

Fernanda Gabriel de Freitas

*CRESCIMENTO DE FIBRAS DE
ZIRCÔNIA PREPARADAS PELA ROTA
SOL-GEL A PARTIR DE MOLDES DE
CRISTAL LÍQUIDO*

Orientadora: Prof. Dra. Sandra Helena Pulcinelli

Co-Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Araraquara

2009

FERNANDA GABRIEL DE FREITAS

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

Araraquara, 27 de fevereiro de 2009.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet
Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP, Rio Claro



Profª Drª Márcia Carvalho de Abreu Fantini
Instituto de Física – USP, São Paulo

*A Deus
Te louvo Pai e agradeço,
Pois o senhor sempre me amparou e protegeu nas horas difíceis e incertas...*

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais José Carlos e Vitória que sempre estiveram comigo nos momentos bons e difíceis, me transmitindo palavras de incentivo, dando amor e força para que eu nunca desistisse dos meus sonhos. São as pessoas sem as quais eu jamais teria realizado este trabalho...

...ao meu irmão Carlos Eduardo por lutar comigo e me mostrar o quanto é importante o esforço para alcançarmos um objetivo.

...ao meu namorado Leonardo que durante um período da pós-graduação na UNESP sempre esteve comigo me dando carinho, caminhando ao meu lado e que é muito importante na minha vida.

Agradecimentos

*Aos meus orientadores:
Prof. Sandra e Prof. Celso pela compreensão, dedicação
e por me transmitir seus conhecimentos profissionais e de vida.
Muito Obrigado!*

*Ao meu amigo de laboratório:
Prof. Dr. Victor Hugo que me ajudou em todo o trabalho
e tentou me ensinar mais sobre o mundo científico,
Agradeço ainda pela compreensão do dia a dia.
Valeu!*

...Agradeço ainda...

Ao grupo de Físico-Química de Materiais que me ajudaram a descobrir e quase entender a ciência dos novos materiais: Leila, Roberto, Peter, Renata, Eduardo, Bruno, Marinalva, Leandro, Maryeli, Cláudio, Mateus, Fabiane, Ione e Sr. Ricardo. Obrigada por toda a ajuda que vocês me deram.

Aos meus pais pela inspiração, força, determinação e amor que sempre me deram.

Ao meu irmão pela paciência e carinho.

Ao meu namorado pelos ótimos momentos que passamos juntos desde que nos conhecemos, por todo amor que recebo e por sua presença na minha vida.

A todos os meus amigos, em especial a Iolanda e a Stephane, que fizeram parte da minha vida, pelas horas de alegria, tristeza e diversão.

A CNPq/Embraco pela bolsa concebida.

Não passo pela vida...

*“Já perdoei erros quase imperdoáveis,
tentei substituir pessoas insubstituíveis
e esquecer pessoas inesquecíveis.*

*Já fiz coisas por impulso,
já me decepcionei com pessoas quando nunca pensei me decepcionar,
mas também decepcionei alguém.*

*Já abracei pra proteger,
já dei risada quando não podia,
fiz amigos eternos,
amei e fui amado,
mas também já fui rejeitado,
fui amado e não amei.*

*Já gritei e pulei de tanta felicidade,
já vivi de amor e fiz juras eternas,
"quebrei a cara muitas vezes"!*

*Já chorei ouvindo música e vendo fotos,
já liguei só para escutar uma voz,
me apaixonei por um sorriso,
já pensei que fosse morrer de tanta saudade
e tive medo de perder alguém especial.*

*Mas vivi, e ainda vivo!
Não passo pela vida...
E você também não deveria passar!*

*Viva!
Bom mesmo é ir à luta com determinação,
abraçar a vida com paixão,
perder com classe
e vencer com ousadia,
porque o mundo pertence a quem se atreve
e a vida é "muito" pra ser insignificante.”*

*VIDA.
Charles Chaplin.*

RESUMO

Estruturas mesoporosas auto-organizadas foram preparadas a partir do processo sol-gel utilizando-se cristais líquidos expandidos (CLE) e cristais líquidos expandidos modificados por uréia (CLEU) com nanoestrutura hexagonal como “templates” para a obtenção de fases cerâmicas porosas, com a finalidade de serem usados como isolante térmico em sistemas de refrigeração. Os cristais líquidos foram sintetizados utilizando-se cloreto de N-cetilpiridínio como tensoativo. A solução aquosa de cloreto de zircônia modificada por ácido sulfúrico foi a fase inorgânica adicionada para a obtenção das mesofases. Em todas as amostras observou-se a formação de fibras (agulhas) sem um crescimento ordenado. A estrutura dos CLE e das fibras foi determinada por espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS), microscopia óptica de luz polarizada e difração de raios X. Os resultados mostram a presença de mesofases hexagonais em todas as amostras de CLE e CLEU, tanto nas que foram preparadas utilizando-se o processo de indução térmica, quanto nas que foram preparadas sem indução, porém as amostras obtidas com indução apresentam melhor estruturação e estabilização da mesofase. A formação e forma de agregados micelares depende tanto da concentração e quantidade de tensoativo na solução, quanto do tipo de óleo utilizado. Os envelhecimentos dos CLE desestruturam o tipo de mesofase inicial, isso acontece tanto nas amostras que sofreram ou não o processo de indução térmica. Os resultados do estudo da estabilidade estrutural das mesofases em função da temperatura revelaram que somente os CLE com razões Zr/SO_4 elevada e aqueles preparados a base de uréia apresentaram maior estabilidade, inclusive acima da temperatura de indução. Foi demonstrado que os cristais líquidos expandidos de estrutura hexagonal compostos por suspensão coloidal (Zr^{4+}/SO_4^{2-} de diferentes razões), cloreto de N-cetilpiridina, ciclohexano e 1-pentanol podem ser usados como moldes no direcionamento do crescimento de fibras porosas de ZrO_2 .

ABSTRACT

Self-assembled, mesoporous structures were prepared by the sol-gel method using expanded liquid crystals (CLE) and expanded liquid crystals modified by urea (CLEU) with hexagonal nanostructure as templates for the obtention of the porous ceramic phases, with the purpose of the latter to be used as thermal insulators in refrigeration systems. The liquid crystals were synthesized using N-cetylpyridin chloride as surfactant. The zirconia chloride solutions by sulfuric acid were added to attain the mesophases. We could observe in all samples the formation of fibers (needles) with lack of ordered growth. The CLE and fiber structure were determined by small angle x-ray scattering (SAXS), polarized light optical microscopy and x-ray diffraction. The results shows the presence of hexagonal mesophases in all CLE and CLEU samples, in the samples prepared by thermal induction as well as the samples prepared without the referred induction, but the samples obtained by induction process show better structuring and stabilization of the mesophase. The formation and shape of the micelar aggregates depends on the concentration and quantity of the tensoactive in solution, as well as the type of the oil used. The aging of the CLE unframes the the type of the inicial mesophase, this phenomena happens in either samples that underwent or not the process of thermal induction. The results of the study of structural stability of the mesophases as temperature function revealed that only the CLE with high Zr/SO_4 ratio and prepared with urea presented higher stability, even at higher temperatures than induction temperature. It was shown that the hexagonal structure expanded liquid crystals made by colloidal suspension (several ratios of Zr^{4+}/SO_4^{2-}), N-cetylpyridin chloride, cyclohexane e 1-pentanol may be used as templates in directing the growth of porous ZrO_2 fibers.

Índice Geral

I – Introdução

I.1 - Cerâmicas Porosas.....	4
I.2 - Cristais Líquidos.....	5
I.2.1 – Cristais Líquidos Termotrópicos.....	6
I.2.2- Cristais Líquidos Liotrópicos Formados por Tensoativos.....	8
I.2.3 - Formação de Cristais Líquidos Liotrópicos.....	9
I.2.4 - Mesofases Liotrópicas Hexagonais Expandidas.....	10
I.3 - Transição Sol - Gel.....	12
I.4 - Motivação e Objetivos.....	15

II – Materiais e Métodos

II.1- Materiais.....	17
II.1.1 – Preparação da Suspensão Coloidal a base de Zircônio.....	17
II.1.2 – Preparação dos Moldes de Cristal Líquido Expandido (CLE).....	18
II.1.3 – Preparação dos Moldes de Cristal Líquido Expandido Modificados por Uréia (CLEU).....	18
II.1.4 – Extração do Tensoativo, Secagem e Tratamento Térmico.....	19
II.2 - Métodos de Caracterização.....	19
II.2.1 - Espalhamento de Raios-x a Baixo Ângulo (saxs).....	19
II.2.2 - Microscopia de Luz Polarizada.....	21
II.2.3 - Difração de Raios-x.....	22

III - Definição dos Parâmetros Utilizados para a Formação dos CLE

III.1 – Introdução.....	24
III.2 - Efeito da Natureza do Agente de Expansão de Micelas.....	25

III.3 - Formação do CLE-sol Utilizando um Surfactante Catiônico (NCTPCL).....	28
III.4 - Formação do CLE-sol Utilizando como Surfactante o NCTPCL e Ciclohexano.....	30
III.5 - Conclusões Parciais.....	35

IV - Efeito da Indução Térmica, da Temperatura e do Tempo de Envelhecimento para a Estabilização dos CLE

IV.1 - Introdução.....	37
IV.2 - Formação do CLE-sol a partir do Efeito de Indução Térmica.....	37
IV.3 - Efeito do Envelhecimento na Formação do CLE-sol.....	43
IV.4 - Efeito da Temperatura na Estabilização do CLE.....	47
IV.5 – Conclusões Parciais.....	51

V - Formação dos Cristais Líquidos Expandidos modificados por Uréia (CLEU)

V.1 – Introdução.....	54
V.2 - Formação do CLEU.....	55
V.3 - Formação do CLEU com Processo de Indução.....	60
V.4 – Conclusões Parciais.....	65

VI – Obtenção das Fibras de Zircônia

VI.1 – introdução.....	67
VI.2 – Crescimento das Fibras.....	67
VI.3 – Conclusões Parciais.....	70

VII – Conclusões finais e Perspectivas Futuras

VII.1 – Conclusões finais.....	72
VII.2 – Perspectivas Futuras.....	72

Índice de Figuras

Figura 1: Exemplo do uso de moldes na preparação de material mesoporoso ordenado (a) exemplo ilustrativo de micelas cilíndricas de surfactante que são usadas como molde na preparação do material mesoporoso (b) ilustração do material cerâmico após a retirada do molde.....	5
Figura 2: Diferentes tipos de moléculas formadoras de cristais líquidos.....	6
Figura 3: Tipos de mesofases termotrópicas formadas por moléculas assimétricas e anfifílicas.....	7
Figura 4: Esquema de uma molécula de surfactante (a), interação do surfactante na interface líquido-gás (b), e formação de micelas (c).....	8
Figura 5: Esquema dos tipos de interação presentes entre as moléculas do tensoativo (a) morfologia da molécula de tensoativo resultante do balanço das forças de repulsão-atração (b).....	9
Figura 6: Representação esquemática do arranjo estrutural dos agregados moleculares em função do parâmetro de empilhamento.....	10
Figura 7: Diagrama esquemático de formação de mesofase hexagonal expandida.....	11
Figura 8: Evolução esquemática da estrutura do sistema durante a transição sol-gel.....	12
Figura 9: Diagrama de estabilidade de fases a 25°C para a solução aquosa de ZrOCl_2 com H_2SO_4	14
Figura 10: Representação esquemática das micelas da mesofase hexagonal composta por líquido apolar, tensoativo, suspensão coloidal e 1-pentanol.....	20

Figura 11: Conjunto de curvas de SAXS das amostras de CLE preparadas com decahidronaftaleno; (#) atribuído a presença de micelas.....	25
Figura 12: Conjunto de curvas de SAXS das amostras de CLE preparadas com ciclohexano.....	27
Figura 13: Conjunto de curvas de SAXS dos CLE preparados com diferentes quantidades de surfactante catiônico.....	29
Figura 14: Microscopia de luz polarizada característica das amostras que não sofreram processo de indução.....	31
Figura 15: Curvas de SAXS dos CLE preparados sem processo de indução a partir de suspensões coloidais contendo diferentes proporções de Zr^{4+}/SO_4^{2-}	32
Figura 16: Difrátogramas de raios X em função dos diferentes tipos de razões dos CLE.....	35
Figura 17: Microscopia de luz polarizada característica das amostras submetidas ao processo de indução, independentemente da razão Zr/SO_4	38
Figura 18: Curvas de SAXS dos CLE obtidos usando-se o processo de indução ($56^{\circ}C$) para suspensões coloidais contendo diferentes proporções de Zr^{4+}/SO_4	39
Figura 19: Difrátogramas de raios X em função dos diferentes tipos de razões dos CLE.....	42
Figura 20: Curvas de SAXS dos CLE, envelhecidas por 210 dias, preparados sem processo de indução a partir de suspensões coloidais contendo diferentes proporções de Zr^{4+}/SO_4^{2-}	44
Figura 21: Curvas de SAXS dos CLE, envelhecidos por 210 dias, usando-se o processo de indução para suspensões coloidais contendo diferentes proporções de Zr^{4+}/SO_4	45

Figura 22 (a): Curvas (SAXS) do estudo cinético dos CLE, para suspensões coloidais contendo uma proporção de $Zr^{4+}/SO_4 = 5:1$	47
Figura 22 (b): Curvas (SAXS) do estudo cinético dos CLE, para suspensões coloidais contendo uma proporção de $Zr^{4+}/SO_4 = 10:1$	48
Figura 22 (c): Curvas (SAXS) do estudo cinético dos CLE, para suspensões coloidais contendo uma proporção de $Zr^{4+}/SO_4 = 20:1$	49
Figura 23: Curvas de SAXS dos CLE preparados com processo de indução utilizando-se uma temperatura de 45°C.....	50
Figura 24: Microscopia de luz polarizada característica das amostras de CLEU que não sofreram processo de indução.....	55
Figura 25: Curvas de SAXS dos CLEU preparados sem processo de Indução (CLEU).....	56
Figura 26: Difratogramas de raios X das amostras feitas a base de uréia.....	58
Figura 27: Microscopia de luz polarizada característica das amostras de CLEU submetidas ao processo de indução, independentemente da razão Zr/SO_4	59
Figura 28: Curvas de SAXS dos CLEU preparados com processo de indução térmica a uma temperatura de 45°C.....	60
Figura 29: Curvas de SAXS dos CLEU preparados com processo de indução térmica a uma temperaturade 70°C	61
Figura 30: Difratogramas de raios X em função dos diferentes tipos de razões dos CLEU a uma temperatura de 45°C.....	63

Figura 31: Difractogramas de raios X em função dos diferentes tipos de razões dos CLEU a uma temperatura de 70°C.....	64
Figura 32: Fotos dos CLE sem indução térmica (A) e com processo de indução térmica (B) nos frascos de reação.....	66
Figura 33: Microscopia óptica de luz polarizada, de uma amostra de CLE com razão $[\text{Zr}^{4+}]/[\text{SO}_4^{-2}] = 10:1$, caracterizando as fibras de zircônio.....	68
Figura 34: Conjunto de microscopias óptica de luz polarizada que mostram as diferenças entre a formação de fibras para diferentes tipo de CLE.....	69

Índice de Tabelas

Tabela I: Reagentes utilizados nos experimentos.....	17
Tabela II: Programa de tratamento térmico das amostras.....	19
Tabela III: Razão entre distâncias de correlação para as amostras preparadas com DHN.....	26
Tabela IV: Razão entre distâncias de correlação para retículos hexagonais compactos.....	27
Tabela V: Razão entre distâncias de correlação para diferentes tipos de retículos..	29
Tabela VI: Razão entre distâncias interplanares para retículos hexagonais extraídas das seleções das curvas de SAXS.....	33
Tabela VII: Parâmetros estruturais dos CLE-gel preparados sem processo de indução e com diferentes quantidades de Zr/SO_4	34
Tabela VIII: Razão entre distâncias interplanares para retículos hexagonais.....	40
Tabela IX: Parâmetros estruturais dos CLE-gel preparados com processo de indução térmica contendo diferentes quantidades de Zr/SO_4	41
Tabela X: Razão entre distâncias interplanares para os CLE envelhecidos.....	43

Tabela XI: Razão entre distâncias interplanares para os CLE com processo de indução e envelhecidos.....	45
Tabela XII: Razão entre a distância interplanar para o CLE, de estrutura hexagonal, com indução térmica e estocada por um período de 210 dias.....	46
Tabela XIII: Razão entre distâncias interplanares para retículos hexagonais compactos.....	51
Tabela XIV: Parâmetros estruturais dos CLE-gel contendo diferentes quantidades de Zr/SO ₄ preparados usando-se o processo de indução térmica a 45°C.....	51
Tabela XV: Razão entre distâncias interplanares para os CLEU que apresentam retículos hexagonais compactos.....	57
Tabela XVI: Parâmetros estruturais dos CLEU preparados sem processo de indução e com diferentes relações de Zr/SO ₄	57
Tabela XVII: Razão entre distâncias interplanares para os CLEU induzidos a uma temperatura de 45°C.....	60
Tabela XVIII: Razão entre distâncias interplanares para os CLEU induzidos a uma temperatura de 70°C.....	61
Tabela XIX: Parâmetros estruturais dos CLE-gel preparados com processo de indução térmica contendo diferentes quantidades de Zr/SO ₄	62

CAPÍTULO I

Introdução

I – INTRODUÇÃO

A zircônia é um óxido semicondutor com propriedades peculiares, tais como: elevada resistência termo-mecânica, estabilidade química em pHs fortemente ácidos ou básicos, atividade catalítica e condutividade iônica, quando. Estas características estimulam a aplicação da zircônia em processos de ultrafiltração, processos catalíticos [1-5] (como catalisadores ou como suporte para catalisadores), em pilhas a combustível (como eletrólito sólido), cromatografia líquida e sensores de gás oxigênio ou NOx em alta temperatura [6-14].

