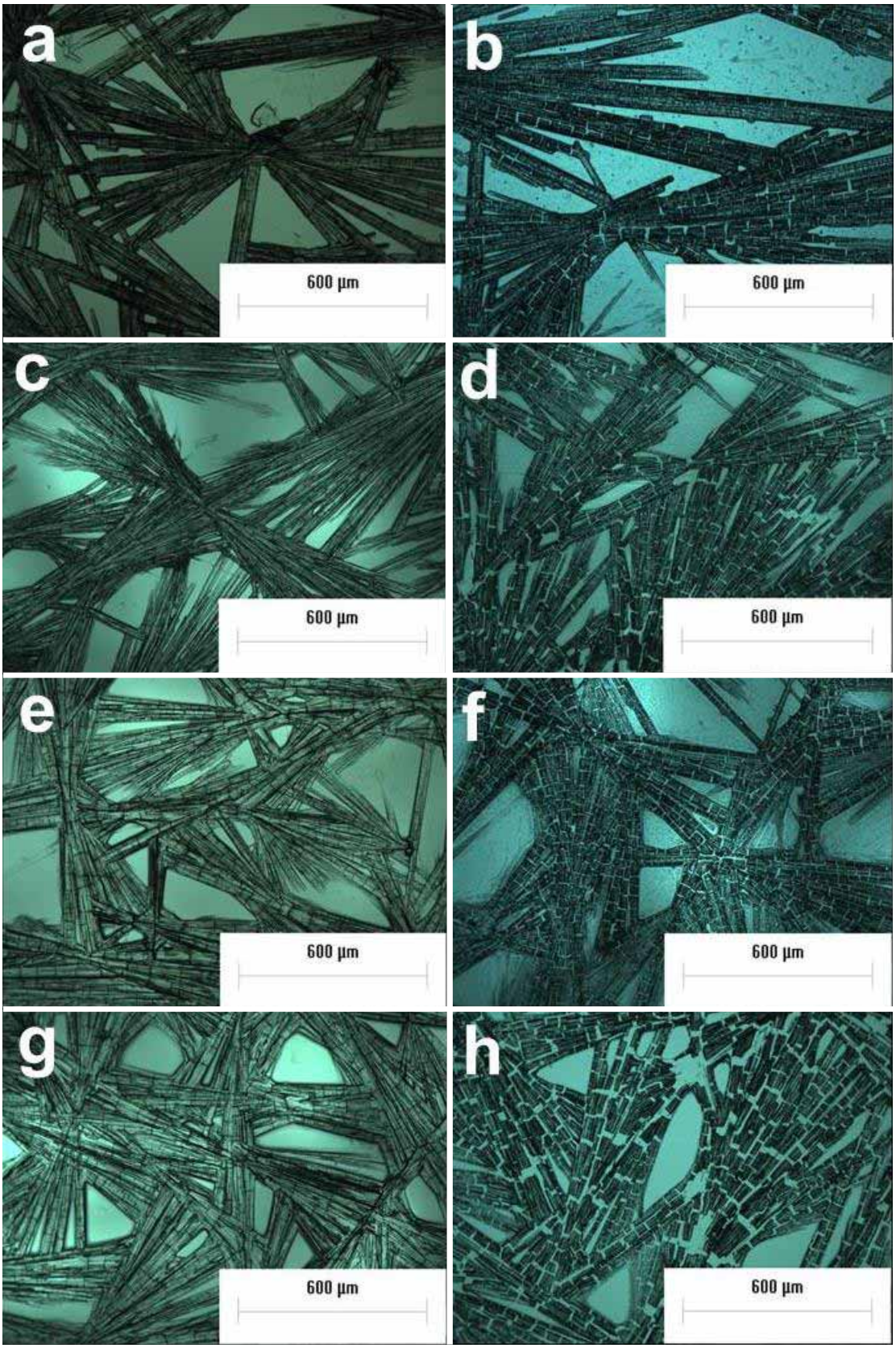


Figura 25: Distribuição cumulativa e diferencial do tamanho de poros dos filmes preparados com diferentes a razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 50:1, 20:1, 15:1 e 10:1, e a amostra referência Zr-ref.

Tabela 2: *Propriedades da textura porosa dos filmes secos preparados a partir de suspensões em função da razão Zr:SO_4 nos sóis.*

Razão Zr^{4+}:SO_4^{2-}	**Densidade Real** ($g.cm^{-3}$)	**Densidade Aparente** ($g.cm^{-3}$)	**Porosidade** (%)	**Volume de poros** ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	**Diâmetro médio de Macroporos** (μm)
Zr-ref	2,76	2,04	56	0,08	60-10
50:1	2,77	1,01	67	0,61	60-30
20:1	2,70	1,04	60	0,65	63,3
15:1	2,74	1,01	67	0,51	63,3
10:1	2,80	1,17	52	0,29	63,4

Na figura 26 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia óptica das suspensões depositadas em vidro. Observa-se que as estruturas poligonais no formato de agulhas estão presentes em todas as amostras. No lado esquerdo estão as amostras antes da secagem a 60°C. Nota-se que as estruturas não apresentam rachaduras em sua extensão, e são mais densas e compactas. Ao lado direito têm-se as amostras secas a 60ºC, e observa-se a presença de rachaduras ao longo de cada estrutura tipo agulha causando, aparentemente, o aumento na largura de cada agulha.


a
600 µm
b
600 µm
c
600 µm
d
600 µm
e
600 µm
f
600 µm
g
600 µm
h
600 µm

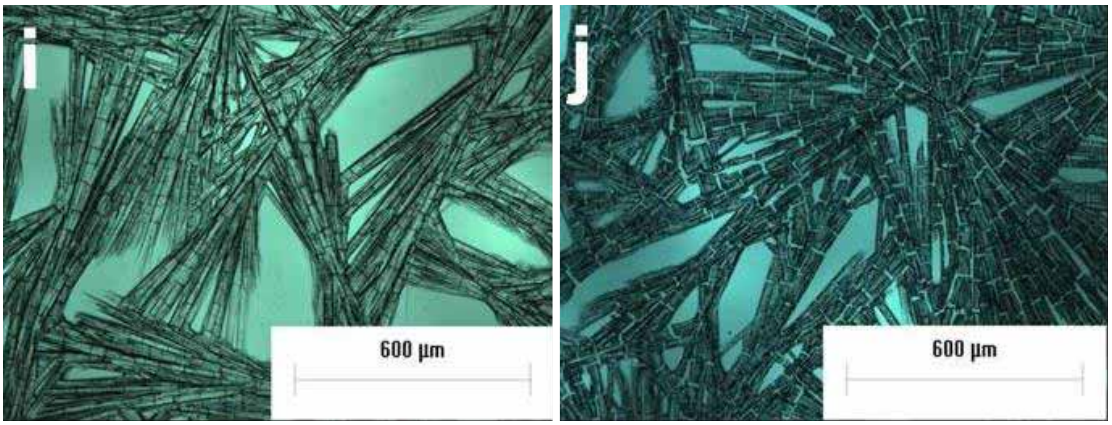
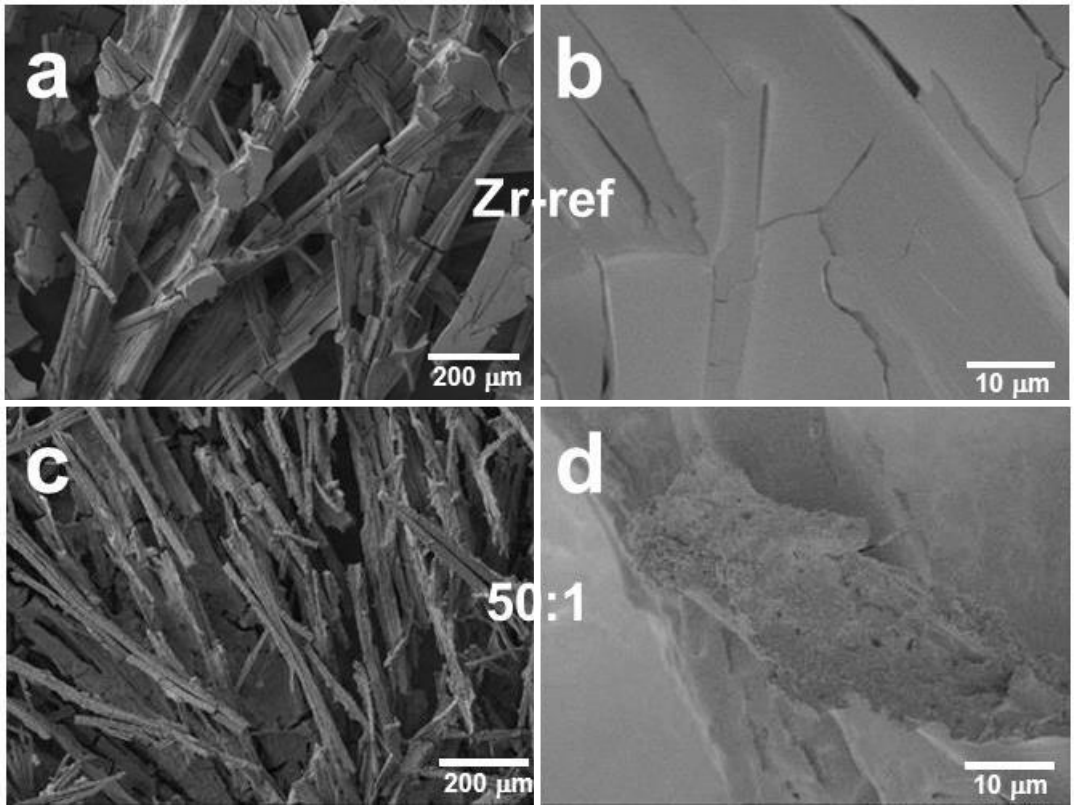