As propriedades catalíticas e de permeação da zircônia são diretamente proporcionais à área de superfície [15], desta forma torna-se evidente a necessidade de desenvolver rotas de preparação de zircônia que possibilitem aumentar a sua área de superfície. Uma das formas de se preparar zircônia com elevada área de superfície é a partir da formação de zircônia mesoporosa. Diferentes rotas de preparação são relatadas na literatura, incluindo lixiviação ácida de compósitos do tipo cermet [16], formação de aerogéis [17], adição de formadores de poros passíveis de decomposição térmica ou por oxidação [18], emprego de templates a partir de tensoativos [19-23] e uso de microemulsões como micro-reatores [24,25]. Há também relatos da deposição de zircônia no interior de poros de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 [26].

Estas rotas de preparação de materiais porosos de zircônia baseiam-se principalmente na formação do óxido de zircônio por meio de reações químicas do tipo ácido-base ou reações de hidrólise e policondensação de alcóxidos de zircônio, que possibilitam a obtenção de zircônia porosa granular (particulada) com área de superfície de até $450\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ para zircônia tratada acima de 450°C [27,28]. As desvantagens destas rotas de preparação de zircônia mesoporosa são os altos custos dos alcóxidos e a grande perda da superfície específica e do arranjo periódico dos poros quando o material é tratado em temperaturas superiores a 450°C , provocados pela recristalização da zircônia.

A preparação de zircônia com alta superfície específica a partir de um novo processo, desenvolvido no nosso grupo, envolvendo a formação de um sol de zircônio sulfatado, possibilitou a obtenção de corpos monolíticos de espuma cerâmica de zircônia [29,30]. O precursor usado neste caso pode ser descrito como um “coração” de oxihidróxido de zircônia com dimensões de $\approx 0.6\text{nm}$, contendo grupos sulfato na superfície. A estrutura resultante é análoga a do oxihidroxisulfato

de zircônio (ZOHS): $\text{Zr}_{18}\text{O}_4(\text{OH})_{38.8}(\text{OSO}_3)_{12.6}$. A agregação destas espécies moleculares leva a formação de pequenos “clusters”, que formarão um gel sob aquecimento [31,32]. Esta transição sol-gel termoestimulada [28] é causada por efeitos de adsorção específica e/ou troca iônica entre os grupos sulfato na superfície carregada das partículas e os íons Cl^- em solução. O comportamento coloidal destas partículas, assim como a temperatura em que a transição termo-estimulada ocorre, depende da razão Zr/SO_4 . A transição sol-gel termoestimulada é observada apenas para razões $2,5 \leq \text{Zr}/\text{SO}_4 \leq 5$, em razões maiores ou menores ocorre a formação de um sol termoestável ou de precipitado, respectivamente.

A grande vantagem do processo sol-gel termoestimulado inorgânico é o baixo custo do material precursor (frente aos alcóxidos), a possibilidade de obtenção de corpos monolíticos ou membranas de zircônia e a preservação de sua microestrutura, mesmo a temperaturas acima de 450°C [31].

A preparação de materiais mesoestruturados com o auxílio de moldes (templates) envolve duas estratégias diferentes: explorar as forças de interação tensoativo-óxidos metálicos [33] e o confinamento dos reagentes em uma mesofase. Esta última foi usada com sucesso por vários pesquisadores, usando mesofases binárias [34-39], sistemas compostos apenas por tensoativo e água. Mesofases mais complexas podem oferecer novas oportunidades de síntese, apesar de apresentarem como desvantagem a menor estabilidade e a dificuldade para a inserção de aditivos e reagentes no seu interior.

Certas fases quaternárias específicas (tensoativo, co-tensoativo, água e solvente apolar) formam um cristal líquido expandido de estrutura hexagonal bidimensional, que podem ser empregadas como micro-reatores e na micro-moldagem de materiais a base de zircônio. Estas mesofases foram chamadas de cristais líquidos expandidos (CLE) por causa da grande quantidade de solvente apolar, em relação à quantidade de água, e pelo fato de se obter mesofases diretas, com o solvente apolar no interior das micelas cilíndricas da fase hexagonal e a água em volta delas. Os CLE constituem novas possibilidades no campo de materiais nanoestruturados, como seu emprego na formação de fibras ou a preparação de materiais mesoporosos.

I.1 - CERÂMICAS POROSAS

Materiais cerâmicos porosos são alvo de intensos estudos devido à possibilidade de uso como catalisadores, trocadores iônicos, filtros, membranas para eletrofiltração e separação de gases, etc. As características almejadas pelos cientistas para estes materiais são a capacidade de adsorção de gases, seletividade nas reações de catálise e na separação de gases, além de grande área de superfície e estabilidade mecânica, térmica e química.

Dentre os materiais porosos sob estudos para estas aplicações destacam-se os cerâmicos microporosos (diâmetro de poros menor que 2nm) e os mesoporosos [40] (diâmetro entre 2-50nm), sobretudo por apresentarem superfície específica acima de $300\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Materiais microporosos do tipo zeólita foram muito estudados e são aplicados como catalisadores nas plantas de produção de derivados de petróleo [41], em reações seletivas como as de condensação para a produção de gasolina a partir do metanol. O pequeno tamanho de poros destes materiais dificulta o fluxo dos reagentes e dos produtos no seu interior, sobretudo de moléculas com diâmetro próximo ao dos poros. Além disso, a pequena porosidade destes materiais exerce forte influência na capacidade de adsorção.

Os materiais mesoporosos possibilitam ampliar as aplicações das cerâmicas porosas por apresentarem maior permeabilidade. Estes materiais podem ser preparados a partir do processo sol-gel, que consiste no controle das reações de hidrólise e policondensação dos precursores em solução. A secagem do gel ao ar ou em condição supercrítica leva a obtenção de um xerogel ou de um aerogel, respectivamente. O tratamento térmico assegura a saída das moléculas do solvente e a decomposição dos orgânicos cria poros com formas variadas, desordenados e de diversos tamanhos. A obtenção de materiais mesoporosos a partir do emprego de xerogéis e aerogéis apresenta como limitação, a dificuldade de se controlar a morfologia, tamanho e arranjo estrutural dos poros, o que é imprescindível quando há interesse em projetar um catalisador para uma reação específica ou uma membrana de separação seletiva.

Portanto, uma alternativa para a preparação de cerâmica mesoporosa com distribuição estreita do tamanho de poros e com forma bem definida é o uso de moldes ou “templates” que são misturados com os reagentes em solução e permitem direcionar ou confinar o crescimento das partículas cerâmicas durante a

policondensação. Os moldes podem ser retirados por lavagem ou tratamento térmico, liberando o espaço ocupado por eles e levando à formação de poros com características estruturais definidas pelos moldes (Figura 1).

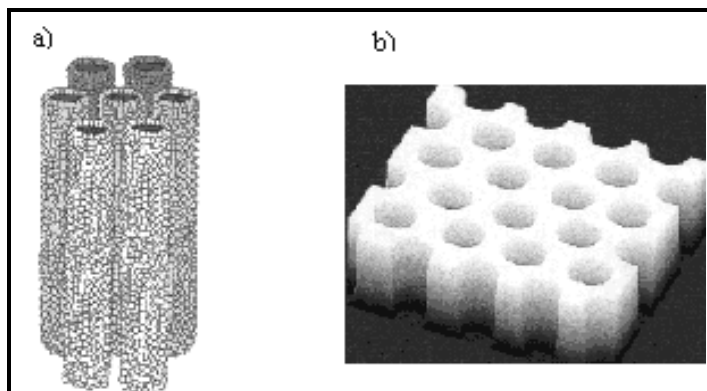


Figura 1: Exemplo do uso de moldes na preparação de material mesoporoso ordenado (a) exemplo ilustrativo de micelas cilíndricas de surfactante que são usadas como molde na preparação do material mesoporoso (b) ilustração do material cerâmico após a retirada do molde [40].

I.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS

Certas substâncias formam fases intermediárias entre a fase sólida cristalina e a líquida isotrópica apresentando propriedades mecânicas e de simetria intermediárias entre estes dois estados. Estas fases intermediárias são denominadas cristais líquidos ou mesofases [42] (do grego mesos: intermediário).

Os elementos de um cristal se repetem com regularidade e os centros de gravidade dos diferentes grupos (componentes do cristal) estão localizados numa rede tridimensional, apresentando então uma ordem periódica a longa distância (alto grau de anisotropia). Já um líquido apresenta o centro de gravidade das moléculas distribuído de forma aleatória, tendo baixo grau de anisotropia e as interações entre as moléculas não são suficientemente fortes para impedir o escoamento do fluído. As interações entre as moléculas de um cristal líquido são suficientemente fortes para formarem uma estrutura cristalina periódica, porém insuficientes para impedir que um cristal líquido apresente a fluidez de um líquido.

A figura 2 apresenta alguns exemplos de moléculas formadoras de cristais líquidos [43], classificadas em anfifílicas e não-anfifílicas. As moléculas anfifílicas são capazes de formar agregados moleculares com diferentes morfologias, enquanto que as moléculas não-anfifílicas (do tipo mesógeno anisométrico)

apresentam por si só morfologia do tipo bastão ou disco e podem agregar-se e compor outras morfologias.

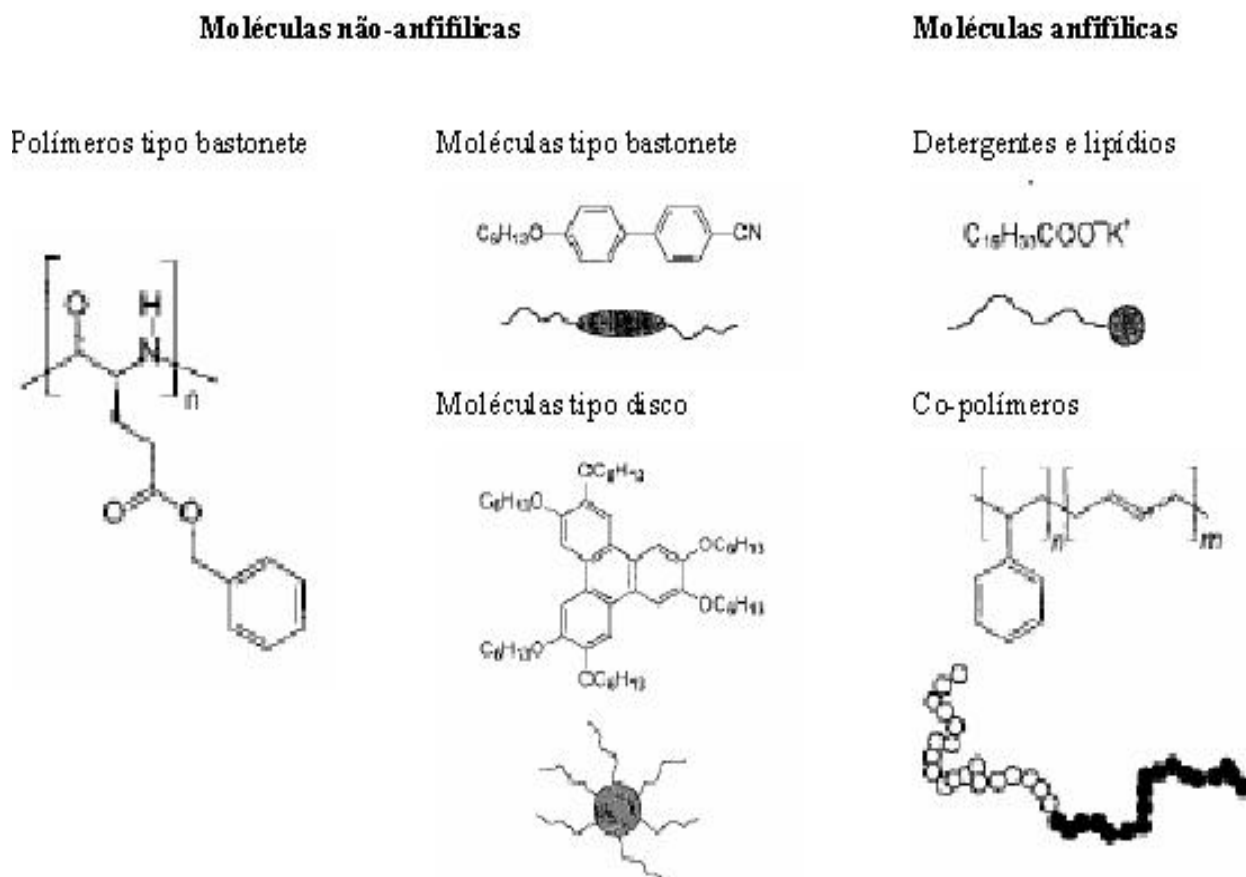


Figura 2: Diferentes tipos de moléculas formadoras de cristais líquidos [43].

I.2.1 – CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Mesofases termotrópicas são geralmente constituídas por componentes, onde a formação de cristais líquidos ocorre em uma determinada região da temperatura. As moléculas não-anfifílicas com formato de bastonete podem formar mesofases do tipo multicamadas e colunares, enquanto as moléculas poliméricas com a forma de disco formam cilindros interconectados de camadas bicontínuas, e moléculas do tipo disco podem se agregar formando multicamadas ou colunas [43]. As moléculas anfifílicas formam agregados moleculares que podem apresentar estruturas do tipo lamelar, cúbica bicontínua, cilíndrica colunar ou cúbica esferoidal. A figura 3

apresenta alguns tipos de mesofases termotrópicas, formadas por moléculas assimétricas e anfifílicas, agregadas ou não.

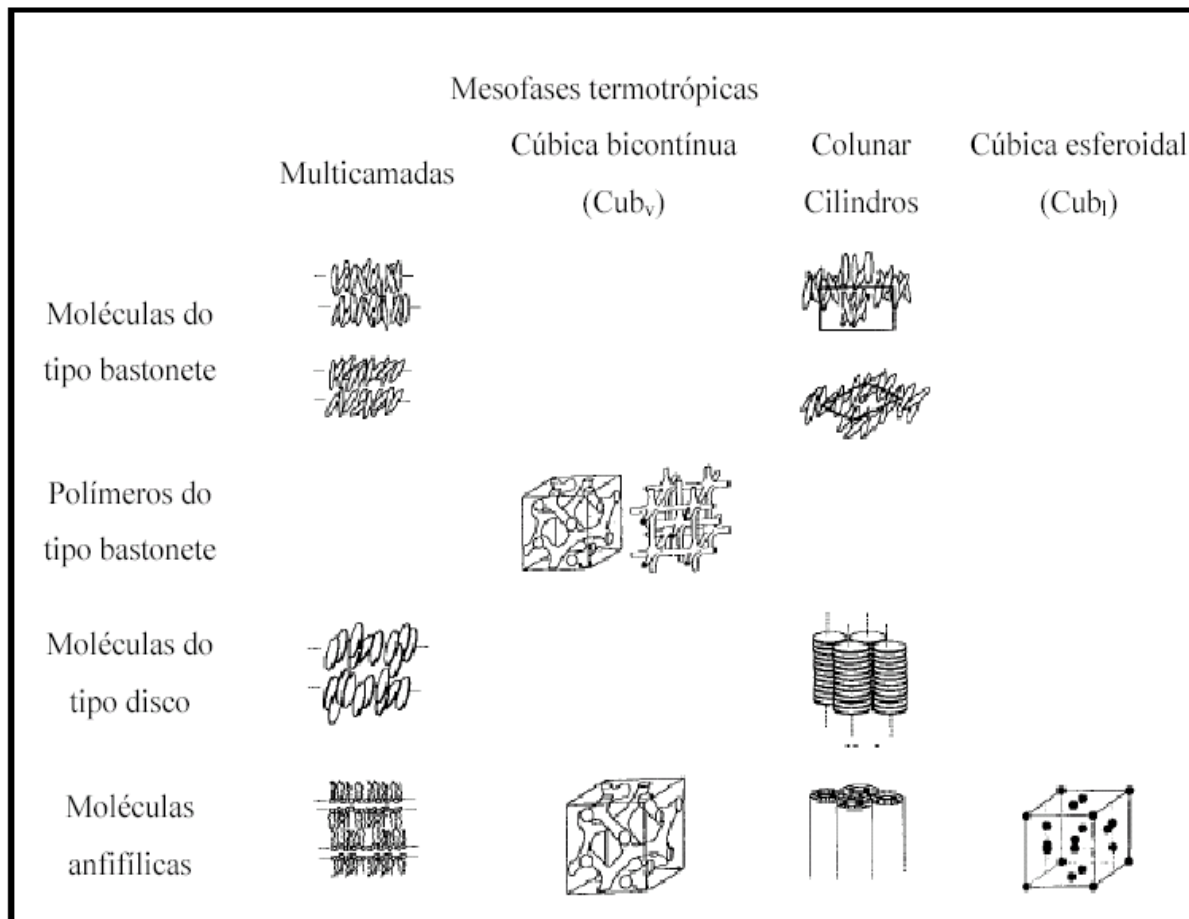


Figura 3: Tipos de mesofases termotrópicas formadas por moléculas assimétricas e anfifílicas.

Algumas moléculas misturadas com solvente polar podem formar cristais líquidos com estruturas cristalinas diferentes, dependendo da composição e da temperatura do sistema. Esta classe de mesofase é formada por moléculas anfifílicas como os tensoativos e alguns co-polímeros. Neste trabalho será dada maior ênfase aos tipos de mesofases liotrópicas formadas por tensoativos sendo, portanto importante rever as características e propriedades desta classe de moléculas anfifílicas.

I.2.2- CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS FORMADOS POR TENSOATIVOS

Tensoativos e suas propriedades

Os tensoativos, conhecidos também como surfactantes, são uma classe de substâncias químicas que apresenta numa mesma molécula grupos de tendência oposta, ou seja, há um grupo hidrofílico e outro hidrofóbico (Figura 4a). A parte hidrofílica é constituída por grupos funcionais de comprimento pequeno em relação ao grupo hidrofóbico, e podem ter um forte caráter polar. O grupo hidrofóbico possui um forte caráter apolar, sendo geralmente formado por cadeias parafínicas do tipo $(CH_2)_n$. As moléculas dos tensoativos têm a propriedade de serem adsorvidas nas superfícies e interfaces de um sistema bifásico, diminuindo a energia livre das mesmas (Figura 4b).

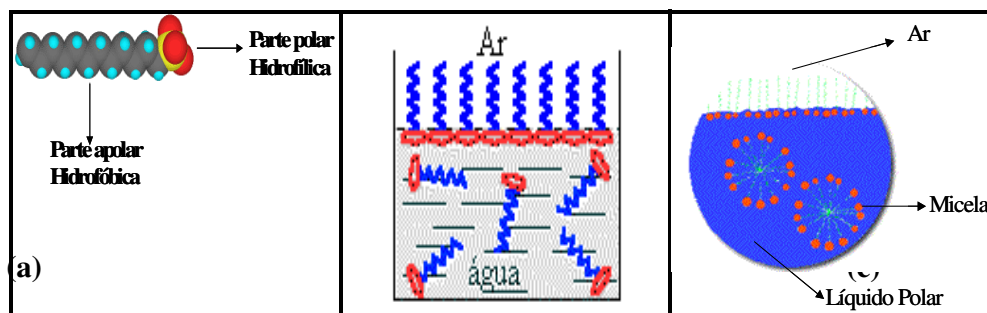


Figura 4: Esquema de uma molécula de surfactante (a), interação do surfactante na interface líquido-gás (b), e formação de micelas (c).

Os tensoativos podem ser classificados quanto às características do grupo hidrofílico, que são normalmente iônicos (aniônicos ou catiônicos), anfotéricos (carga positiva e negativa) ou não-iônicos. Assim, eles apresentam uma forte afinidade com a água, e são capazes de carregar consigo longas cadeias carbônicas [44].

O entendimento das propriedades dos tensoativos é baseado na natureza das interações entre as moléculas. Estas interações podem ser do tipo van der Waals entre os grupos hidrofílicos [45]. Quando a força de repulsão exercida pelo grupo hidrofílico é muito menor que a força de atração, exercida pelo grupo lipofílico, as moléculas têm a tendência de se agregarem mesmo a concentrações muito baixas.

A figura (4b) representa o comportamento de moléculas de tensoativos em uma solução aquosa diluída. Quando um dado tensoativo é adicionado em um solvente suas moléculas formam uma monocamada molecular contínua adsorvida na superfície do líquido, de forma a diminuir a tensão superficial. Acima de uma dada

concentração há a formação de agregados moleculares que são denominados micelas (figura 4c). A concentração na qual ocorre a formação dessas micelas é chamada de concentração micelar crítica, C.M.C. Desta forma, se o solvente em questão apresenta natureza polar as micelas terão a parte polar do tensoativo voltadas para o solvente e a parte apolar direcionada para o centro da micela [44] (Figura 4c). Ao contrário, em um solvente apolar as micelas têm a cadeia parafínica (parte apolar) voltada para o solvente.

I.2.3 - FORMAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

Quando a concentração de tensoativos em solução ultrapassa a C.M.C. os agregados moleculares podem formar cristais líquidos liotrópicos. Os agregados moleculares formados em solução podem apresentar geometrias que variam de esféricas a cilíndricas ou lamelares. Israelachvili et al. [46] propuseram um modelo que permite prever a morfologia dos agregados, a partir do parâmetro de empilhamento ρ definido pela relação entre o volume (V_h), o comprimento l da parte hidrofóbica e a área de superfície da parte polar (a_o):

$$\rho = (V_h)/(a_o \cdot l) \quad (\text{eq. 1})$$

Como pode ser visto na figura 5, o volume da parte hidrofóbica e a área de superfície da parte hidrofílica das moléculas do tensoativo em um agregado micelar dependem da força de atração (do tipo Van der Waals) da parte hidrofóbica e da força de repulsão da parte hidrofílica.

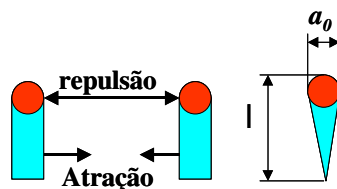


Figura 5: Esquema dos tipos de interação presentes entre as moléculas do tensoativo (a) morfologia da molécula de tensoativo resultante do balanço das forças de repulsão-atração (b).

A figura 6 apresenta a geometria dos agregados moleculares prevista para diferentes valores do parâmetro de empilhamento ρ [46]. A mudança do valor de ρ possibilita o controle da morfologia dos agregados moleculares, visto que a área da parte polar do tensoativo em solução pode ser alterada pela modificação da força

iônica ou mesmo do coeficiente de hidratação. Estes dois fatores podem ser variados pela modificação da concentração de sal na solução, pH, concentração de tensoativos ou temperatura. As micelas são entidades dinâmicas, ou seja, sua estrutura e forma podem sofrer mudanças ao longo do tempo.

Micelas esféricas são formadas para $\rho < 1/3$ (fig. 6a), estas micelas podem formar arranjo estrutural cúbico. Quando $1/3 < \rho < 1/2$ podem ser formadas estruturas colunares que se organizam formando arranjo hexagonal 2-D (fig. 6b) ou cúbico bicontínuo (fig. 6c), enquanto uma estrutura lamelar é formada para $1/2 < \rho < 1$ (fig. 6d). Valores de ρ acima de 1 provocam a formação de micelas inversas (agregados moleculares do tipo 2), ou seja, com a parte polar da molécula voltada para o interior das micelas e a parte apolar em contato com a fase contínua que neste caso é a fase apolar. As micelas inversas, evoluem no sentido inverso ao tipo 1, ou seja, variam de lamelar a colunar terminando em esférica com o aumento de ρ .

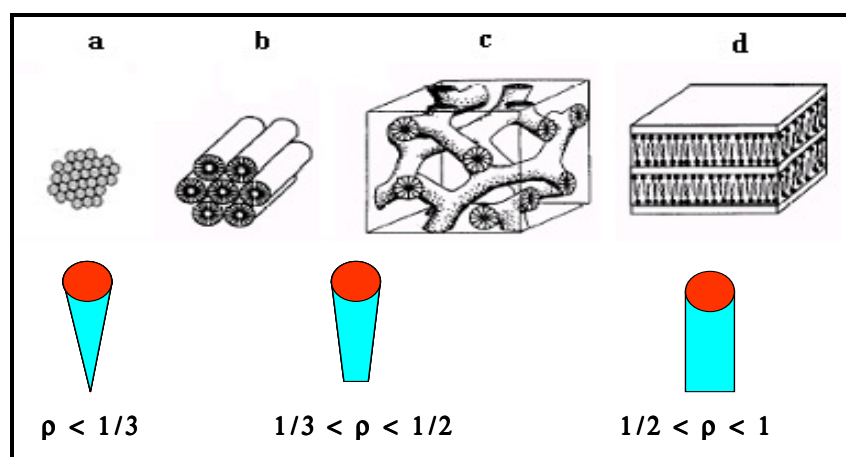


Figura 6: Representação esquemática do arranjo estrutural dos agregados moleculares em função do parâmetro de empilhamento ρ [43].

Cristais líquidos liotrópicos podem ser usados como moldes para confinar ou direcionar o crescimento de óxidos metálicos, permitindo obter materiais com porosidade controlada.

1.2.4 - MESOFASES LIOTRÓPICAS HEXAGONAIS EXPANDIDAS

Cristais líquidos expandidos (CLE) podem ser preparados pelo procedimento proposto por Laurence e colaboradores [47], que consiste na adição de tensoativo

em solução aquosa de NaCl (fase contínua). Neste caso o raio dos agregados moleculares é expandido pela adição de uma fase apolar, e a morfologia das micelas controlada pela adição de um co-tensioativo (Figura 7). A alta concentração de tensoativo ($1,4 \text{ mol.L}^{-1}$) assegura a estruturação das micelas num arranjo tridimensional periódico do CLE (mesofase), enquanto o ajuste da quantidade de co-tensioativo assegura a formação de micelas expandidas de morfologia cilíndrica e o seu arranjo hexagonal.

Os sistemas CLE constituem uma alternativa para preparar zircônia mesoporosa e ampliar a região de tamanho dos poros das cerâmicas mesoestruturadas. Neste caso a solução aquosa deve ser substituída pela suspensão coloidal termoestimulada a base de zircônia, que após a rápida formação do CLE é gelatinizada, garantindo a estabilização cinética da mesoestrutura devido ao aprisionamento dos agregados moleculares expandidos. A secagem do gel provoca a evaporação da fase apolar e o tratamento térmico causa a decomposição do tensoativo, formando os poros do material final, que devem apresentar morfologia e tamanho próximo ao dos agregados supramoleculares.

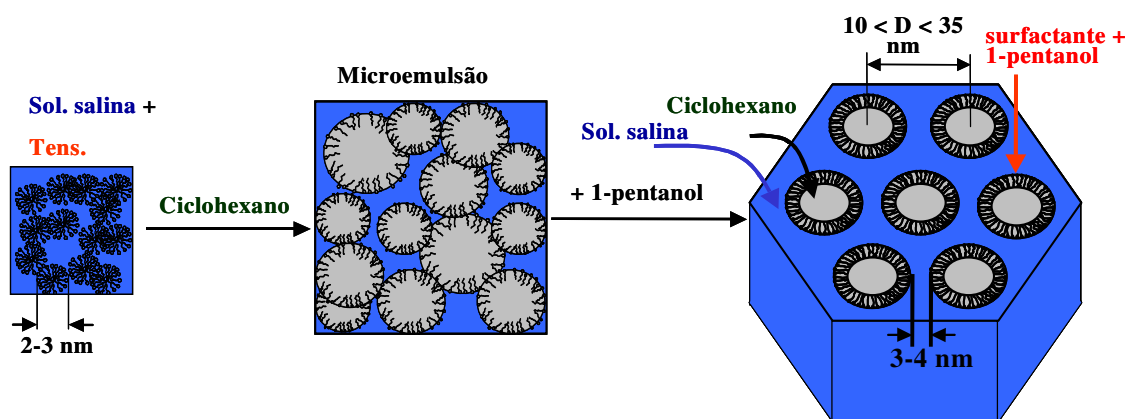


Figura 7: Diagrama esquemático de formação de mesofase hexagonal expandida [47].

O emprego desses moldes na preparação de zircônia mesoporosa a partir do sistema sol-gel termoestimulado, exige a adaptação do CLE ou o desenvolvimento de nova composição onde os parâmetros físico-químicos sejam os mais adequados para a formação da mesofase hexagonal e possibilite a gelatinização da fase contínua, que contém $[\text{H}^+]$ entre 2,0 e 4,0 mol.L^{-1} ($\text{pH} < 0$) para $[\text{ZrO}_2]$ entre 3,5 e 7,1 mol.L^{-1} .

I.3 - TRANSIÇÃO SOL-GEL

A transição sol-gel é um fenômeno no qual as partículas ou espécies moleculares (de uma suspensão coloidal ou uma solução) estabelecem ligações entre si, formando uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico; apesar disso, esta transição é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida [48].

As mudanças estruturais [49] que ocorrem durante a transformação sol-gel são ilustradas na figura 8. Inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas, resultantes da polimerização (fig. 8a). Estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (fig. 8b) e regiões de microgel, cujo índice de refração e densidade são muito próximos aos da suspensão inicial e, portanto não são formados precipitados (fig. 8c). Quando o crescimento dessas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel (fig. 8d). A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede contínua que ocupa todo o volume (fig. 8 e e f).

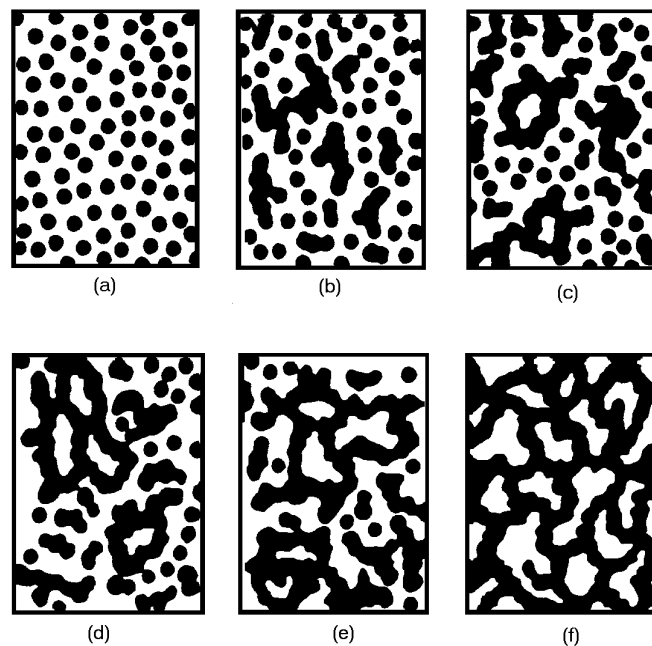


Figura 8: Evolução esquemática da estrutura do sistema durante a transição sol-gel.

Sistemas no qual a mudança da temperatura causa tanto a gelatinização quanto o seu retorno ao estado líquido são chamados de sol-gel termorreversíveis. Dentre os sistemas termorreversíveis, o mais conhecido é a gelatina comestível. Soluções de polissacarídeos e soluções de polímeros sintéticos, quando em solventes apropriados, também apresentam transição sol-gel termorreversível, enquanto sistemas inorgânicos raramente apresentam esse tipo de transição [48-49].

Chiavacci et al [31] descobriram uma transição sol-gel termorreversível em suspensões aquosas formadas pela modificação do oxicleto de zircônio por ácido sulfúrico na razão Zr^{4+}/H_2SO_4 entre 2,5 e 5,0 e concentração em zircônio de até $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Para razões Zr^{4+}/H_2SO_4 acima de 5 obtém-se suspensões coloidais termoestáveis. A temperatura crítica de transição sol-gel-sol para suspensão coloidal com razão ZrO_2/H_2SO_4 igual a 3 e concentração em zircônia igual a $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ é de 60°C . Na realidade, a temperatura crítica de transição é dependente da concentração em zircônia e o envelhecimento do gel a temperatura acima da temperatura crítica torna a transição sol-gel irreversível. A termorreversibilidade deste sistema é atribuída à existência de interações do tipo Van der Waals entre as partículas coloidais, já a transição sol-gel irreversível é atribuída à formação de ligações químicas em ponte entre os grupos sulfato e as partículas coloidais.

A figura 9 apresenta o diagrama ternário [50] em função das frações molares de zircônio (X_{Zr}), sulfato (X_S) e cloro (X_{Cl}), que define as regiões de diferentes comportamentos coloidais. O diagrama apresenta quatro regiões distintas: a região I, rica em ácido sulfúrico resulta em uma solução aquosa, na região II com razão $Zr^{4+}/H_2SO_4 < 2,5$ são formados precipitados, na região IIIA, ($2,5 < Zr^{4+}/H_2SO_4 < 5$) verifica-se a transição sol-gel termorreversível e na região IIIB, onde a razão $Zr^{4+}/H_2SO_4 > 5$ são formadas suspensões coloidais termoestáveis.