Figura 26: Micrografias dos filmes secos preparados com suspensões: Zr-ref (a e b), e razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 50:1 (c e d), 20:1 (e e f), 15:1 (g e h) e 10:1 (i e j). Antes da secagem estufa no lado esquerdo, e suspensões após a secagem em estufa a 60^{o}C no lado direito.

A figura 27 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes preparados a partir das diferentes suspensões. As estruturas compridas em formas agulhas são observadas como as que aparecem na microscopia óptica. O empilhamento dessas estruturas pode estar relacionado com a porosidade do material.



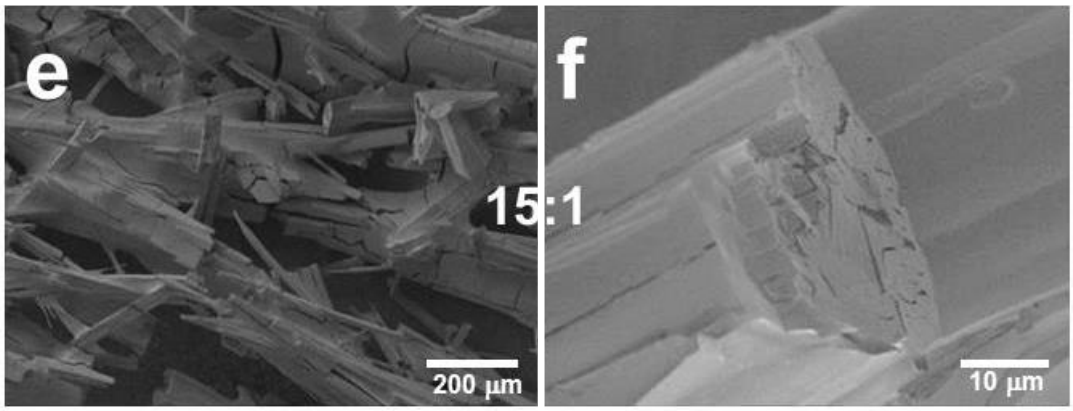


Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes preparados a partir das suspensões de Zr-ref (a e b) e razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 50:1 (c e d) e 15:1 (e e f).

5.2. Conclusões parciais dos filmes preparados a partir das suspensões

Pelos espectros de infravermelho foram observadas bandas em 612 cm^{-1} atribuídas ao sulfato livre e bandas vibracionais em 1090 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} referentes à presença de sulfatos mono e bidentados.

As análises termogravimétricas das amostras indicaram que a decomposição de sulfato pode ocorrer entre 520°C e 550°C, indicando que a ausência de tratamento térmico nas amostras, tornaram as ligações do sulfato com a zircônia menos efetivas.

Observou-se que os volumes cumulativos de poros atingiram um valor máximo de 0,65 cm^3g^{-1} para a filme depositado com a suspenção de razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 20:1, e que a densidade aparente diminuiu drasticamente de 2,04 g cm^{-3} na amostra Zr-ref, para 1,01 g cm^{-3} na razão 10:1, podendo ser explicado pelo aumento do volume de poros decorrente da adição de sulfato. Notou-se que as densidades reais e as porosidades são essencialmente independentes da razão Zr^{4+}:SO_4^{2-}.

As micrografias revelaram a presença estruturas poligonais no formato de agulhas em todas as amostras, e que a secagem a 60°C causa o aparecimento de rachaduras ao longo das agulhas levando a expansão da estrutura.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÕES - *FILMES PREPARADOS A PARTIR DAS EMULSÕES*

6. Emulsões

6.1. Filmes preparados a partir das emulsões com as suspensões contendo diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-}

Foram caracterizados os filmes preparados a partir de emulsões com as suspensões contendo diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} (10:1, 15:1, 20:1, 50:1) e a referência sem sulfato (Zr-ref). A figura 28 representa os espectros na região do infravermelho dos filmes secos, no qual pode-se observar uma frequência vibracional em 613 cm^{-1} para todas as amostras. Nesta região ocorre uma sobreposição das bandas do sulfato livre (613 cm^{-1}) e da rede Zr-O-Zr (610 cm^{-1}). Para a amostra Zr-ref, este pico corresponde apenas às vibrações das ligações no Zr-O-Zr. Quando o sulfato está presente observa-se um leve deslocamento para a esquerda na banda em 613 cm^{-1}, caracterizando a presença de sulfato livre. As bandas em 1600 e 3200 cm^{-1} caracterizam a presença de água nas amostras. A banda em 1080 cm^{-1} indica a presença de tensoativo nos filmes analisados, como pode ser comprovado na figura 29 que mostra os espectros correspondentes aos componentes individuais da emulsão. Como as bandas correspondentes às espécies de sulfatos mono e bidentados estão na mesma região do tensoativo, a avaliação da presença dessas espécies ficaram comprometidas, sendo apenas possível verificar a presença de grupos sulfatos livres pelas bandas em 612 cm^{-1}.

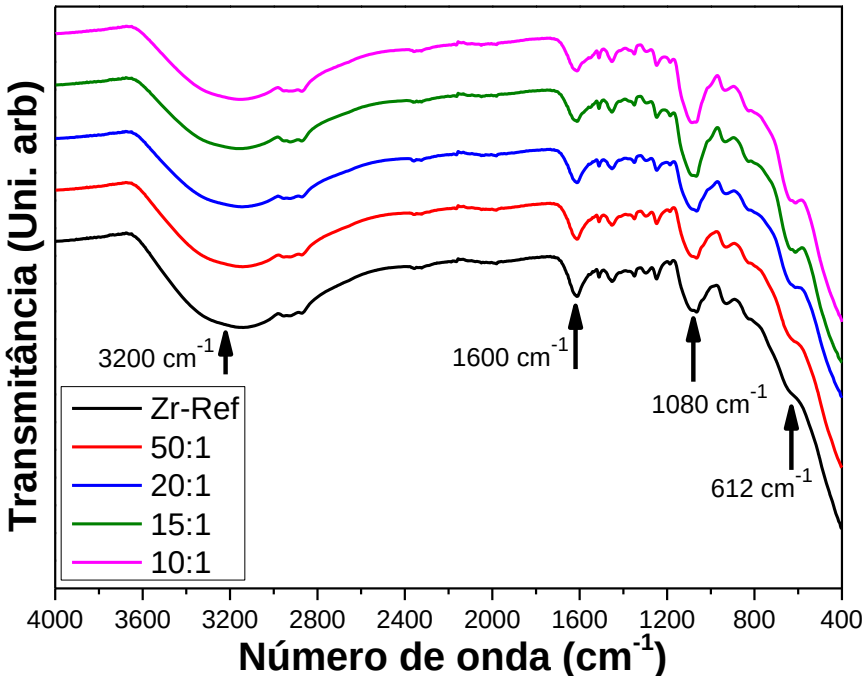


Figura 28: Espectros vibracionais na região do Infravermelho das emulsões preparadas com suspensões de diferentes proporções de Zr^{4+}:SO_4^{2-}, e a Zr-ref.