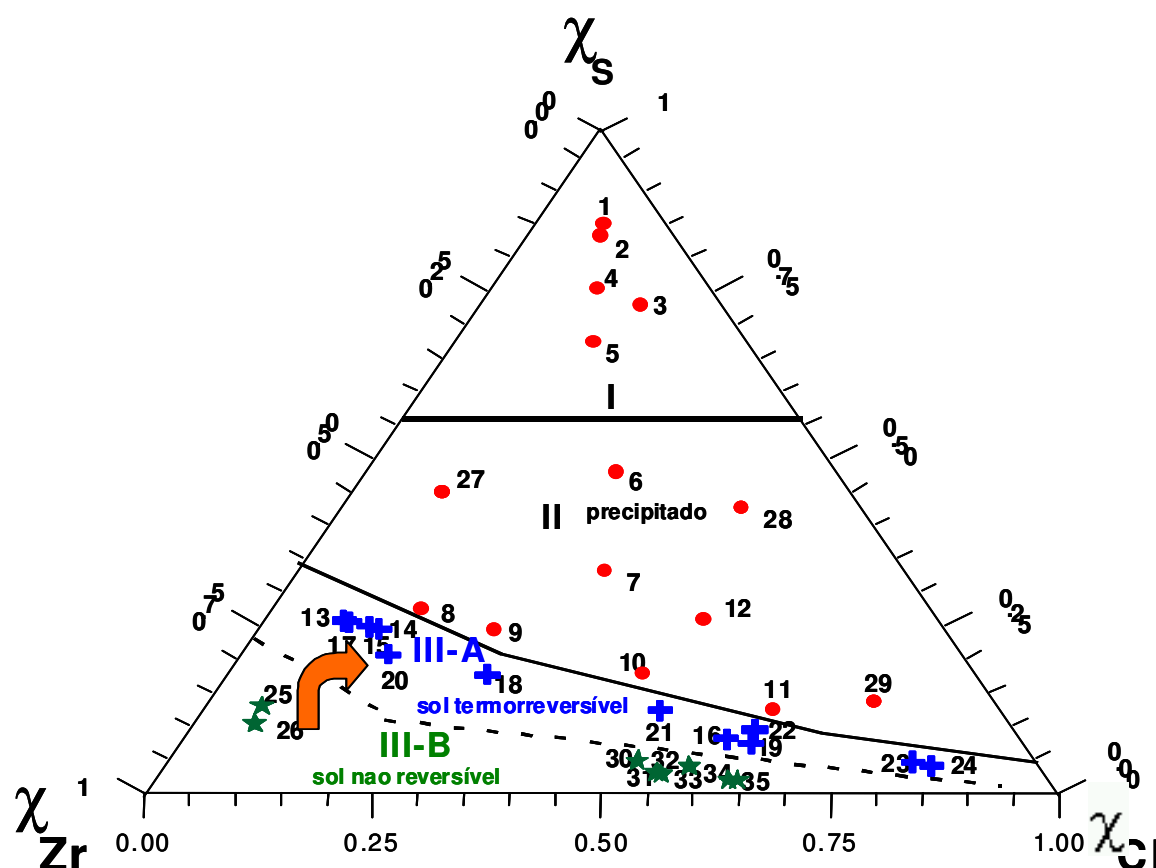


Figura 9: Diagrama de estabilidade de fases a 25°C para a solução aquosa de ZrOCl_2 com H_2SO_4 [50].

Uma característica importante deste sistema coloidal é o fato da passagem de uma suspensão coloidal estável para uma termorreversível poder ser feita a partir da modificação do teor de sulfato contido no sol. Esta é uma das grandes vantagens deste sistema, pois permite a obtenção de uma suspensão coloidal, cuja gelatinização irreversível pela adição de ácido sulfúrico ocorre em menos de 10 minutos a temperatura ambiente para concentrações em zircônia acima de $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

A transição sol-gel termoestimulada já foi empregada com sucesso na produção de monólitos de espuma cerâmica a base de zircônia [51] onde a gelatinização da suspensão coloidal foi efetuada a temperatura ambiente. A estabilização de espumas cerâmicas a base de zircônia, com auxílio da transição sol-gel termoestimulada, mostra-se uma metodologia promissora por diminuir a ocorrência de trincas e resultar em corpos com porosidade considerável [52]. O acoplamento da transição sol-gel termoestimulada com outros sistemas formadores

de microemulsão (sol-mesofase-gel) pode resultar em uma rota eficiente de produção e estabilização de materiais mesoporosos.

É preciso ressaltar que o óxido de zircônio obtido pelos métodos convencionais apresenta diferentes fases polimórficas a pressão atmosférica que dependem da temperatura a qual o material é submetido, estas fases são resumidas da seguinte forma:



A transição de fases da zircônia é acompanhada da variação do seu volume, o que causa tensões estruturais capazes de destruir a microestrutura do material formado.

Já o gel formado a partir do sol a base de oxicloreto de zircônio modificado por ácido sulfúrico apresenta como vantagem a obtenção de zircônia, cuja transição de fase amorfa para tetragonal metaestável ocorre a temperatura de 500 °C sem variação volumétrica, o que contribui para manter a microestrutura e a morfologia. Chiavacci et al. [50] comprovaram que os grupos sulfato adsorvidos na superfície são os responsáveis pela formação da fase tetragonal metaestável da zircônia.

I.4 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A preparação de mesofases a base de zircônia, a partir de precursores inorgânicos e tensoativos permite obter estruturas mesoporosas com arranjo hexagonal, lamelar ou cúbico. No entanto, a natureza das interações entre as partículas do material cerâmico não é suficiente para manter o arranjo mesoporoso do material. Desta forma, é evidente o interesse pelo emprego de sistemas cuja interação entre as partículas precursoras do material cerâmico formam ligações fortes o suficiente para assegurar a estabilidade da mesofase após tratamento térmico e formação de óxido cristalino.

Estes aspectos motivaram este trabalho, que tem como principal objetivo estabelecer as condições experimentais que permitam preparar e caracterizar estruturas mesoporosas auto-organizadas a partir do processo sol-gel, usando-se cristais líquidos expandidos (CLE) com nanoestrutura hexagonal como “templates” para a obtenção de fases cerâmicas porosas sob a forma de fibras.

CAPÍTULO II

Materiais e Métodos

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1- MATERIAIS

A tabela I relaciona os compostos de partida utilizados, a marca e o grau de pureza.

Tabela I: Reagentes utilizados nos experimentos.

Materiais	Marca	Grau Pureza (%)
Oxicloreto de Zircônio	Aldrich	98,0
Ácido Sulfúrico	Mallinckrodt	97,5
(tensoativo) Cloreto de N-Cetilpiridínio	Merck	99,0
(agente expensor de milcelas) Ciclohexano	SDS	99,5
(co-tensoativo) 1-Pentanol	Fluka	99,0

II.1.1 – PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO COLOIDAL A BASE DE ZIRCÔNIO

A suspensão coloidal de oxihidroxissulfato de zircônio (ZOHS) foi sintetizada pelo processo proposto por Chiavacci et al. [32], em concentração superior a da rota original. O oxicloreto de zircônio ($\text{ZrClO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) foi dissolvido em água deionizada de forma a obter uma solução final com volume de 500mL e concentração de $1,5\text{mol.L}^{-1}$ em zircônio. A suspensão coloidal foi preparada pela adição gota-a-gota de 100mL da solução de ZrClO_2 em 6,7mL de solução de ácido sulfúrico ($1,5\text{mol.L}^{-1}$) aquecido a 80°C , sob agitação magnética. Foram obtidas suspensões com razão molar $\text{Zr}^{4+}/\text{H}_2\text{SO}_4$ variando entre 5:1 e 20:1. Após resfriar, alíquotas de 15mL da suspensão foram colocadas em tubos de membrana de acetilcelulose (12-14.000 MM) e submetidos a diálise contra 150mL de água deionizada por 24 horas. A suspensão coloidal foi concentrada por evaporação (46°C) em rotaevaporador até atingir a concentração final que varia entre 3,4 e $7,1\text{mol.L}^{-1}$. Quando necessário, a proporção $\text{Zr}^{4+}/\text{H}_2\text{SO}_4$ foi modificada pela adição de H_2SO_4 concentrado no sol.

II.1.2 – PREPARAÇÃO DOS MOLDES DE CRISTAL LIQUIDO EXPANDIDO (CLE)

O ZOHS-CLE foi preparado de acordo com o procedimento a seguir: 0,5g de cloreto de N-cetilpiridina (NCTPCI) da Merck foi dissolvido em 1,0mL da suspensão coloidal de ZOHS em diferentes proporções de Zr^{4+}/H_2SO_4 . Dois e meio mililitros de ciclohexano e 165 μ L de 1-pentanol foram adicionados após o processo de indução e misturados vigorosamente com um agitador do tipo vortex, até a formação de um gel transparente. A adição de ciclohexano, como agente expensor, seguida de 1-pentanol, como co-tensoativo, possibilitou obter CLE com estrutura 2D-hexagonal. O frasco de reação foi selado e estocado a temperatura ambiente por várias semanas favorecendo o processo de cristalização. As outras amostras foram preparadas com a mesma mesofase usada inicialmente, porém logo após a adição de todos os componentes ao sistema reacional, o frasco de reação foi selado e mantido aquecido a uma determinada temperatura por um período de 4 horas. As amostras foram armazenadas em tubos selados por várias semanas, a temperatura ambiente. O aquecimento do sistema por certo período de tempo foi chamado de processo de indução. Depois de um determinado período pode-se notar o crescimento das fibras.

II.1.3 – PREPARAÇÃO DOS MOLDES DE CRISTAL LIQUIDO EXPANDIDO MODIFICADOS POR URÉIA (CLEU)

O CLEU foi preparado de acordo com o procedimento a seguir: 0,5g de cloreto de N-cetilpiridina (NCTPCI) da Merck foi dissolvido em 1,0mL da suspensão coloidal de ZOHS modificado por uréia em diferentes proporções de Zr^{4+}/H_2SO_4 . Dois e meio mililitros de ciclohexano e 165 μ L de 1-pentanol foram adicionados ao frasco reacional e misturados vigorosamente com um agitador do tipo vortex, até a formação de um gel. O frasco reacional foi selado e estocado a temperatura ambiente por várias semanas favorecendo o processo de cristalização. Um outro conjunto de amostras foi preparado com a mesma mesofase usada inicialmente, porém logo após a adição de todos os outros componentes o sistema foi aquecido até uma certa temperatura (indução) e por um determinado período de tempo. As amostras foram armazenadas em tubos devidamente selados por várias semanas, a temperatura ambiente. O aquecimento do sistema por certo período de tempo foi denominado de processo de indução.

II.1.4 – EXTRAÇÃO DO TENSOATIVO, SECAGEM E TRATAMENTO TÉRMICO

As mesofases-gel preparadas com tensoativo NCTPCI, fase apolar, co-tensoativo e suspensão coloidal a base de zircônia e suspensão coloidal a base de zircônia modificada por uréia, de diferentes proporções $\text{Zr}^{4+}/\text{H}_2\text{SO}_4$, foram submetidas a um processo de extração do tensoativo por decomposição térmica. As amostras foram secas e tratadas termicamente seguindo o programa de aquecimento apresentado na tabela II. Algumas amostras preparadas contendo diferentes razões de Zr/SO_4 foram tratadas até 450°C [54].

Tabela II: Programa de tratamento térmico das amostras.

F	T(°C)	rampa (°C/min)	tempo (min.)
1	90	5	240
2	120	5	240
3	150	5	240
4	200	5	240
5	250	5	240
1	300	5	240
2	330	5	240
3	400	5	120
4	450	5	120

II.2 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram caracterizadas usando os métodos de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), microscopia ópticas de luz polarizada e difração de raios X.

II.2.1 - ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

O arranjo estrutural das mesofases e dos poros do material cerâmico foi analisado a partir de medidas de SAXS a temperatura ambiente. As medidas foram realizadas nas linhas de SAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em

Campinas. Uma dessas linhas é equipada com um monocromador de silício (111) produzindo um feixe de raios X colimado e focalizado horizontalmente. A intensidade do feixe espalhado $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q foi determinada com um detector linear sensível à posição (PSD) e um analisador multicanal. O espalhamento parasita do ar e das fendas foi subtraído da intensidade total espalhada. As curvas resultantes foram normalizadas levando em consideração os efeitos do decaimento natural da intensidade da fonte de radiação síncrotron, da sensibilidade do detector, da transmitância e espessura da amostra.

Cálculo do raio interno dos cilindros a partir dos dados de SAXS

O cálculo do raio interno das micelas pode auxiliar na previsão do tamanho dos poros finais da amostra, além disso, pode auxiliar na determinação da espessura da parede da fase inorgânica [47]. A partir da determinação do espaço entre o centro de dois cilindros adjacentes, a , pode-se determinar o raio das micelas, R , da mesofase. O cálculo deste parâmetro a foi realizado a partir da medida do vetor de espalhamento, q (eq. 2) para mesofases hexagonais.

$$a = \frac{4\pi}{q} * \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (\text{eq. 2})$$

O raio do cilindro das micelas pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$R = \frac{a}{2} \quad (\text{eq. 3})$$

A figura 10 representa as relações entre R , R_a e a , onde R_a é o raio interno do cilindro.

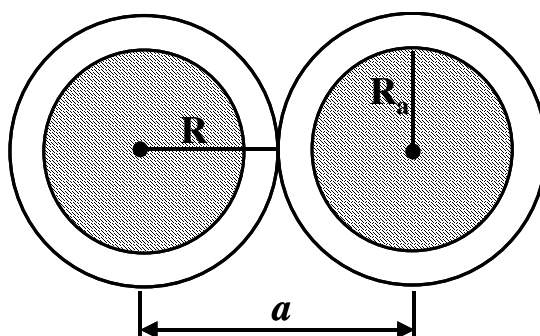


Figura 10: Representação esquemática das micelas da mesofase hexagonal composta por líquido apolar, tensotivo, suspensão coloidal e 1-pentanol.

A razão entre o volume total de todos os componentes da mesofase, V , e o volume da fase apolar (fase oleosa), V_a , $\delta = V_a/V$, o raio da fase apolar (R_a) é dado pela equação a seguir:

$$\delta = \frac{\pi R_a^2 h}{\pi R^2 h} \quad (\text{eq. 4})$$

Rearranjando a equação,

$$R_a = R\sqrt{\delta} \quad (\text{eq. 5})$$

Portanto a partir da distância entre cilindros adjacentes a e da razão entre o volume total do sistema e o volume da fase apolar é possível calcular o raio interno, R_a , e o diâmetro interno, D_a das micelas.

Então, a espessura da parede inorgânica pode ser calculada por:

$$E = a - D_a \quad (\text{eq. 6})$$

A dimensão do domínio cristalino (DDC) pode ser determinada a partir da largura a meia altura ($l_{1/2}$) do pico principal de difração e é calculada pela equação:

$$DDC = \frac{4\pi}{l_{1/2}} \quad (\text{eq. 7})$$

II.2.2 - MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA

O microscópio de luz polarizada é um microscópio equipado com um polarizador de luz. Quando a luz atravessa esse polarizador, as ondas são polarizadas num só plano. O emprego deste feixe de luz permite estudar estruturas anisotrópicas e birrefringentes, que apresentam dois índices de refração diferentes, conforme a incidência da luz, e isotrópicas que não modificam o plano de polarização da luz.

Para observar as modificações que o objeto observado produz no trajeto da luz polarizada, interpõe-se junto à ocular, um segundo sistema de polarização denominado sistema analisador. Quando o eixo do analisador encontra-se paralelo ao do polarizador, obtém-se o máximo de luz. Quando os eixos do analisador e do polarizador estiverem cruzados, não há transmissão de luz e sim extinção.

Desta forma, essa técnica permite verificar se uma dada amostra apresenta comportamento anisotrópico. As mesofases e as fibras porosas, que serão

recuperadas da mesofase, foram analisadas por microscopia de luz polarizada em aparelho Olympus com câmera digital acoplada, instalado no laboratório de Química dos Materiais do Instituto de Química da Unesp, Araraquara.

II.2.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente, ou de Rayleigh) [53]. Um feixe difratado é produzido por dispersão só quando algumas condições geométricas expressam pela lei de Bragg são satisfeitas. A difração resultante de um cristal compreende um conjunto de posições e intensidades das linhas de difração é uma propriedade física fundamental da substância cristalina, servindo não só a identificação como também ao estudo da sua estrutura.

A condição para difração em fase é dada pela lei de Bragg que é:

$$n \lambda = 2d \sin \theta_b \quad (\text{eq. 8})$$

onde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ e λ é o comprimento de onda da radiação x, d_{hkl} a distância interplanar e θ_b , o ângulo de Bragg. O ângulo θ_b é o complemento do ângulo de incidência da óptica geométrica, e n , um número inteiro (1, 2, 3, 4, ...) correspondente a ordem de difração.

A presença das fases cristalinas do óxido de zircônio nos pós dos CLE tratadas em uma temperatura 450°C foi analisada por difração de raios X, utilizando um difratômetro de raios X para policristais D-5000 da Siemens, radiação $\text{CuK}\alpha$, com passo de 0,05 (2θ) e tempo de contagem de 2 segundos.

CAPÍTULO III

**Definição dos parâmetros utilizados para
a formação dos CLE**

III.1 - INTRODUÇÃO

Dentre os sistemas liotrópicos mais estudados, os cristais líquidos expandidos (CLE) de estrutura hexagonal receberam grande atenção por serem formados por micelas cilíndricas que contém em seu interior uma fase apolar e no seu exterior a fase polar. O emprego bem sucedido de mesofases binárias na preparação de cerâmica mesoporosa e mesoestruturada foi demonstrado por vários pesquisadores [35-37], porém até o presente momento mesofases quaternárias não foram empregadas na preparação de materiais mesoporosos. Santos, em sua tese de doutorado [54] propôs a substituição da água do sistema quaternário hexagonal pela suspensão coloidal a base de zircônio e sua posterior gelatinização seguida de tratamento térmico, para obter materiais porosos mesoestruturados. A preparação desse tipo de material mesoporoso, a partir da formação de uma mesofase quaternária, repousa na possibilidade de se controlar e expandir o tamanho dos poros, sem a necessidade do emprego de copolímeros, o que aumentaria os custos de preparação da zircônia mesoporosa. Nestes sistemas quaternários são empregadas suspensões coloidais a base de zircônio como precursora da fase sólida, um agente tensoativo para a formação das micelas, um agente expensor das micelas e um co-tensoativo que ajuda a regular o raio de curvatura das micelas, induzindo a formação de cilindros arranjados periodicamente no espaço tridimensional.