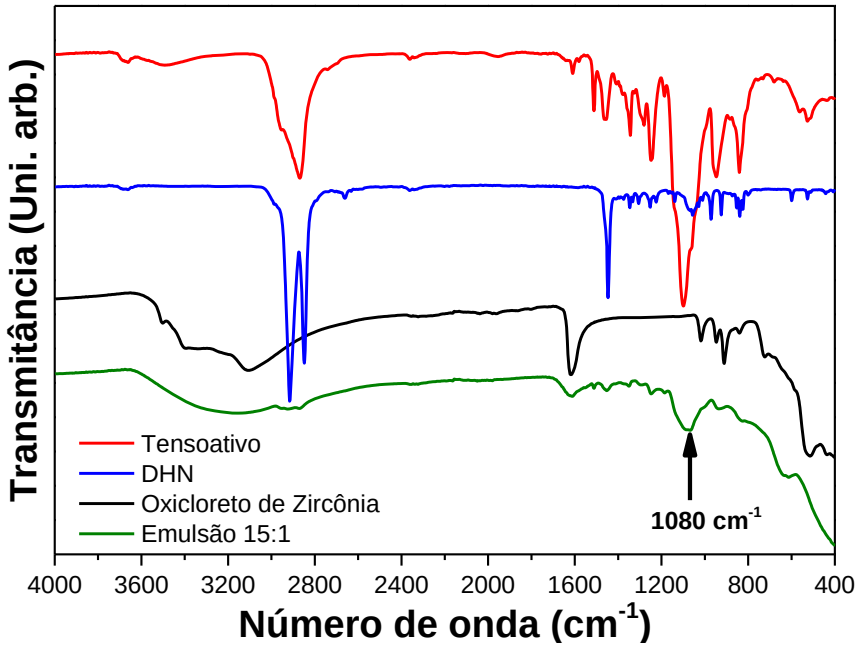


Figura 29: Espectros vibracionais na região do Infravermelho do tensoativo IGEPAL, do óleo decahidronaftaleno (DHN), do oxicloreto de zircônia e da emulsão na razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 15:1.

A figura 30 apresenta os difratogramas de raios X das amostras preparadas a partir de emulsões com suspensões de diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-}. Por se tratar de amostras apenas secas a 60ºC verifica-se picos largos em 25° em 2 θ característicos de sólidos com estrutura amorfa. Apenas a amostra com razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 15:1 apresentou indícios da formação da zircônia monoclínica pelos picos correspondentes a esta fase em 28,2 e 31,2º (PDF – 83-0943).

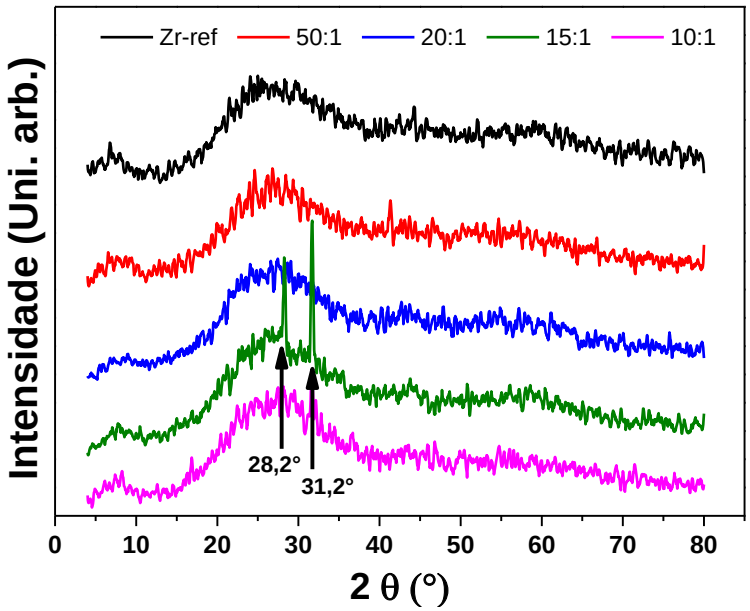


Figura 30: Difratogramas de raios X das emulsões preparadas com suspensões de diferentes razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} e Zr-ref.

Na figura 31 são apresentadas as análises termogravimétricas das amostras preparada a partir das emulsões. As duas etapas de perda de massa da amostra Zr-ref associadas à saída acido clorídrico e água se somam a evaporação do óleo DHN observada entre 200 e 300°C. Na amostra Zr-ref ainda há perda de água e acido clorídrico até. É interessante notar que a temperatura do máximo da curva DTG de perda de sulfato aumenta com o aumento da quantidade de sulfato**.** Isto evidencia que a intensidade da ligação das espécies de sulfato é função da razão Zr^{4+}:SO_4^{2-}.

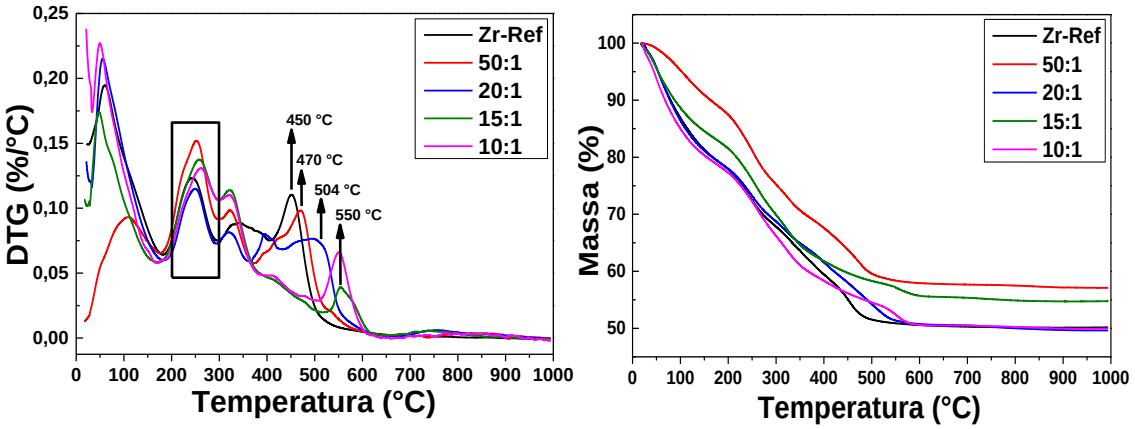
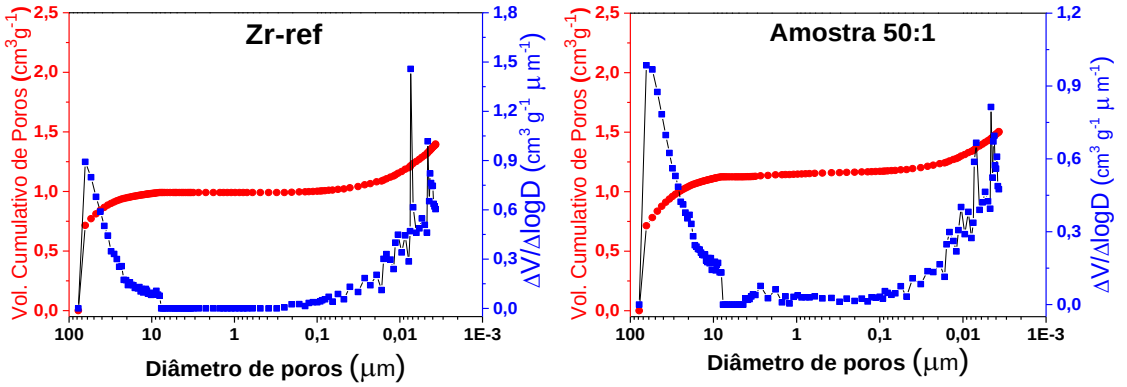


Figura 31: Análise termogravimétrica dos filmes emulsionados com suspensões de diferentes proporções de Zr^{4+}:SO_4^{2-} e a amostra referência Zr-ref.

A figura 32 apresenta as análises de porosimetria de mercúrio dos filmes preparados a partir de emulsões. Observou-se que ocorreu um aumento de volume de poros com o aumento da quantidade de sulfato de 1,40 cm^3g^{-1} (Zr-ref) para 2,42 cm^3g^{-1} (razão 10:1). As amostras contendo razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} apresentou uma família de macroporos com diâmetros médios em torno de 60 μm, (tabela 3) que foi obtido pela distribuição diferencial de tamanho de poros da figura 32. A porosimetria de mercúrio aponta também a presença de uma família de mesoporos em torno de 0,005 μm em todas as amostras.