A suspensão coloidal a base de zircônio foi desenvolvida por Chiavacci et al [32] e tem como característica principal a tendência de gelatinizar durante o aquecimento. O ajuste da concentração de Zr^{4+} e das proporções Zr^{4+}/SO_4^{2+} e Zr^{4+}/Cl^- permite controlar a temperatura de gelatinização e o período de tempo necessário para que o sol se transforme em gel.

O presente capítulo enfoca a formação dos CLE com o emprego de uma suspensão coloidal cineticamente estável, preparada com diferentes proporções de Zr^{4+}/SO_4^{2+} utilizando-se um agente expensor de micelas e um tensoativo do tipo catiônico. A estrutura dos CLE foi analisada a partir dos resultados de SAXS e foi confirmada usando-se microscopia de luz polarizada.

III.2 - EFEITO DA NATUREZA DO AGENTE DE EXPANSÃO DE MICELAS

A estabilização da estrutura porosa se dá pela gelatinização da suspensão coloidal localizada em torno das micelas. Após a gelatinização ocorre o processo de secagem do gel, no qual a água da fase polar e o agente expensor evaporam, podendo causar o rearranjo da mesoestrutura do material.

Foram preparados CLE-gel com razão $\text{Zr}^{+4}/\text{SO}_4^{2-} = 5:1$ e $20:1$ usando como agente expensor de micelas (óleo) o decahidronaftaleno. As amostras preparadas com decahidronaftaleno receberam a sigla DHN e foram analisadas por SAXS, cujos resultados apresentados na figura 11 mostram a presença de picos de difração. Na realidade, a amostra 5:1 torna evidente a presença de um único conjunto de picos (série q_1 , q_2 , q_3 e q_4), enquanto no caso da amostra 20:1 dois conjuntos são claramente distinguíveis (séries q_1 , q_2 , q_3 e q_4 e q_1^* , q_2^* , q_3^* e q_4^*). Estes picos são característicos de amostras cristalinas, ou líquido-cristalinas

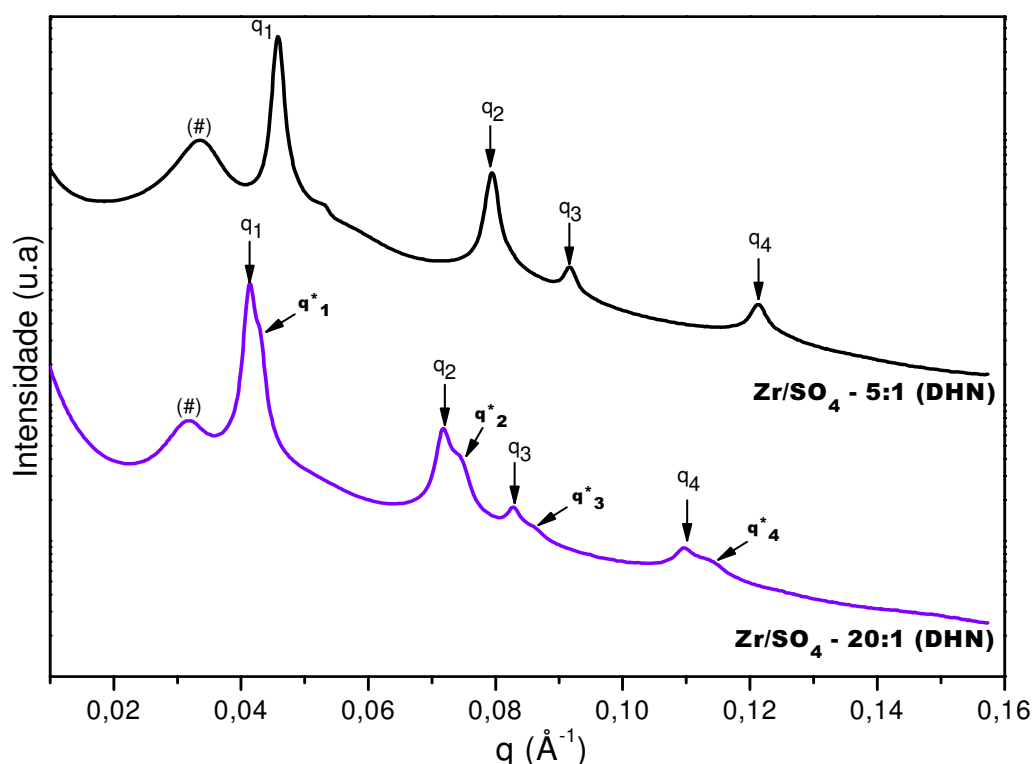


Figura 11: Conjunto de curvas de SAXS das amostras de CLE preparadas com decahidronaftaleno; (#) atribuído a presença de micelas.

A partir das curvas de SAXS, foi construída a tabela III, que apresenta os parâmetros estruturais dos CLEs-gel preparados com decahidronaftaleno. A relação entre as posições dos picos de correlação q_n/q_1 reflete o tipo de simetria de cada uma das redes, com base na tabela apresentada no anexo 1.

Tabela III: Razão entre distâncias de correlação para as amostras preparadas com DHN.

DHN	$q_1(\text{\AA})^{-1}$	$q_2(\text{\AA})^{-1}$	$q_3(\text{\AA})^{-1}$	$q_4(\text{\AA})^{-1}$	q_2/q_1	q_3/q_1	q_4/q_1
5:1	0,0458	0,0791	0,0918	0,1209	1,727	2,004	2,634
20:1	0,0412	0,0716	0,0823	0,1088	1,738	1,998	2,640
	$q_1^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_2^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_3^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_4^*(\text{\AA})^{-1}$	q_2^*/q_1^*	q_3^*/q_1^*	q_4^*/q_1^*
20:1	0,0429	0,0738	0,0856	0,1132	1,720	1,995	2,639

Verifica-se que as sequências entre as razões q_n/q_1 são iguais para as duas amostras preparadas com o decahidronaftaleno. Tanto as amostras contendo razão $\text{Zr}^{+4}/\text{SO}_4^{2-} = 5:1$ quanto $20:1$ mostram simetria tipicamente hexagonal, porém na amostra com proporção $\text{Zr}^{+4}/\text{SO}_4^{2-} = 20:1$ há convolução entre os picos, indicando a formação de mais de uma fase hexagonal, com distância interplanar diferente, já que cada uma apresenta um valor específico de q e q^* . É importante enfatizar que os primeiros picos (#) que aparecem nas curvas de SAXS dessas amostras, feitas usando-se o decahidronaftaleno como fase oleosa, são características da formação de micelas anterior à formação da mesofase.

A figura 12 ilustra as amostras de CLE, contendo as mesmas razões das amostras que foram preparadas com DHN, porém utilizando-se o ciclohexano (CHX) como óleo. Note a semelhança existente em ambos os conjuntos de amostras. Nas amostras contendo ciclohexano nota-se também a existência de convolução somente para a amostra de maior proporção $\text{Zr}^{+4}/\text{SO}_4^{2-}$, permitindo afirmar que existem mesofases hexagonais para essa razão molar específica com diferentes valores (q e q^*). A amostra com menor razão $\text{Zr}^{+4}/\text{SO}_4^{2-}$ também apresenta uma fase

hexagonal, que obedece a sequência $\frac{q_n}{q_1} = 1; \sqrt{3}; 2; \sqrt{7}$.

Como os resultados obtidos para as amostras preparadas com DHN e com CHX são similares a escolha da fase oleosa para dar continuidade ao trabalho foi baseada na observação visual. As amostras preparadas com decahidronaftaleno, depois de alguns dias de estoque, começaram a separar fases entre si enquanto as

amostras preparadas a base de ciclohexano mostraram-se mais estáveis, o que a escolha do ciclohexano como agente expensor das micelas quando pretende-se obter CLEs-gel que apresentem mesofases hexagonais.

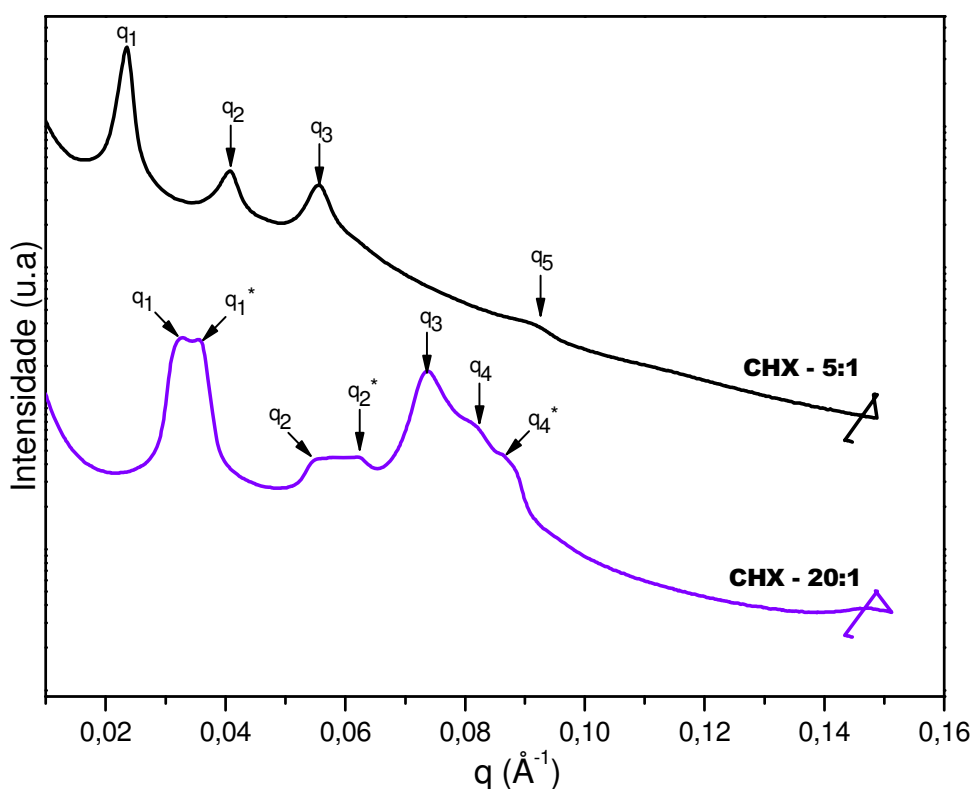


Figura 12: Conjunto de curvas de SAXS das amostras de CLE preparadas com ciclohexano.

Tabela IV: Razão entre distâncias de correlação para retículos hexagonais compactos.

CHX	$q_1(\text{\AA})^{-1}$	$q_2(\text{\AA})^{-1}$	$q_3(\text{\AA})^{-1}$	$q_4(\text{\AA})^{-1}$	$q_5(\text{\AA})^{-1}$	q_2/q_1	q_3/q_1	q_4/q_1	q_5/q_1
5:1	0.0235	0.0408	0,0516	-	0,0923	1,736	2,196	-	3,928
20:1	0.0328	0.0563	0,0685	0,0867	-	1,723	2,088	2,643	-
	$q_1^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_2^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_3^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_4^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_5^*(\text{\AA})^{-1}$	q_2^*/q_1^*	q_3^*/q_1^*	q_4^*/q_1^*	q_5^*/q_1^*
20:1	0,0356	0,0614	-	0,0940	-	1,725	-	2,640	-

O grande limitante na aplicação do ciclohexano como agente expensor das micelas é que este líquido apresenta ponto de ebulição menor que a água (81°C), tendendo a sair das micelas sob a forma de gás antes da consolidação do gel (que é alcançada durante o processo de secagem), o que pode causar o colapso das micelas ou simplesmente a sua retração volumétrica.

III.3 - FORMAÇÃO DO CLE-SOL UTILIZANDO UM TENSOATIVO CATIÔNICO (NCTPCL)

A estabilidade dos CLE depende do equilíbrio entre a quantidade de solvente orgânico (ciclohexano) e o raio de curvatura da parede das micelas cilíndricas formadas pelo tensoativo (Cloreto de N-cetilpiridínio neste caso) e co-tensoativo (1-pentanol). O balanço de cargas na parede das micelas é controlado pela presença de contra-íons na fase aquosa, que regulam parcialmente a força de repulsão entre a cabeça polar dos tensoativos. Estes contra-íons são usualmente fornecidos pela adição de sal como o cloreto ou sulfato de sódio [27]. Já na síntese das partículas de zircônia, este sal é substituído pelo próprio reagente que é a suspensão coloidal de ZOHS. É importante notar que o CLE obtido com esta suspensão e o cloreto de N-cetilpiridínio exibe a mesma estrutura hexagonal obtida a partir de solução aquosa de cloreto de sódio, com os quatro picos característicos da fase hexagonal (relação

$$\frac{q_n}{q_1} = 1; \sqrt{3}; 2; \sqrt{7}$$

). Assim sendo, estes resultados confirmam que a adição da suspensão de ZOHS em alta concentração ($[\text{Zr}^{4+}] > 3 \text{ mol.L}^{-1}$) leva à obtenção de CLE similar aos CLE preparados com sais de metais alcalinos.

Para verificar como o tensoativo pode influenciar na formação do CLE e no tipo de mesofase que este apresenta, escolheu-se a amostra contendo uma razão de $\text{Zr}/\text{SO}_4 = 10:1$, por ser uma razão intermediária entre todas as que foram preparadas. Nota-se que quando se prepara o CLE-sol com diferentes quantidades de tensoativo há formação de diversos tipos de mesofases, conforme fica evidente na observação da Figura 13 e Tabela V. Note que nestas curvas de SAXS também ocorre a convolução entre picos, originando mais de uma série de linhas de difração.

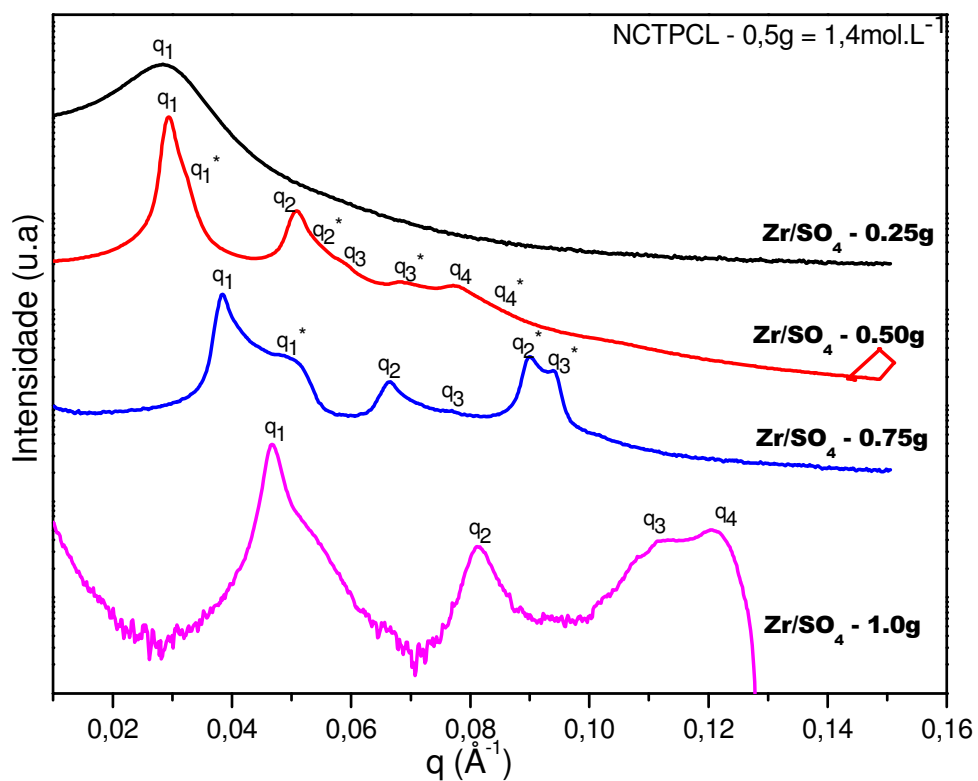


Figura 13: Conjunto de curvas de SAXS dos CLE preparados com diferentes quantidades de surfactante catiônico.

Tabela V: Razão entre distâncias de correlação para diferentes tipos de retículos.

NCTPCL	$q_1(\text{\AA})^{-1}$	$q_2(\text{\AA})^{-1}$	$q_3(\text{\AA})^{-1}$	$q_4(\text{\AA})^{-1}$	q_2/q_1	q_3/q_1	q_4/q_1
0,25 g	0.0285	-	-	-	-	-	-
0,50 g	0.0294	0.0510	0,587	0,0774	1,731	1,997	2,623
0,75 g	0.0384	0.0664	0,0766	-	1,729	1,995	-
1,0 g	0.0467	0.0813	0,1126	0,1205	1,741	2,411	2,580
	$q_1^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_2^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_3^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_4^*(\text{\AA})^{-1}$	q_2^*/q_1^*	q_3^*/q_1^*	q_4^*/q_1^*
0,50 g	0.0318	0.0553	0,0638	0,0840	1,739	2,006	2,642
0,75 g	0.0508	0.0889	0,0982	-	1,750	1,933	-

Analisando-se a relação q_n/q_1 para cada uma das amostras e usando-se a tabela apresentada no Anexo 1 foi possível identificar o tipo de mesofases existente para cada uma das amostras. A amostra preparada com quantidade inferior de tensoativo (0,25g-NCTPCI) apresenta um único pico de difração o que impede determinar o tipo de mesofase, enquanto para quantidades superiores de tensoativo (0,75g e 1,0g-NCTPCI) ocorre uma mistura entre mesofases hexagonais e cúbicas. Portanto, pode-se concluir que a melhor quantidade de tensoativo a ser utilizada é a de 0,5g ($1,4 \text{ mol.L}^{-1}$) pois com essa concentração é possível obter CLE com simetria hexagonal.