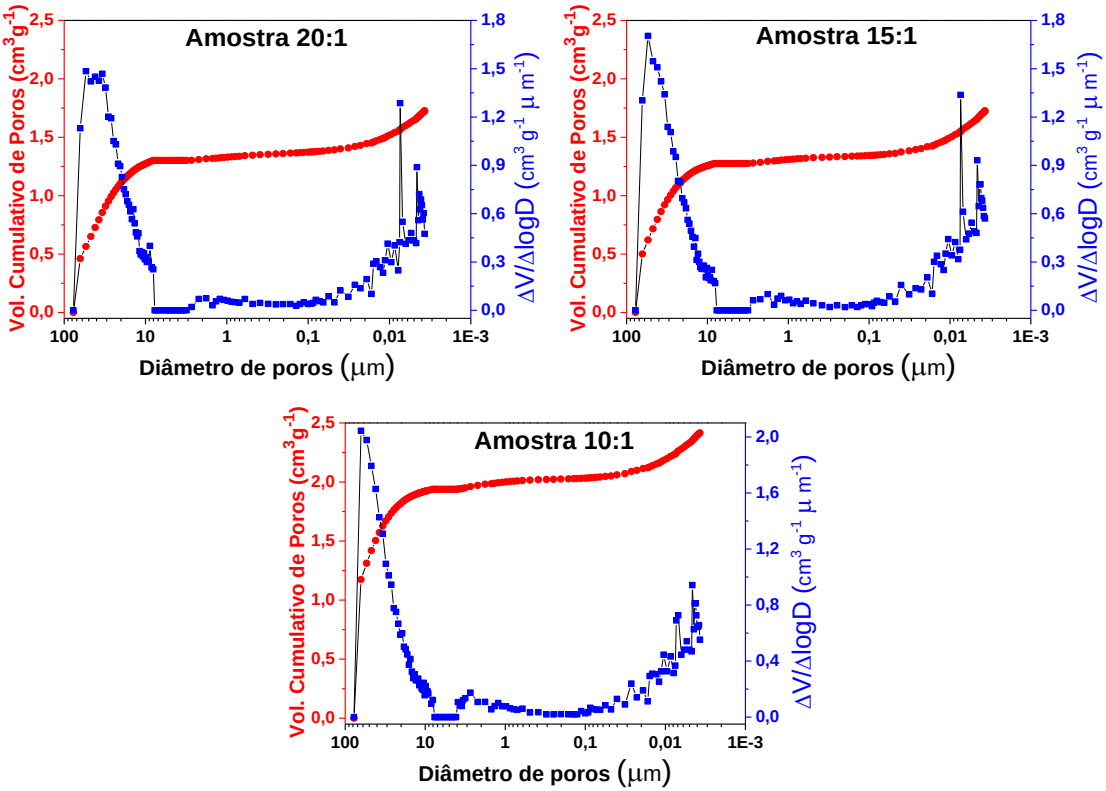


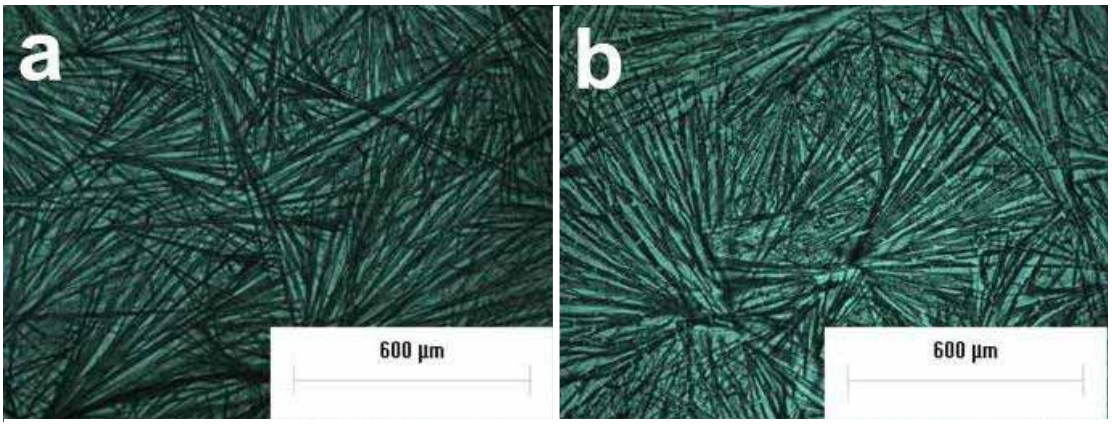
Figura 32: Distribuição cumulativa e diferencial do tamanho de poros dos filmes preparados com 60% de DHN, variando a razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 50:1, 20:1, 15:1 e 10:1, e a amostra referência Zr-ref.

Os resultados de porosidade, volume de poros, densidades aparente e real e tamanho de poros das amostras, são apresentados na tabela 3. As amostras de filmes obtidos a partir de emulsões apresentaram valores para as densidades reais que aumentam com a quantidade de sulfato. Observou-se que quanto maior a quantidade de sulfato, maiores são o volume de poros, a densidade real, e a porosidade, atingindo um volume de poros de 2,42 cm^3g^{-1}, densidade real de 2,75 gcm^{-3} e uma porosidade de 84% para a razão de 10:1.

Tabela 3: *Propriedades da textura porosa dos filmes preparados a partir de emulsões.*

Razão Zr^{4+}:SO_4^{2-}	**Densidade Real** ($g.cm^{-3}$)	**Densidade Aparente** ($g.cm^{-3}$)	**Porosidade** (%)	**Volume de poros** ($cm^3.g^{-1}$)	**Diâmetro médio de Macroporos** (μm)
Zr-ref	2,17	0,72	60,	1,40	64
50:1	2,24	0,66	64	1,50	64
20:1	2,27	0,58	65	1,73	42
15:1	2,58	0,58	81	1,73	54
10:1	2,75	0,41	84	2,42	63

A microestrutura dos filmes sólidos foram analisados para determinação das características porosas do material final em função da razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} nas amostras preparadas a partir de emulsões. Na figura 33 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia óptica das emulsões depositadas em vidro antes da secagem em estufa (lado esquerdo) e depois da secagem a 60ºC (lado direito). Observa-se que as estruturas poligonais no formato de agulhas estão presentes em todas as amostras. O filmes preparados a partir de todas as emulsões apresentam microestruturas uniformes e homogêneas. É possível observar que após o tratamento térmico todas as amostras apresentam rachaduras em suas estruturas poligonais, explicado pela perda do solvente. A figura 33 i-j mostra que a maior quantidade de sulfato proporciona um aumento no tamanho das estruturas.



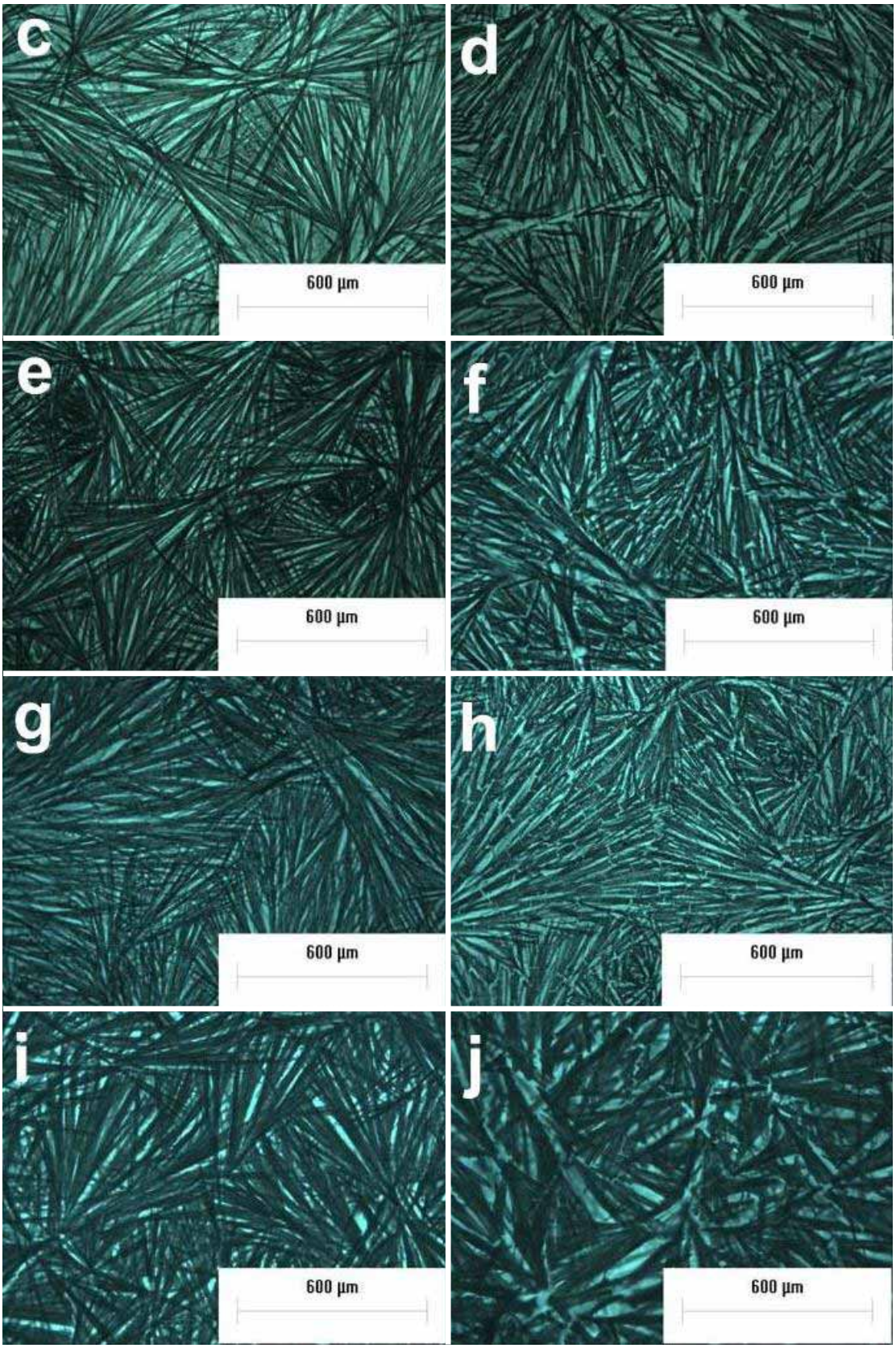
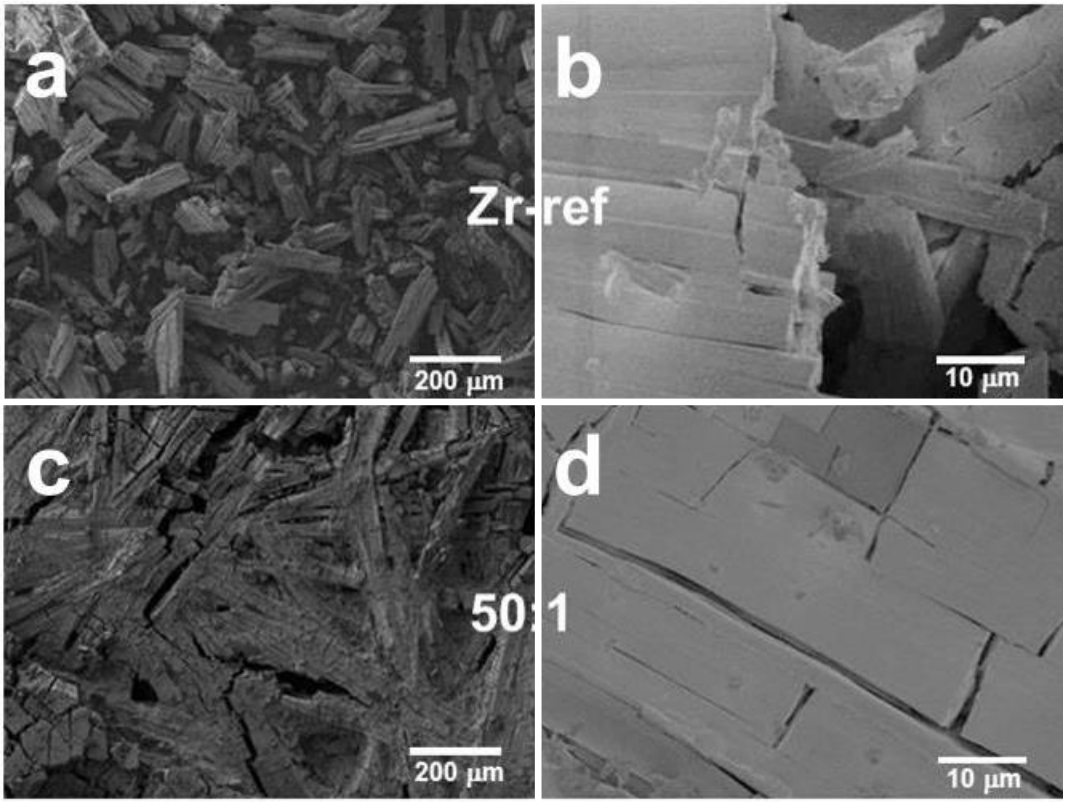


Figura 33: Micrografias dos filmes preparados a partir de emulsões: Zr-ref (a e b), e razões Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 50:1 (c e d), 20:1 (e e f), 15:1 (g e h) e 10:1 (i e j).

Lado esquerdo: antes da secagem; lado direito: suspensões após secagem a 60°C.

A figura 34 apresenta as micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras resultantes das emulsões. As estruturas alongadas em formas de agulhas e as rachaduras presentes em sua extensão podem ser observadas com mais detalhes em relação as que aparecem na microscopia óptica. Os filmes preparados por estas emulsões apresentam estruturas semelhantes aos filmes finos de ZrO_2 preparados por SOO *et. al.* [91]. O empilhamento dessas estruturas é facilmente observado na figura 34f, no qual apresenta espaços vazios entre as agulhas que são, responsáveis pela porosidade do material.



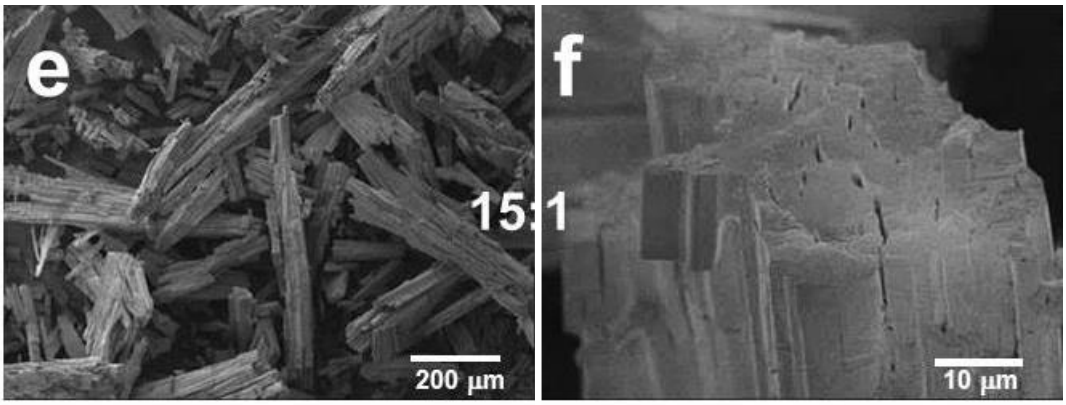


Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes preparados com as emulsões contendo a suspensão de Zr-ref (a e b) e Zr^{4+}:SO_4^{2-} **=** 50:1 (c e d) e 15:1 (e e f).

6.2. Conclusões parciais

Os espectros de infravermelho indicam uma banda em 612 cm^{-1} atribuído ao sulfato livre observado nas amostras de diferentes proporções de Zr^{4+}:SO_4^{2-}, assim como foi observado nas suspensões. Observou-se uma banda em 1080 cm^{-1} relacionada à presença de tensoativo nos filmes analisados.

Verificou-se pelos difratogramas de raios X que as amostras preparadas a partir de emulsões possuem estrutura amorfa, e a amostra com razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 15:1 apresentou indícios da formação da zircônia monoclínica.