Desta forma, a partir dos testes experimentais realizados, foi possível concluir que a formação e forma de agregados micelares depende da concentração de tensoativo presente na solução. Conforme discutido na literatura, pequenas concentrações de tensoativo (concentração um pouco acima da C.M.C) induzem a formação de micelas esféricas enquanto um aumento substancial causa a formação de mesofases binárias com micelas esféricas, que podem estruturar-se apresentando arranjo periódico. Um aumento maior da concentração de tensoativo pode causar a conversão das micelas esféricas em cilíndricas e aumentando ainda mais a quantidade de tensoativo pode-se alcançar a formação de camadas bicontínuas ou micelas lamelares [24].

III.4 - FORMAÇÃO DO CLE-SOL UTILIZANDO COMO TENSOATIVO O NCTPCL E CICLOHEXANO

A estabilidade da mesofase hexagonal obtida a partir de tensoativo catiônico é um indicativo da possibilidade de obtenção de CLE-Sol a partir da suspensão coloidal concentrada. A comprovação desta expectativa pode ser obtida a partir das curvas de SAXS e da observação por microscopia ótica de uma seleção de amostras que foram preparadas pela adição conjunta dos 4 componentes (suspensão coloidal de zircônia, tensoativo, óleo e co-tensoativo) na mistura reacional sem sofrer um aquecimento prévio, variando-se a proporção de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$. A figura 14 apresenta a microscopia ótica de luz polarizada típica dos CLE hexagonais. A microscopia do CLE preparado com $\text{Zr}/\text{SO}_4 = 5:1$ foi escolhida para evidenciar a presença de estrias, que é característica de fase hexagonal.

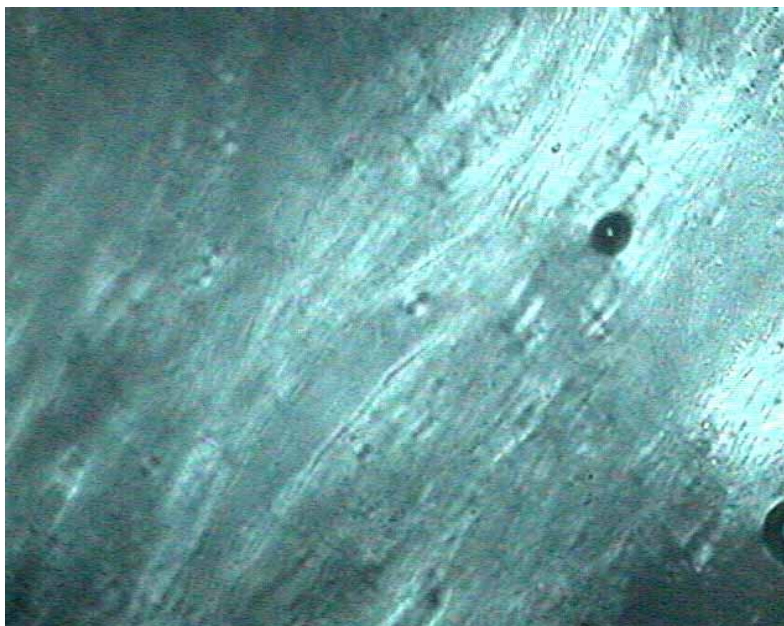


Figura 14: Microscopia de luz polarizada característica das amostras que não sofreram processo de indução.

A análise das curvas de SAXS (figura 15) mostra que as amostras contendo diferentes proporções de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$ apresentam três ou quatro picos de difração alargados, provavelmente devido a convolução entre picos. As curvas são características de mesofases com simetria elevada.

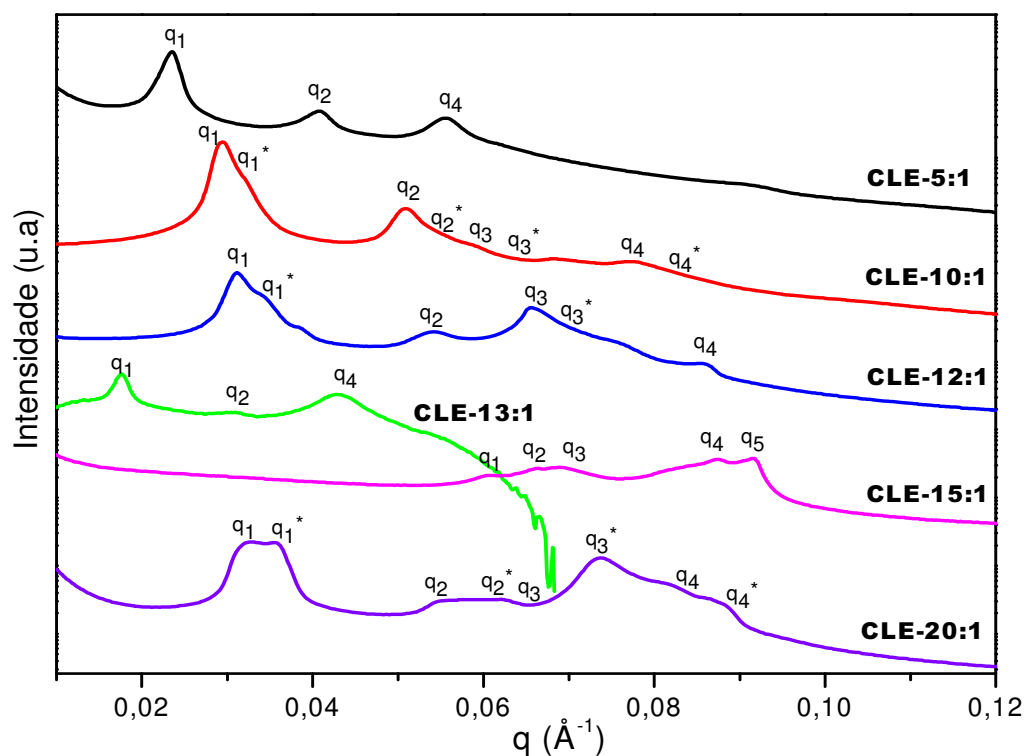


Figura 15: Curvas de SAXS dos CLE preparados sem processo de indução a partir de suspensões coloidais contendo diferentes proporções de Zr^{4+}/SO_4^{2-} .

As características estruturais das mesofases extraídas dos perfis de difração observados nas curvas de SAXS e as razões entre as distâncias de correlação calculadas a partir das curvas apresentadas acima estão agrupadas na tabela VI.

Tabela VI: Razão entre distâncias interplanares para retículos hexagonais extraídas das seleções das curvas de SAXS.

CLE	$q_1(\text{\AA})^{-1}$	$q_2(\text{\AA})^{-1}$	$q_3(\text{\AA})^{-1}$	$q_4(\text{\AA})^{-1}$	q_2/q_1	q_3/q_1	q_4/q_1
5:1	0.0235	0.0408	-	0,0596	1,736	-	2,536
10:1	0.0294	0.0510	0,0587	0.0774	1,731	1,997	2,623
12:1	0.0312	0,0545	0,0657	0,0826	1,746	2,106	2,647
13:1	0.0175	0,0307	-	0,0459	1,754	-	2,623
15:1	0.0607	0,0663	0,0690	0,0872	1,092	1,137	1,437
20:1	0.0328	0.0563	0,0655	0,0867	1,716	1,997	2,643
	$q_1^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_2^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_3^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_4^*(\text{\AA})^{-1}$	q_2^*/q_1^*	q_3^*/q_1^*	q_4^*/q_1^*
10:1	0,0318	0,0553	0,0638	0,0840	1,739	2,006	2,642
12:1	0,0341	-	0,0684	-	-	2,006	-
20:1	0,0356	0,0614	0,0714	0,0940	1,725	2,006	2,640

As amostras de CLE com diferentes razões molares $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$, que foram preparadas sem o processo de indução térmica, apresentam o mesmo tipo de rede (exceto as razões $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-} = 13:1$ e $15:1$). De acordo com a tabela apresentada no anexo 1 a relação entre as posições (q) dos picos obedece a sequência

$$\frac{q_n}{q_1} = 1; \sqrt{3}; 2; \sqrt{7}$$

que é característica de fases hexagonais [47]. As amostras referentes a proporção $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-} = 10:1$, $12:1$ e $20:1$ apresentam convolução entre os picos, indicando a formação de fases hexagonais, que apresentam diferentes distâncias interplanares (diferentes valores de q).

A tabela VII, a seguir, contém os valores da posição do pico principal ($hkl=100$), da distância interplanar a , do diâmetro interno das micelas cilíndricas (D_a), da espessura da parede dos cilindros formada pela parte polar E ($a-D_a$, Eq. 7) e da dimensão do domínio cristalino (DDC , Eq. 8) para as amostras de CLE hexagonais que não sofreram o processo de indução. Verifica-se que para estas mesofases hexagonais o valor de a diminui a medida que as razões Zr/SO_4 aumentam ou seja, as amostras que tem menor quantidade de sulfato apresentam menores distâncias interplanares e conseqüentemente menores diâmetros interno dos cilindros; por outro lado, independentemente do raio interno, a espessura da parede formada pela

fase polar também diminui a medida que ocorre uma diminuição da quantidade de sulfato, enquanto o valor de $l_{1/2}$ aumenta.

Tabela VII: Parâmetros estruturais dos CLE-gel preparados sem processo de indução e com diferentes quantidades de Zr/SO_4 .

CLE	$q_{100} (\text{\AA})^{-1}$	$a (\text{\AA})$	$R (\text{\AA})$	$R_a (\text{\AA})$	$D_a (\text{\AA})$	$E (\text{\AA})$	$l_{1/2} (\text{\AA})^{-1}$	$DDC(\text{\AA})$
5:1	0,0235	309	154	115	230	79	0,0019	6614
10:1	0,0294	247	123	92	184	63	0,0020	6283
12:1	0,0312	232	116	87	173	59	0,0019	6614
13:1	0,0175	415	207	154	309	106	0,0016	7854
15:1	0,0607	119	60	44	89	30	0,0030	4189
20:1	0,0328	221	111	83	165	56	0,0040	3142

Após alguns dias de reação os CLE foram submetidos a um processo de extração do tensoativo por decomposição térmica. As amostras foram secas e tratadas termicamente a 450°C [54] seguindo o programa de aquecimento apresentado na tabela II (capítulo II). Para estudar os pós resultantes da calcinação das amostras utilizou-se a difração de raios X a altos ângulos como método de caracterização.

A evolução da cristalinidade dos pós de CLE com as condições de tratamento térmico pode ser avaliada nos difratogramas de raios X apresentados na figura 16, que apresentam alguns picos de difração, caracterizando a presença de ZrO_2 cristalino. Entretanto, a identificação conclusiva da fase cristalográfica presente (ASTM/PDF apresentadas no anexo 2) não foi possível devido a largura dos picos de difração que podem ser atribuídos tanto à zircônia tetragonal quanto cúbica. O alargamento dos picos também pode ser devido ao tamanho de partícula pequeno, o que corroboraria com a presença das fases de maior simetria. Mesmo assim, não se pode descartar a presença da fase monoclinica, a mais estável a temperatura ambiente.

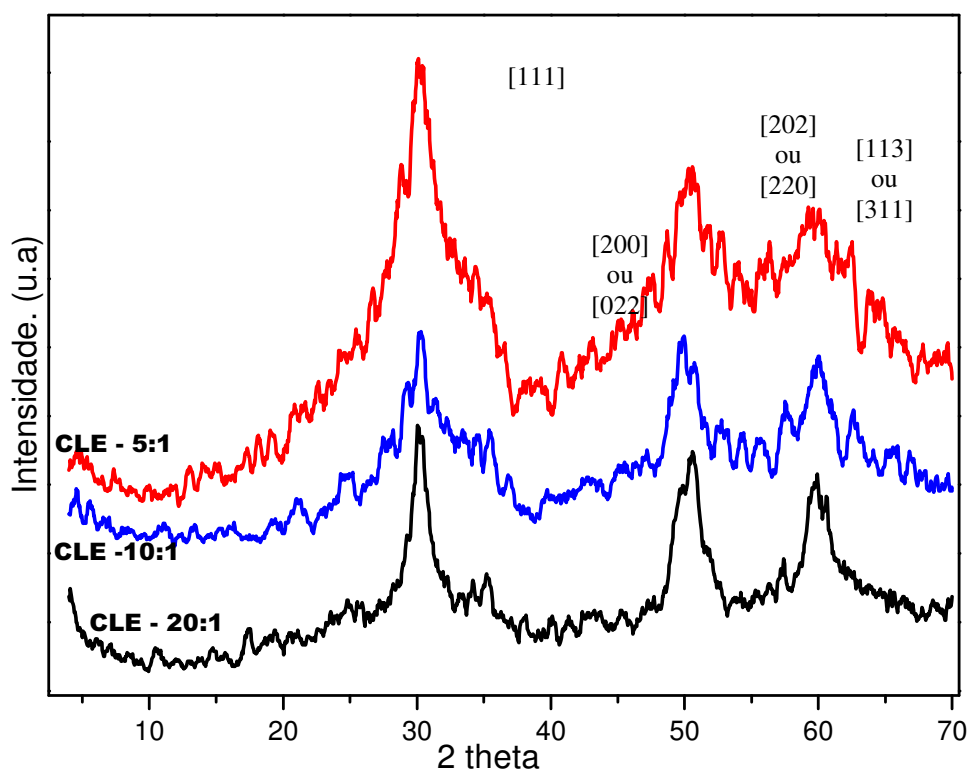


Figura 16: Difratomogramas de raios X em função dos diferentes tipos de razões dos CLE.

III.5 - CONCLUSÕES PARCIAIS

Amostras contendo decahidronaftaleno e ciclohexano apresentaram fases do tipo hexagonal, sendo que as amostras preparadas a base de ciclohexano são mais estáveis que as amostras a base de decahidronaftaleno. Assim, o uso do ciclohexano como agente expensor das micelas é mais indicado quando se pretende obter CLEs-gel que apresentem mesofases hexagonais.

A formação e forma de agregados micelares depende da concentração de tensoativo utilizada na preparação dos CLE. Para baixas quantidades e inferiores de tensoativo (inferiores a 0,5g-NCTPCI) não é possível identificar a mesofase formada, enquanto que para grandes quantidades (superiores a 0,5g-NCTPCI) observa-se uma mistura de mesofases hexagonais e cúbicas.

As características estruturais das mesofases de CLE obtidas sem indução térmica extraídas dos perfis de difração observados nas curvas de SAXS

caracterizam mesofases do tipo hexagonal.

CAPÍTULO IV

**Efeito da indução térmica, da
temperatura e do tempo de
envelhecimento na estabilização dos CLE**

IV.1 - INTRODUÇÃO

O material de partida para a fabricação de CLE-gel pela rota sol-gel é uma solução de compostos orgânicos e inorgânicos, e a reação química que ocorre durante a conversão desta solução para um gel influencia significativamente a estrutura e homogeneidade química do gel. O problema básico, entretanto, é entender como as taxas de reações químicas são controladas pelas variáveis do processo assim como a sua composição química, a concentração de reagentes, a temperatura e o pH da solução.

Os estudos das condições de formação de mesofases hexagonais a partir de uma suspensão coloidal a base de zircônia sulfatada, que apresenta transição sol-gel termestimulada, e tensoativos catiônicos evidenciaram a flexibilidade do sistema em preparar cristais líquidos expandidos e a possibilidade de se controlar a distância entre os cilindros a partir do volume da fase orgânica empregada. O ajuste da concentração de Zr^{4+} e das proporções Zr^{4+}/SO_4^{2-} também é importante na preparação do CLE, pois com esse ajuste é possível controlar a temperatura de gelatinização e o período de tempo necessário para que o sol se transforme em gel.

Este capítulo descreve os principais resultados relacionados ao uso da suspensão coloidal aquosa a base de zircônia sulfatada na formação e estabilidade de CLE de estrutura hexagonal. As condições de formação de mesofase hexagonal a partir da suspensão coloidal estável de zircônia sulfatada foram determinadas em diversos testes que envolveram o processo de indução das amostras, o envelhecimento dos CLE e um estudo cinético para se estabelecer até qual temperatura os CLE resistem sem perder sua mesoestrutura.

IV.2 - FORMAÇÃO DO CLE-SOL A PARTIR DO EFEITO DE INDUÇÃO TÉRMICA

A figura 17 mostra uma microscopia representativa de todas as amostras que sofreram o processo de indução evidenciando a presença de estrias, e indicando a formação de mesofase hexagonal.