Foi possível observar pelas análises termogravimétricas que a perda de massa do óleo se soma ao processo de saída de acido clorídrico e de agua entre 200°C e 300°C na amostra Zr-ref. Com a adição de sulfato observou uma temperatura máxima de decomposição de sulfato em 560°C para as razões 10:1 e 15:1 de Zr^{4+}:SO_4^{2-}.

As análises de porosimetria de mercúrio mostraram um aumento de volume de poros com o aumento da quantidade de sulfato de 1,40 $cm^3.g^{-1}$ (Zr-ref) para 2,42 cm^3 g^{-1} (Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 10:1), diferentemente do verificado nos filmes não emulsionados que apresentaram valores bem menores. Os filmes apresentaram macroporos com diâmetro médio em torno de 63 μm, indícios de uma família de mesoporos inferior a 0,005 μm.

Observou-se que quanto maior a quantidade de sulfato, maior é o volume de poros, a densidade real, e a porosidade, atingindo um volume de poros de 2,42 $cm^3.g^{-1}$, densidade real de 2,75 gcm^{-3} e uma porosidade de 84% para a razão amostra com Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 10:1.

As micrografias das emulsões mostram as estruturas no formato de agulhas e as rachaduras presentes ao longo de sua extensão, semelhantes às observadas nas amostras não emulsionadas, no entanto, com uma mais homogênea devido a uma elevada viscosidade causada pela adição da fase oleosa. Nota-se que o empilhamento dessas estruturas forma vazios entre essas agulhas que são responsáveis em parte pela porosidade do material.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES GERAIS

7. Conclusões Finais

Na deposição da emulsão de razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} de 15:1 com 60% de DHN nos substratos de aço carbono e de cobre foi observado à oxidação das superfícies dos mesmos, devido ao caráter ácido da emulsão. No substrato de alumínio, apesar de minimizado, esse efeito também foi observado. Portanto, para uma possível deposição destes filmes nesses substratos, será necessário proteger contra a corrosão a superfície destes metais. Nos substratos de PET e vidro a emulsão apresentou boa aderência, mostrando uma afinidade com as superfícies destes materiais.

As emulsões possuem maiores ângulos de contato com o substrato do que as suspensões devido à presença da fase apolar que aumenta a viscosidade e diminui a afinidade do substrato com o sistema coloidal. Os resultados mostraram que a suspensão de razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 15:1 possuiu a melhor molhabilidade da superfície nos substratos de alumínio e vidro.

Os espectros de infravermelho evidenciaram bandas em 612 cm^{-1} atribuídas ao sulfato livre, tanto para as suspensões quanto para as emulsões. Bandas em 1090 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} referentes à presença de sulfatos mono e bidentados, foram observados apenas nas suspensões, pois nas emulsões essas bandas foram mascaradas pela presença de tensoativo que possui vibrações na mesma região.

Nas análises termogravimétricas observou-se que a amostra referencia (Zr-ref) apresentou perdas de massas características da eliminação de agua de cristalização e de ácido clorídrico presentes precursor oxicloreto de zircônio octahidratado ($ZrOCl_2.8H_2O$), somadas a evaporação ao do óleo. Em relação às amostras com sulfato, assim como o ocorrido com as suspensões, a realização da secagem das amostras a 60ºC pode ter tornado a decomposição do sulfato susceptível a temperaturas mais baixas do que o observado na literatura.

A avaliação das características porosas dos filmes secos mostrou que as características das emulsões são mais favoráveis para o desenvolvimento de um revestimento cerâmico poroso a base de zircônia, confirmando que com o aumento da quantidade de sulfato, o volume de poros (de 1,40 cm^3g^{-1} (Zr-ref)

para 2,42 cm^3g^{-1} (Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 10:1)), a densidade real (2,17 gcm^{-3} (Zr-ref) para 2,75 gcm^{-3} (Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 10:1)), e a porosidade (60,0% (Zr-ref) para 83,7% (Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 10:1)) aumentam. O tamanho dos macroporos fica em torno de 60 μm para todas as amostras e há indícios de mesoporos de tamanho inferior a 0,05 μm.

Pelos difratogramas de raios X observou-se que os recobrimentos preparados a partir das emulsões possuem estrutura amorfa, exceto a amostra com razão Zr^{4+}:SO_4^{2-} = 15:1 que apresentou indícios da formação de zircônia monoclínica.

A forma das estruturas tipo agulhas é mais uniforme e homogênea para os filmes preparados a partir de emulsões. Já para as suspensões depositadas observam-se estruturas mais fragmentadas e menor regularidade.

Com estes conjunto de resultados concluiu-se que a partir de moldes de poros baseados emulsões associados ao processo sol-gel podem ser obtidos filmes cerâmicos com elevadas porosidades e volumes de poros, baixas densidades aparentes e homogeneidade das estruturas formadas na superfície.

CAPÍTULO 8 - PERSPECTIVAS

8. PERSPECTIVAS

Avaliar: a) se o longo tempo de secagem é mesmo necessário; b) se a diálise é eficaz na remoção do excesso de cloreto presente no precursor oxicloreto de zircônio; c) como ocorre crecimento das estruturas alondadas na forma de agulhas e o motivo do aparecimento de rachaduras após a secagem; d) a influência da viscosidade na formação e nas propriedades dos filmes porosos;

Buscar um tratamento de superfície para metais que suporte a acidez da emulsão na deposição do filme;

Caracterizar experimentalmente a aderencia do filme ao substrato;

Correlacionar os resultados de DRX com a molhabilidade;

Realizar: a) análise de adsorção-dessorção de N_2 para comprovar a presença de mesoporos; b) análise de XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) para caracterizar quantitativamente os tipos de ligações na superfície do material;

Realizar testes para comprovar a aplicação do filme poroso como isolante térmico.

CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS

9. Referências

1 SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures . **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4093-4138, May 2002.

2 CARVALHO, R. A. M.; SILVA, A. N. R.; SILVA, M. L. P. Produção e caracterização de filmes finos nanoporosos e protetores obtidos por polimerização por plasma de TEOS. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, n. 3, p. 141-148, set. 2006.

3 CHIANG, A. S. T.; CHAO, K. Membranes and films of zeolite and zeolite like materials. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, p. 1899-1910, Jan. 2001.

4 McLEARY, E. E.; JANSEN, J. C.; KAPTEIJN, F. Zeolite based films, membranes and membrane reactors: progress and prospects. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 198-220, 2006.

5 FOWLER, C. E.; BURKETT, S. L.; MANN, S. Synthesis and characterization of ordered organo-silica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture. **Chemical Communications**, p. 1769-1770, Jan. 1997.

6 HALL, S. R.; FOWLER, C. E.; MANN, S; LEBEAU, B. Template-directed synthesis of bi-functionalized organo-MCM-41 and phenyl-MCM-48 silica mesophases. **Chemical Communications**, p. 201-202, 1999.

7 HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3216-3251, May 2006.

8 ANWANDER, R. SOMC@PMS. Surface organometallic chemistry at periodic mesoporous silica. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4419-4438, Nov. 2001.

9 ANGELOS, S.; JOHANSSON, E.; STODDART, J. F.; ZINK, J. I. Meslostructured silica supports for functional materials and molecular machines. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 14, p. 2261-2271, 2007.

10 VINOGRADOV, A. V.; AGAFONOV, A. V.; VINOGRADOV, V. V. Studies on the effect of the stabilizer activity on the structure and properties of titaniabased hybrid films. **Russian Chemical Bulletin**, v. 60, n. 9, p. 1862-1870, Sept. 2011.

11 WANG, X.; LIU, R.; WAJE, M. M.; CHEN, Z.; YAN, Y.; BOZHILOV, K. N.; FENG, P. Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 10, p. 2395-2397, Apr. 2007.

12 NOTESTEIN, A.; KATZ, J. M. Enhancing heterogeneous catalysis through cooperative hybrid organic-inorganic interfaces. **Chemistry - A European Journal**, v. 12, p. 3954-3965, May 2006.

13 GOETTMANN, F.; GROSSO, D.; MERCIER, F.; MATHEY, F.; SANCHEZ, C. Oligand grafted on periodically organised mesoporous silicas for one-pot bifunctionnalcatalysis: coupling of base catalysed Knoevenagel condensation with in situ Rh cataysed hydrogenation. **Chemical Communication**, p. 1240-1241, 2004.

14 STOVER, D.; FUNKE, C. Directions of the development of thermal barrier coatings in energy applications. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 92/93, p. 195-202, Aug. 1999.

15 NICHOLLS, J. R.; LAWSON, K. J.; JOHNSTONE, A.; RICKERBY, D. S. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs. **Surface and Coatings Technology**, v. 151/152, p. 383-391, Mar. 2002.

16 JADHAV, A.; PADTURE, N. P.; WU, F.; JORDAN, E. H.; GELL, M. Thick ceramic barrier coatings with high durability deposited using solution-precursor plasma spray. **Materials Science and Engineering**: A, v. 405, p. 313-320, Sept. 2005.

17 SADOOGHI, P.; AGHANAJAFI, C. Thermal analysis for transient radiative cooling of a conducting semitransparent layer of ceramic in hightemperature applications. **Infrared Physics & Technology**, v. 47, p. 278-285, Jan. 2006.

18 DOMBROVSKY, L. A.; TAGNE, H. K.; BAILLIS, D.; GREMILLAND, L. Near-infrared radiative properties of porous zircônia ceramics. **Infrared Physics & Technology**, v. 51, p. 44-53, July 2007.

19 LOPEZ, T.; NAVARRETE, J.; GOMEZ, R.; NOVARO, O.; FIGUERAS, F.; ARMENDARIZ, H. Preparation of sol-gel sulfated ZrO_2-SiO_2 and characterization of its surface acidity. **Applied Catalysis A**: General, v. 125, p. 217-232, Jan. 1995.

20 ARATA, K.; HINO, M. Preparation of superacids by metal-oxides and their catalytic action. **Materials Chemistry and Physics**, v. 26, n. 3/4, p. 213-237, Nov. 1990.

21 ROSA, M. A. A. **Espumas cerâmicas produzidas pela conjugação dos processos sol-gel, aeração e emulsificação**. 2012. 147 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

22 IEVLEV, V. M.; SOLNTSEV, K. A.; SINEL'NIKOV, A. A.; SOLDATENKO, S. A.; VOZGOR'KOV, A. M. Orientation and microstructure of chemoepitaxial ZrO_2 films. **Inorganic Materials**, v. 47, n. 4, p. 402-407, 2011.

23 YU, J. J.; ZHANG, J. Y.; BOYD, I. W. Formation of stable zirconium oxide on silicone by photo-assisted sol–gel processing. **Applied Surface Science**, v. 186, p. 190-194, Jan. 2002.

24 KURNIAWAN, T.; CHEONG, K. Y.; RAZAK, K.; LOCKMAN, Z.; AHMAD, N. Oxidation of sputtered Zr thin film on Si substrate. **Journal of Materials Science**: Materials in Electronics, v. 22, p. 143-150, 2011.

25 AARIK, J.; MANDAR, H.; KIRM, M. Spectroscopic characterization of ZrO_2 thin films grown by atomic layer deposition. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences**, v. 52, n. 3, p. 289-298, Apr. 2003.

26 WANG, J.; LIU, X.; REN, S.; GUAN, F.; YANG, S. Mechanical properties and tribological behavior of ZrO_2 thin films deposited on sulfonated self-assembled monolayer of 3-mercaptopropyl trimethoxysilane. **Tribology Letters**, v. 18, n. 4, p. 429-436, Apr. 2005.

27 LU, F.; ZHANG, J.; HUANG, M.; NAMAVAR, F.; EWING, R. C.; LIAN, J. Phase transformation of nanosized ZrO2 upon thermal annealing and intense radiation. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115, p. 7193-7201, 2011.

28 SOO, M. T.; PRASTOMO, N.; MATSUDA, A.; KAWAMURA, G.; MUTO, H.; NOOR, A. F. M.; LOCKMAN, Z.; CHEONG, K. Y. Elaboration and characterization of sol–gel derived ZrO_2 thin films treated with hot water. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 13, p. 5250-5258, Apr. 2012.

29 BADWAL, S. P. S.; CIACCHI, F. T.; MILOSEVIC, D. Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation. **Solid State Ionics**, v. 136/137, p. 91-99, 2000.

30 CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 559-614, May 1995.

31 SAHOO, N. K.; SHAPIRO, A. P. MgO-Al_2O_3-ZrO_2 amorphous ternary composite: a dense and stable optical coating. **Applied Optics**, v. 37, n. 34, p. 8043-8056, Dec. 1998.

32 NGAI, T.; QI, W. J.; SHARMA, R.; FRETWELL, J.; CHEN, X.; LEE, J. C.; BANERJEE, S. Electrical properties of ZrO_2 gate dielectric on SiGe. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 4, p. 502-504, Jan. 2000.

33 BECKER, J.; HALD, P.; BREMHOLM, M.; PEDERSEN, J. S.; CHEVALLIER, J.; IVERSEN, B. I.; IVERSEN, B. B. Critical size of crystalline ZrO_2 nanoparticles synthesized in nearand supercritical water and supercritical isopropyl alcohol. **ACS Nano**, v. 2, n. 5, p. 1058-1068, May 2008.

34 CAMERON, M. A.; GEORGE, S. M. ZrO_2 film growth by chemical vapor deposition using zirconium tetra-tert-butoxide. **Thin Solid Films**, v. 348, n. 1/2, p. 90-98, July 1999.

35 LEE, J. S.; MATSUBARA, T.; SEI, T.; TSUCHIYA, T. Preparation and properties of Y_2O_3-doped ZrO_2 thin films by the sol-gel process. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 5249-5256, 1997.

36 OUYANG, J. H.; SASAKI, S. Unlubricated friction and wear behavior of low-pressure plasma-sprayed ZrO_2 coating at elevated temperatures. **Ceramics International**, v. 27, n. 3, p. 251-260, 2001.

37 ROEST, R.; HENESS, G.; LATELLA, B.; BEN-NISSAN, B. Fracture toughness of nanoscale zirconia coatings on titanium substrates. In: STRUCTURAL INTEGRITY AND FRACTURE INTERNATIONAL CONFERENCE, 2004, Brisbane. **Proceedigs**... Brisbane: Australia Fracture Group, 2004. p. 325-330. Disponível em: <espace.library.uq.edu.au/view//UQ:10016>. Acessoem: 22 jun.2014.

38 MOULZOLF, S. C.; LAD, R. J.; BLAU, P. J. Microstructural effects on the friction and wear of zirconia films in unlubricated sliding contact. **Thin Solid Films**, v. 347, p. 220-225, 1999.

39 JONSSON, A. K.; NIKLASSON, G. A.; VESZELEI, M. Electrical properties of ZrO_2 thin films. **Thin Solid Films**, v. 402, p. 242-247, 2002.

40 CHANG, S.; DOONG, R. ZrO_2 thin films with controllable morphology and thickness by spin-coated sol-gel method. **Thin Solid Films**, v. 489, n. 1/2, p. 17-22, Oct. 2005.

41 CHUAH, G. K.; JAENICKE, S.; PONG, B. K. The preparation of high surface area zirconia. Pat II: influence of precipitating agent and digestion on the morphology and microstructure of hydrous zircon. **Journal of Catalysis**, v. 175, p. 80-92, 1998.

42 HOUSSA, M.; AFANASEV, V. V.; STESMANS, A.; HEYNS, M. M. Variation in the fixed charge density of SiO_x/ZrO_2 gate dielectric stacks during postdeposition oxidation. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 1885-1887, Sept. 2000.

43 TAUBER, R. N.; DUMBRI, A. C.; CAFFREY, R. E. Preparation and properties of pyrolytic zirconium dioxide films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 118, p. 747-754, 1991.

44 BALOG, M.; SCHIEBER, M.; MICHMAN, M.; PATAI, S. The characteristics of growth of films of zirconium and hafnium oxides (ZrO_2, HfO_2) by thermal decomposition of zirconium and hafnium β–diketonate complexes in the presence and absence of oxygen. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 126, p. 1203-1207, 1979.

45 KWOK, C. K.; AITA, C. R. The transition from a-Zr to a-ZrO2 growth in sputterdeposited films as a function of gas O_2 content, rare-gas type, and cathode voltage. **Journal of Vacuum Science & Technology A**: Vacuum, Surfaces, and Films, v. 7, p. 1235-1239, 1989.

46 KWOK, C. K.; AITA, C. R. Near-band gap optical behavior of sputter deposited α- and $\alpha + \beta$-ZrO_2 films. **Journal of Applied Physics**, v. 66, p. 2756-2758, 1989.