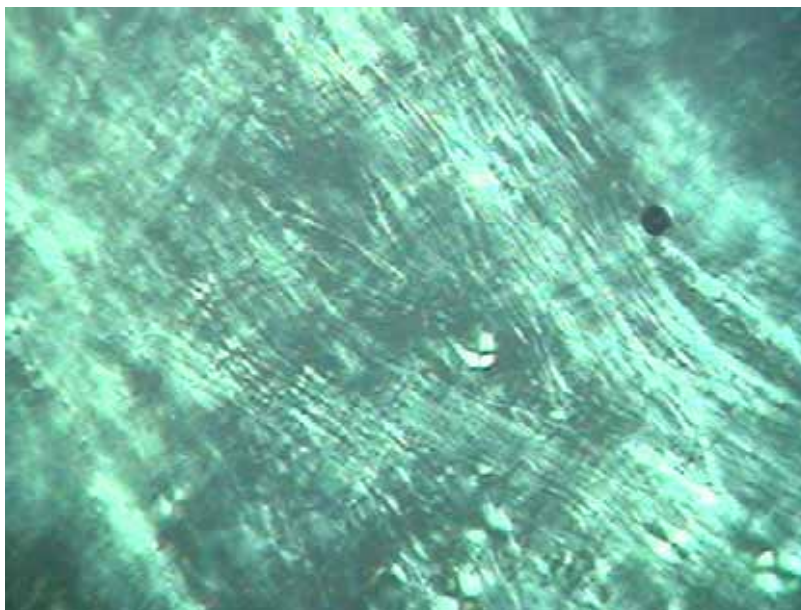


Figura 17: Microscopia de luz polarizada característica das amostras submetidas ao processo de indução, independentemente da razão Zr/SO_4 .

Uma seleção de curvas de SAXS características de amostras que sofreram processo de indução, contendo diferentes razões de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$ estão apresentadas na figura 18. A análise das curvas de SAXS mostra que todas as amostras apresentaram pelo menos uma mesofase hexagonal, confirmando assim a estrutura do CLE. As razões entre as distâncias interplanares q_n/q_1 estão apresentadas na tabela VIII. A análise dos resultados indica que as amostras de CLE que foram preparadas utilizando-se o processo de indução térmica apresentaram melhor estruturação e estabilização da mesofase quando comparadas com as amostras que não sofreram esse processo de indução. No conjunto de amostras induzidas é possível notar a existência de apenas uma fase hexagonal para as diferentes proporções, exceto para a razão $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-} = 5:1$, que apresenta evidências da presença de mais de uma fase hexagonal, com distância interplanar diferente, e $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-} = 15:1$, que apresenta um único pico cuja fase não pode ser identificada. Note que a maioria das amostras discutidas no capítulo anterior, não submetidas ao tratamento térmico, mostraram a ocorrência de mais de uma fase hexagonal. Isto evidencia a importância de aquecer a mistura reacional composta pela suspensão coloidal, o tensoativo, o co-surfactante e o óleo utilizado (agente expensor de micelas) por um certo período de tempo para favorecer sua estabilidade estrutural.

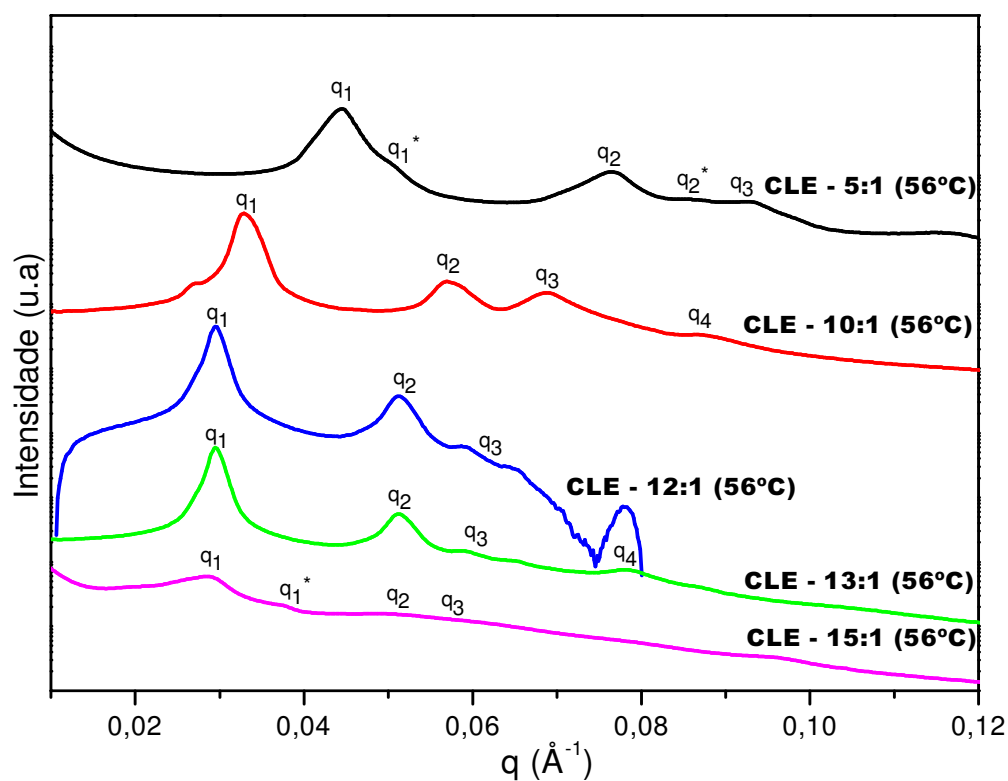


Figura 18: Curvas de SAXS dos CLE obtidos usando-se o processo de indução (56°C) para suspensões coloidais contendo diferentes proporções de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4$.

Tabela VIII: Razão entre distâncias interplanares para retículos hexagonais.

CLE (56°C)	$q_1(\text{\AA})^{-1}$	$q_2(\text{\AA})^{-1}$	$q_3(\text{\AA})^{-1}$	$q_4(\text{\AA})^{-1}$	q_2/q_1	q_3/q_1	q_4/q_1
5:1	0,0431	0,0744	0,0861	-	1,726	1,998	-
10:1	0,0329	0,0570	0,0659	0,0872	1,733	2,003	2,650
12:1	0,0295	0,0513	0,0600	-	1,739	2,034	-
13:1	0,0296	0,0512	0,0610	0,0779	1,730	2,061	2,632
15:1	0,0286	0,0498	0,0574	-	1,741	2,007	-
	$q_1^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_2^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_3^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_4^*(\text{\AA})^{-1}$	q_2^*/q_1^*	q_3^*/q_1^*	q_4^*/q_1^*
5:1	0,0493	0,0856	-	-	1,736	-	-
15:1	0,0379	-	-	-	-	-	-

A evolução dos parâmetros estruturais correspondentes às curvas de SAXS das mesofases preparadas com diferentes proporções de Zr/SO_4 ($3,5\text{mol.L}^{-1}$) e submetidas a indução térmica (figura 18) estão apresentados na tabela IX, isto é, posição do primeiro pico (em q_{100}), do parâmetro a , do diâmetro interno das micelas cilíndricas (D_a), da espessura da parede dos cilindros E e da dimensão do domínio cristalino (DDC).

Tabela IX: Parâmetros estruturais dos CLE-gel preparados com processo de indução térmica contendo diferentes quantidades de Zr/SO_4 .

CLE- 56°C	$q_{100} (\text{\AA})^{-1}$	$a (\text{\AA})$	$R (\text{\AA})$	$R_a (\text{\AA})$	$D_a (\text{\AA})$	$E (\text{\AA})$	$l_{1/2} (\text{\AA})^{-1}$	$DDC (\text{\AA})$
5:1	0,0431	168	84	63	125	43	0,0032	3927
10:1	0,0329	221	110	82	164	56	0,0026	4833
12:1	0,0295	246	123	92	183	63	0,0018	6981
13:1	0,0296	245	123	92	183	63	0,0021	5984
15:1	0,0286	254	127	94	189	65	0,0042	2992

As mesofases preparadas com indução térmica apresentam valores de diâmetro das micelas, a , D_a e E sempre igual ou menor às preparadas sem tratamento térmico inicial (tabela VII, capítulo III). As amostras contendo maior quantidade de sulfato apresentam menor parâmetro a e conseqüentemente menor diâmetro interno dos cilindros, menor raio interno e menor espessura da parede formada pela fase polar. Este comportamento é oposto ao observado pelas amostras preparadas sem indução térmica e pode estar relacionada com a estabilidade da mesofase formada.

Após alguns dias de reação os CLE induzidos foram submetidos a um processo de extração do tensoativo por decomposição térmica, e os pós resultantes estudados por difração de raios X. Os difratogramas de raios X apresentados na figura 19 mostram picos de difração alargados, que podem ser atribuídos às diferentes fases cristalinas da zircônia: monoclinica, tetragonal ou cúbica (ASTM/PDF apresentadas no anexo 2). Entretanto, não foi possível a identificação conclusiva da fase cristalográfica presente, já que este alargamento dos picos também pode ser devido ao tamanho de partícula pequeno, o que corroboraria com a presença das fases de maior simetria, embora não seja possível descartar a

presença da fase mais estável a temperatura ambiente, a monoclinica.

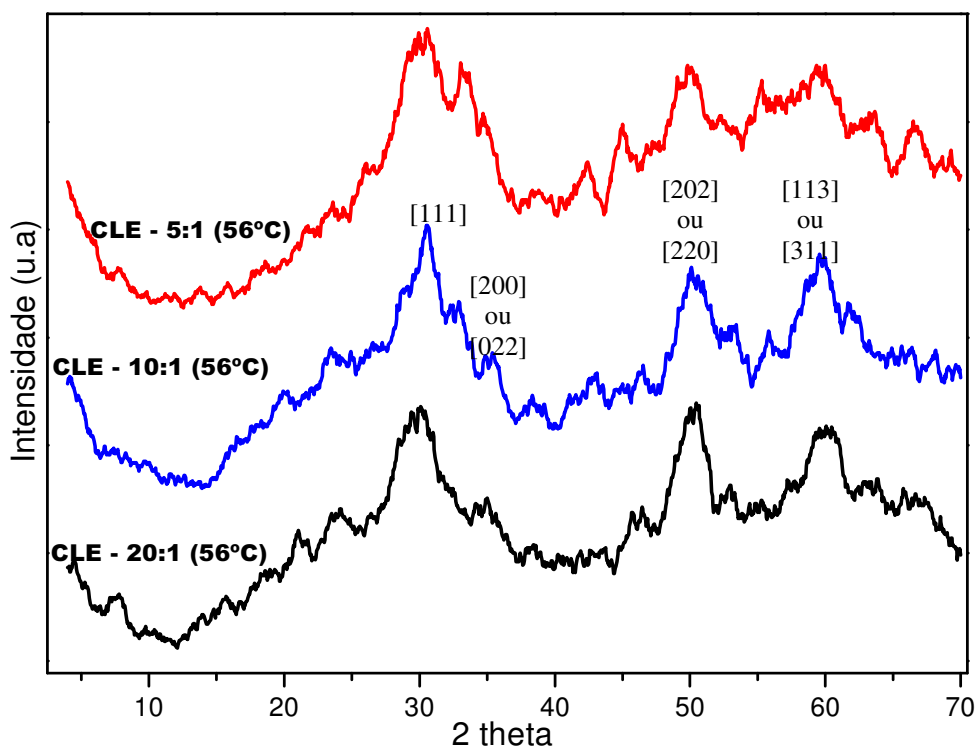


Figura 19: Difratomogramas de raios X em função dos diferentes tipos de razões dos CLE.

IV.3 - EFEITO DO ENVELHECIMENTO NA FORMAÇÃO DO CLE-SOL

Para verificar a influência do tempo de envelhecimento nas amostras e no tipo de estrutura das mesofases formadas, depois de 210 dias novas medidas de SAXS foram coletadas para os CLE que já haviam sido preparados e analisados anteriormente. Os resultados revelam que independentemente do tratamento de indução térmica as amostras mostraram uma desestruturação dos CLE e da mesoestrutura com o tempo, ou seja, mesofases inicialmente hexagonais passaram a apresentar outros tipos de retículos.

A evolução dos parâmetros estruturais dos CLE preparados sem tratamento de indução térmica com razões $Zr^{+4}/SO_4^{-2} = 5:1, 10:1, 12:1, 13:1$ e $15:1$ e estocados por 210 dias a temperatura ambiente foi analisada por SAXS. As curvas de SAXS de todas as amostras, apresentaram um único pico de difração (figura 20 e tabela X) impedindo a identificação da rede formada depois da estogagem das amostras

por 210 dias.

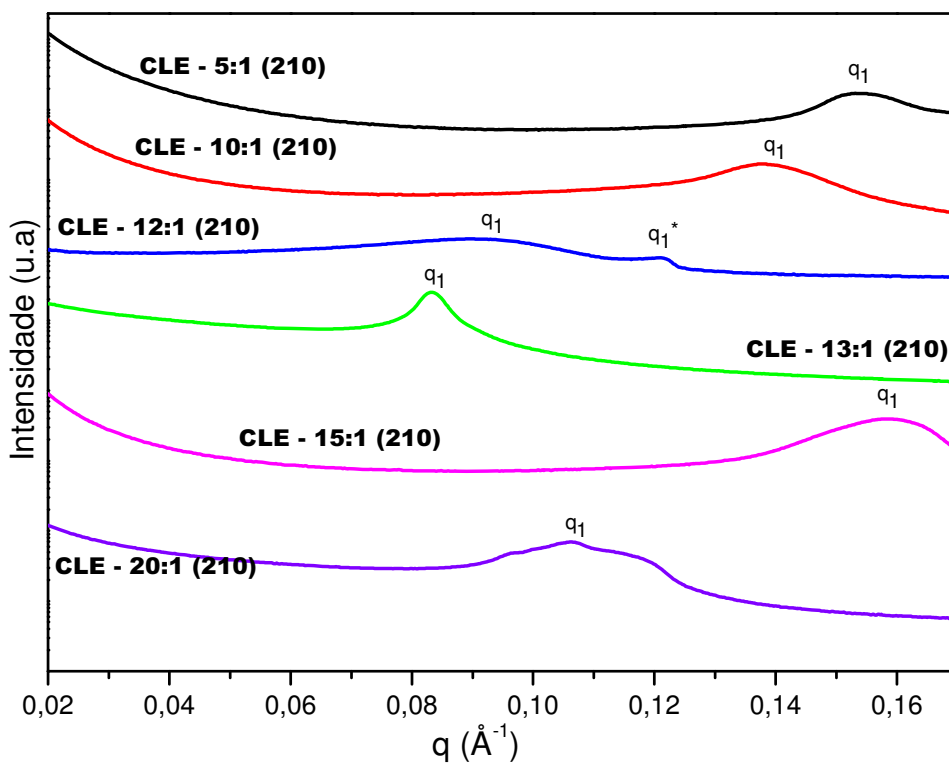


Figura 20: Curvas de SAXS dos CLE, estocados por 210 dias, preparados sem processo de indução a partir de suspensões coloidais contendo diferentes proporções de Zr^{4+}/SO_4^{2-} .

Tabela X: Razão entre distâncias interplanares para os CLE envelhecidos.

CLE (210)	q_1
5:1	0.01538
10:1	0.1379
12:1	0.0900
13:1	0.0831
15:1	0.1588
20:1	0,1062
	q_1^*
12:1	0,1210

Verifica-se que a estrutura hexagonal não é mantida e que houve um deslocamento dos picos de correlação para a região de maior valor de q com o tempo de envelhecimento, que também fica evidente nas amostras contendo menor quantidade de sulfato na suspensão. O aumento do valor de q implica em uma diminuição da distância entre os centros dos cilindros.