47 WENG, L.; BAO, X.; SAGOE-CRENTSIL, K. Effect of acetylacetone on the preparation of PZT materials in sol-gel processing. **Materials Science and Engineering**: B, v. 96, p. 307-312, 2002.

48 KAO, A. S. Comparison of zirconia thin films sputtered from metal and compound targets by reactive ion-beam process. **Journal of Applied Physics**, v. 69, p. 3309-3315, 1991.

49 POPOVICI, M.; DE-GRAAF, J.; VERSCHUUREN, M. A.; GRAAT, P. C. J.; VERHEIJEN, M. A. Zirconia thin film preparation by wet chemical methods at low temperature. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 630-634, 2010.

50 CASSIR, M.; GOUBIN, F.; BERNAY, C.; VERNOUX, P.; LINCOT, D. Synthesis of ZrO_2 thin films by atomic layer deposition: growth kinetics, structural and electrical properties. **Applied Surface Science**, v. 193, p. 120-128, 2002.

51 MORITA, M.; FUKUMOTO, H.; IMURA, T.; OSAKA, Y.; ICHIHARA, M. Growth of crystalline zirconium dioxide films on silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 58, p. 2407-2409, 1985.

52 BRENIER, R.; GAGNAIRE, A. Densification and aging of ZrO_2 films prepared by solgel. **Thin Solid Films**, v. 392, p. 142-148, 2001.

53 KURIAKOSE, T. A.; KALKURA, S. N.; PALANICHAMY, M.; ARIVUOLI, D.; DIERKS, K.; BOCELLI, G.; BETZEL, C. Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanolbased sol-gel technique at low temperature. **Journal of Crystal Growth**, v. 263, p. 517-523, 2004.

54 BALAMURUGAN, A.; KANNAN, S.; RAJESWARI, S. Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment. **Materials Letters**, v. 57, p. 4202-4205, 2003.

55 BRADLEY, D. C. Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials. **Chemical Reviews**, v. 89, p. 1317-1322, 1989.

56 WANG, C.; YING, J. Y. Sol-gel synthesis hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 3113-3120, 1999.

57 DOSCHER, H.; LILIENKAMP, G.; ISKRA, P.; DAUM, W.; HELSCH, G.; BECKER, S.; WROBEL, R. J.; WEISS, H.; SUCHORSKI, Y. High-quality ZrO_2/Si (0 0 1) thin films by a sol-gel process: preparation and characterization. **Journal of Applied Physics**, v. 107, p. 094103/1-094103/7, 2010.

58 MENG, Q. B.; FU, C. H.; EINAGA, Y.; GU, Z. Z.; FUJISHIMA, A.; SATO, O. Assembly of highly ordered three-dimensional porous structure with nanocrystalline TiO_2 semiconductors. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 1, p. 83-88, 2002.

59 RYOO, R.; KO, C. H.; KRUK, M.; ANTOCHSHUK, V.; JARONIEC, M. Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: array of uniform mesopores or mesopore-micropore network?. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 48, p. 11465-11471, 2000.

60 BRINKER, C. J.; SCHERRER, G. W. **Sol-gel science**: the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990.

61 WOUDENBERG, F. C. M.; SAGER, W. F. C.; ELSHOF, J. E. T.; VERWEIJ, H. Nanostructured dense ZrO_2 thin films from nanoparticles obtained by emulsion precipitation. **Journal of American Ceramic Society**, v. 87, n. 8, p. 1430-1435, 2004.

62 MARTIN, F.; LOPEZ, M. C.; CARRERA, P.; RAMOS-BARRADO, J. R.; LEINEN, D. XPS depth profile study of porous zirconia films deposited on stainless steel by spray pyrolysis: the problem of substrate corrosion. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 1, p. 8-16, Jan. 2004.

63 BACKOV, R. Combining soft matter and soft chemistry: integrative chemistry towards designing novel and complex multiscale architectures. **Soft Matter**, v. 2, n. 6, p. 452-464, June 2006.

64 STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **Journal of American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

65 PAIVA, A. E. M.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Processing and thermomechanical evaluation of fibre-reinforced alumina filters. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 2641-2649, 1999.

66 ÁLVAREZ, S.; FUERTES, A. B. Synthesis of macro/mesoporous silica and carbon monoliths by using a commercial polyurethane foam as sacrificial template. **Materials Letters**, v. 61, p. 2378-2381, 2007.

67 COLOMBO, P. Engineering porosity in polymer-derived ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1389-1395, 2008.

68 POTOCZEK, M. Gelcasting of alumina foams using agarose solutions. **Ceramics International**, v. 34, p. 661-667, 2008.

69 COLOMBO, P. In praise of pores. **Science**. v. 322, n. 5900, p. 381-383, Oct. 2008.

70 CARN, F.; COLIN, A.; ACHARD, M. F.; DELEUZE, H.; SAADI, Z.; BACKOV, R. Rational design of macrocellular silica scaffolds obtained by a tunable sol-gel foaming process. **Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p. 140-144, Jan. 2004.

71 STUDART, A. R.; GONSENBACH, U. T.; AKARTUNA, I.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Materials from foams and emulsions stabilized by colloidal particles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 3283-3289, May 2007.

72 MARTINS, L.; ROSA, M. A. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, p. 268-275, July 2010.

73 SANTOS, E. P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Formation of zirconia foams using the thermostimulated sol-gel transition. **Journal Non-Crystalline Solids**, v. 304, p. 143-150, 2002.

74 ROSA, M. A. A.; SANTOS, E. P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Zirconia foams prepared by integration of the sol-gel method and dual soft template techniques. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4786-4789, 2008.

75 COLOMBO, P. Ceramic foams: fabrication, properties and applications. **Key Engineering Materials**, v. 206/213, p. 1913-1915, 2002.

76 COLOMBO, P.; GRIFFONI, M. Ceramic foams from a preceramic polymer and polyurethanes: preparation and morphological investigations. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 195-199, 1998.

77 SEPULVEDA, P. Gelcasting foams for porous ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 76, n. 10, p. 61-65, 1997.

78 TOMITA, T.; KAWASAKI S.; OKADA, K. A. Novel preparation method for foamed silica ceramics by sol-gel reaction and mechanical foaming. **Journal of Porous Materials**, v. 11, p. 107-115, Jan. 2004.

79 CARN, F.; COLIN, A.; ACHARD, M.; DELEUZE, H.; SELLIER, E.; BIROT, M.; BACKOV, R. Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 1370-1376, Mar. 2004.

80 MYERS, D. **Surfactant science and technology**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2006.

81 TADROS, T.F. **Applied surfactants**: principles and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

82 SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. cap. 4.

83 OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistemas de liberação de fármacos. **Quimica Nova**, v. 27, n. 1, p. 131-138, 2004.

84 ROSA, M. A. A. **Preparação de espumas cerâmicas à base de zircônia pelo processo sol-emulsão-gel**. 2008. 154 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

85 CHIAVACCI, L. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Structural and phenomenological characterization of the thermoreversible sol-gel transition of a zirconyl aqueous precursor modified by sulfuric acid. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 986-993, Feb. 1998.

86 RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. Nova York: Marcel Dekker, 1995. 770 p.

87 PASSERONE A.; MUOLO, M. L. Metal-ceramic interfaces: wetting and joining processes. **International Journal Materials and Product Technology**, v. 20, p. 420-439, 2004.

88 GORODYLOVA, N.; SULCOVÁ, P.; BOSACKA, M.; FILIPEK, E. DTA-TG and XRD study on the reaction between $ZrOCl_2.8H_2O$ and $(NH_4)_2HPO_4$ for synthesis of ZrP_2O_7. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, p. 1095-1100, 2014.

89 YI, N.; CAO, Y.; FENG, W.; DAI, W.; FAN, K. Synthesis and characterization of thermally stable mesostructured sulfated zirconia by a novel sulfate-assisted alcohothermal route. **Catalysis Letters**, v. 99, n. 1/2, p. 73-78, Jan. 2005.

90 BOSKOVIC, G. C.; ZARUBICA, A. R.;KOVACEVIC, M. N.; PUTANOV, P. S. Precursor memory effect determining structural properties of sulfated zirconia. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 3, p. 849-854, 2008.

91 SOO, M. T.; KAWAMURA, G.; MUTO, H.; MATSUDA, A.; LOCKMAN, Z.; CHEONG, K. Y. Design of hierarchically meso-macroporous tetragonal ZrO_2 thin films with tunable thickness by spin-coating via sol-gel template route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 198-206, 2013.