As curvas de SAXS das amostras que foram submetidas ao processo de indução térmica, apresentadas na figura 21 evidenciam a manutenção de um conjunto de três ou mais picos de difração mesmo depois de 210 dias de estocagem para algumas das mesofases estudadas. Entretanto, as distâncias de correlação e a relação q_n/q_1 , apresentadas na tabela XI, evidenciam que as mesofases estocadas

por um certo período de tempo, não seguem mais a relação, $\frac{q_n}{q_1} = 1; \sqrt{3}; 2; \sqrt{7}$, típica de mesofases hexagonais. De acordo com os dados da tabela apresentada no anexo 1, esta relação indica a formação de mesofases cúbicas ($\text{Zr}^{+4}/\text{SO}_4^{-2} = 10:1$ e $12:1$) e hexagonal ($\text{Zr}^{+4}/\text{SO}_4^{-2} = 13:1$)

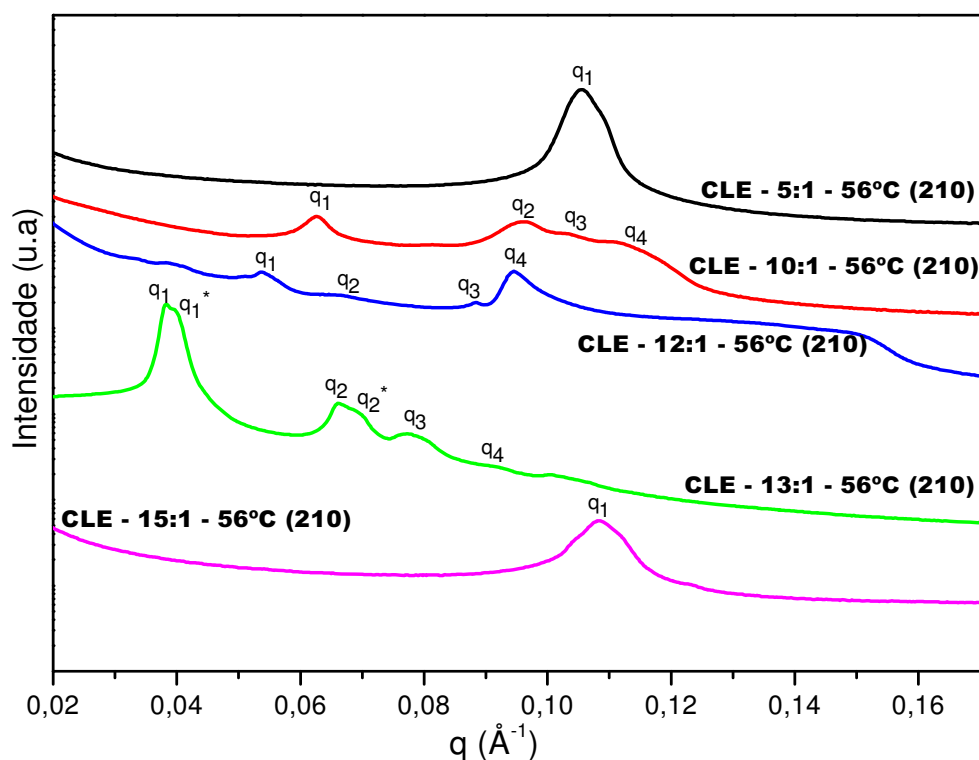


Figura 21: Curvas de SAXS dos CLE, envelhecidos por 210 dias, usando-se o processo de indução para suspensões coloidais contendo diferentes proporções de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4$.

Tabela XI: Razão entre distâncias interplanares para os CLE com processo de indução e envelhecidos.

CLE (56°C-210)	$q_1(\text{\AA})^{-1}$	$q_2(\text{\AA})^{-1}$	$q_3(\text{\AA})^{-1}$	$q_4(\text{\AA})^{-1}$	q_2/q_1	q_3/q_1	q_4/q_1
5:1	0.01055	-	-	-	-	-	-
10:1	0.0626	0.0960	0,1032	0.1108	1,533	1,649	1,769
12:1	0.0536	0,0669	0,0882	0,0944	1,248	1,646	1,762
13:1	0.0383	0,0661	0,0779	0,0907	1,726	2,034	2,368
15:1	0.1083	-	-	-	-	-	-
	$q_1^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_2^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_3^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_4^*(\text{\AA})^{-1}$	q_2^*/q_1^*	q_3^*/q_1^*	q_4^*/q_1^*
13:1	0,0396	0,0699	-	-	1,765	-	-

O cálculo da distância interplanar ($a = 189 \text{ \AA}$) a partir a posição do primeiro pico (em q), do parâmetro a , do diâmetro interno das micelas cilíndricas (D_a), da espessura da parede dos cilindros E e da dimensão do domínio cristalino (DDC) para o CLE hexagonal obtido na preparação $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-} = 13:1$ submetida ao processo de indução seguido de envelhecimento por 210 dias mostrou resultados sempre inferiores aos apresentados na tabela IX, capítulo IV, referente as mesmas amostras não submetidas ao processo de indução térmica a 56°C .

Tabela XII: Razão entre a distância interplanar para o CLE, de estrutura hexagonal, com indução térmica e estocada por um período de 210 dias.

CLE 56°C (210)	$q_{100} (\text{\AA})^{-1}$	$a (\text{\AA})$	$R (\text{\AA})$	$R_a (\text{\AA})$	$D_a (\text{\AA})$	$E (\text{\AA})$	$l_{1/2} (\text{\AA})^{-1}$	$DDC (\text{\AA})$
13:1	0,0383	189	95	71	141	48	0,0026	4833

IV.4 - EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTABILIZAÇÃO DO CLE

Sabe-se que a exposição de amostras do sistema sol-gel termoestimulado (com concentração em zircônio igual ou superior a $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$) a temperaturas superiores à ambiente aumenta a cinética de gelatinização e acarreta a consolidação do gel [51], assim como espera-se a desestabilização da mesofase com o aumento da temperatura devido a alteração no raio de curvatura das micelas da mesofase.

Para avaliar a estabilidade estrutural das mesofases preparadas usando-se o processo de indução (56°C) contendo diferentes proporções foi realizado um estudo cinético, isto é, foram coletadas curvas de SAXS durante o aquecimento da amostra entre 23 e 70°C . Cada medida durou em media 30 minutos para ser efetuada. Na figura 22 encontram-se dispostas as curvas de SAXS coletadas para as amostras de CLE de razões de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-} = 5:1$; $10:1$ e $20:1$. Os resultados do estudo cinético mostraram que somente o CLE preparado com razão $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-} = 20:1$ permaneceu estável a uma temperatura superior ou igual a 56°C . Nas amostras contendo maior teor de sulfato a mesofase hexagonal é desestabilizada a temperaturas inferiores. Este resultado revela a necessidade de diminuir a temperatura de indução para valores inferiores a 50°C .

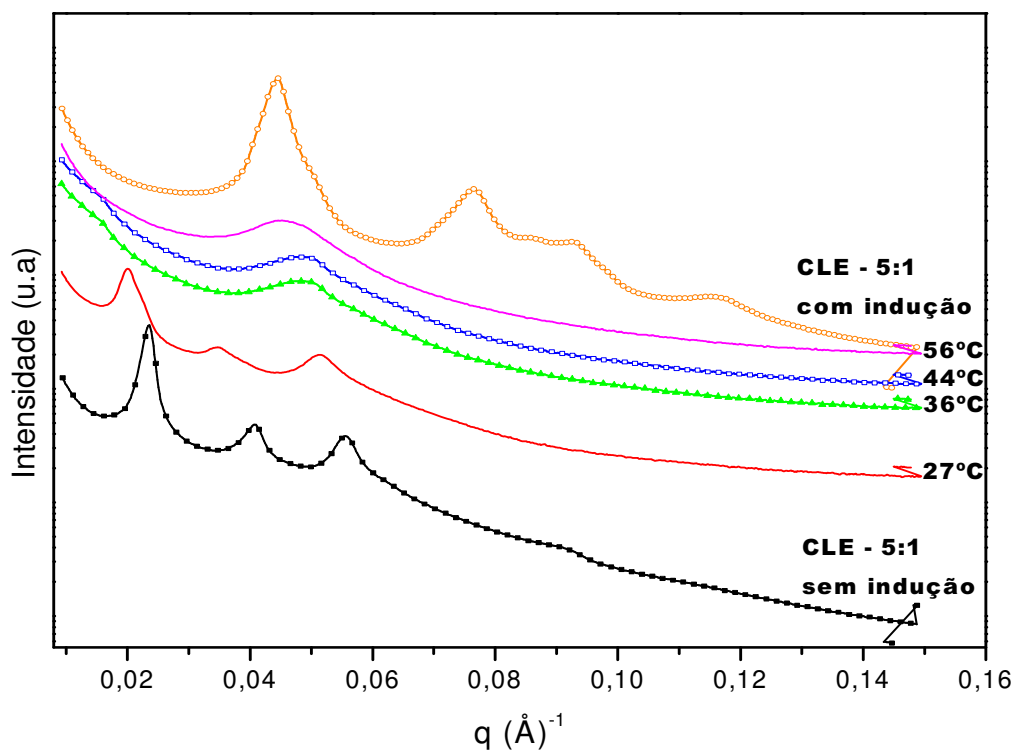


Figura 22 (a): Curvas (SAXS) do estudo cinético dos CLE, para suspensões coloidais contendo uma proporção de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4 = 5:1$.

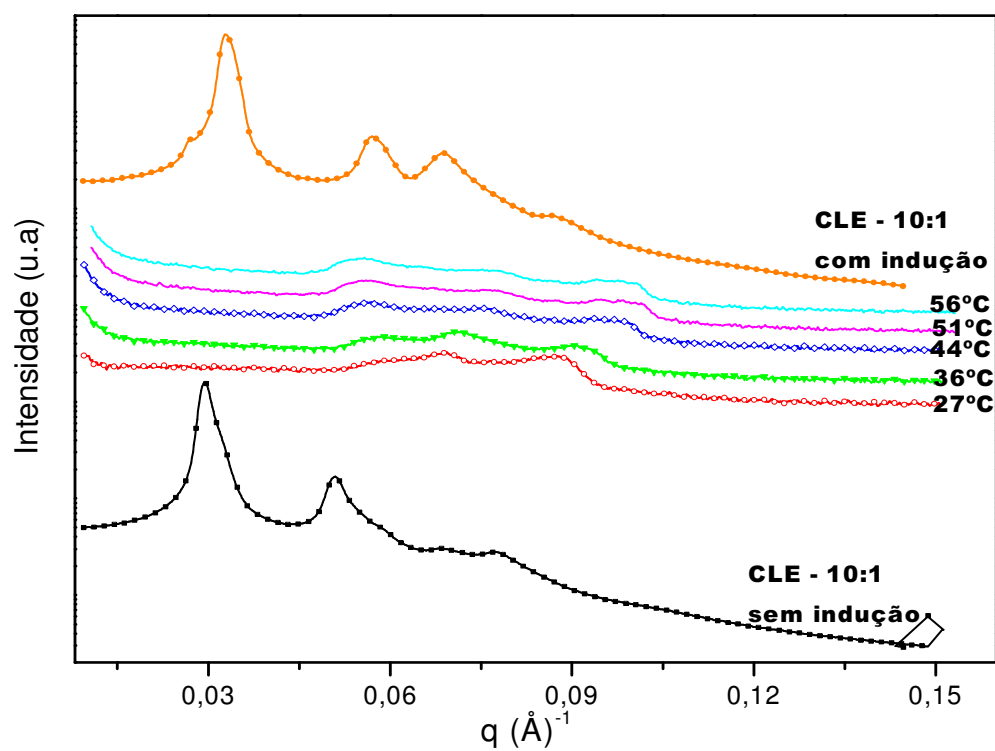


Figura 22 (b): Curvas (SAXS) do estudo cinético dos CLE, para suspensões coloidais contendo uma proporção de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4 = 10:1$.

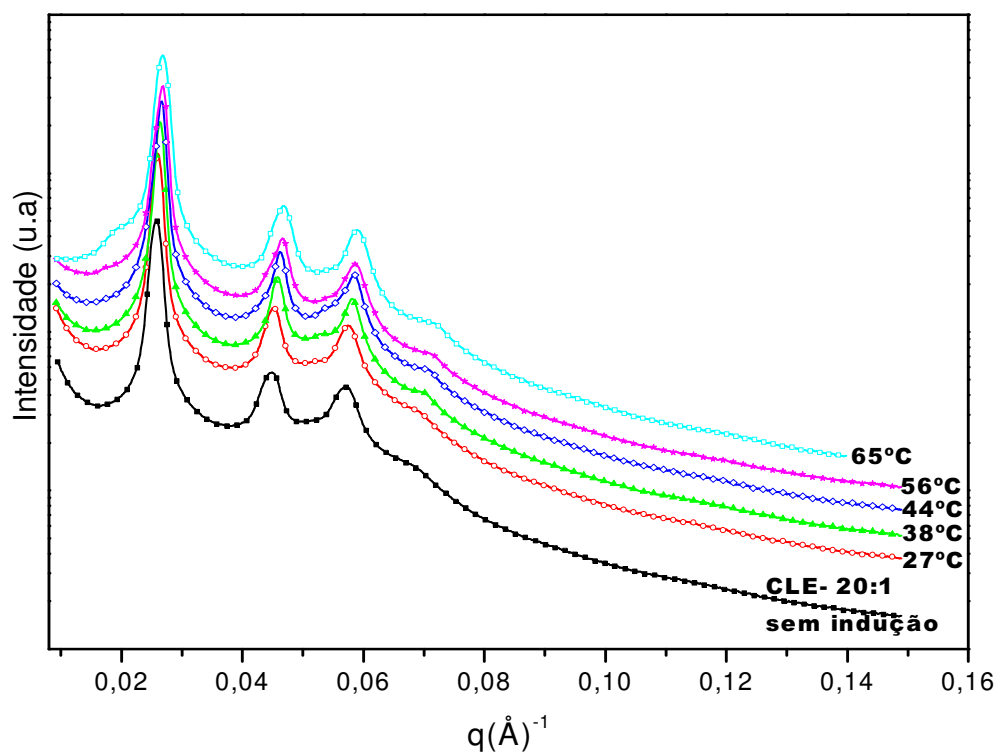


Figura 22 (c): Curvas (SAXS) do estudo cinético dos CLE, para suspensões coloidais contendo uma proporção de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4 = 20:1$.

A figura 22 reúne as curvas de SAXS das amostras de CLE, com diferentes proporções de Zr/SO_4 , submetidas a indução térmica a temperatura de 45°C , enquanto a tabela XIII agrupa os valores observados para a distância de correlação e a relação q_n/q_1 .

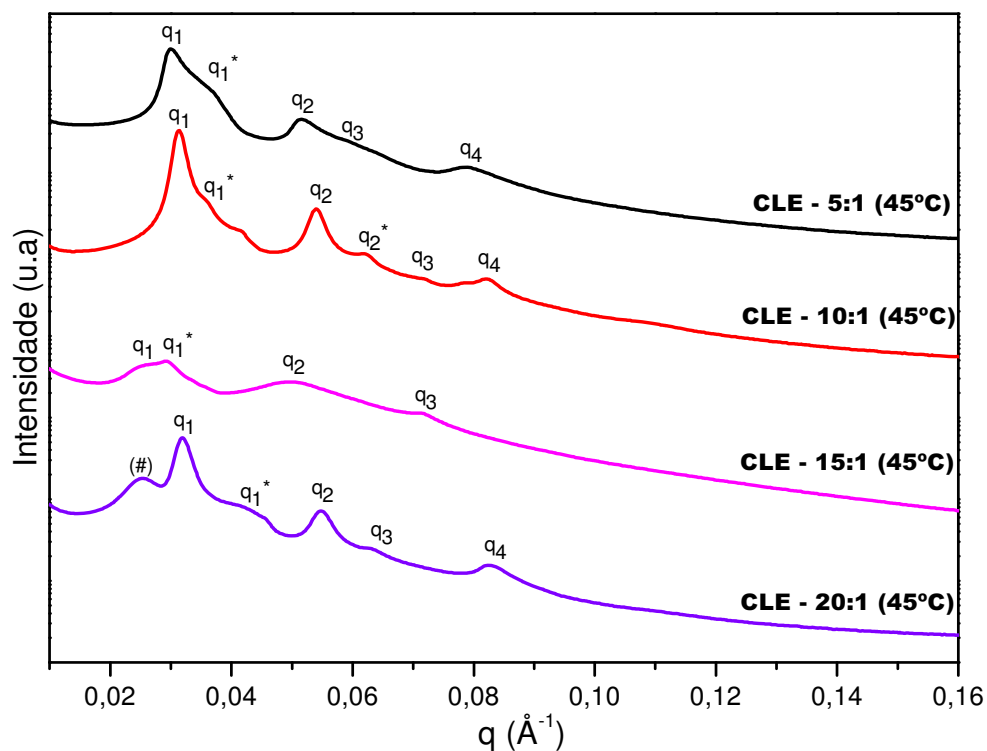


Figura 23: Curvas de SAXS dos CLE preparados com processo de indução utilizando-se uma temperatura de 45°C .

Tabela XIII: Razão entre distâncias interplanares para retículos hexagonais compactos.

CLE (45°C)	$q_1(\text{\AA})^{-1}$	$q_2(\text{\AA})^{-1}$	$q_3(\text{\AA})^{-1}$	$q_4(\text{\AA})^{-1}$	q_2/q_1	q_3/q_1	q_4/q_1
5:1	0,0300	0,0517	0,0592	0,0798	1,723	1,973	2,660
10:1	0,0314	0,0538	0,0629	0,0831	1,713	2,003	2,646
15:1	0,0292	0,0503	-	0,0761	1,723	2,034	2,606
20:1	0,0317	0,0551	0,0632	0,0833	1,738	1,994	2,628
	$q_1^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_2^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_3^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_4^*(\text{\AA})^{-1}$	q_2^*/q_1^*	q_3^*/q_1^*	q_4^*/q_1^*
5:1	0,0371	-	-	-	-	-	-
10:1	0,0360	0,0622	-	-	1,728	-	-
15:1	0,0336	-	-	-	-	-	-
20:1	0,0436	-	-	-	-	-	-

A análise destes resultados revela que todas as amostras que foram preparadas utilizando-se o processo de indução a uma temperatura de 45°C apresentam mesofases do tipo hexagonal (vide tabela apresentada no anexo 1). Observa-se ainda a ocorrência de micelas (#) na amostra contendo $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-} = 20:1$. A evolução dos parâmetros estruturais correspondentes às curvas de SAXS dessas amostras está agrupada na tabela XIV: o primeiro pico (q), o parâmetro a , o diâmetro interno das micelas cilíndricas (D_a), a espessura da parede dos cilindros E e a dimensão do domínio cristalino (DDC) para todos os CLE preparados usando o processo de indução a 45°C.

Tabela XIV: Parâmetros estruturais dos CLE-gel contendo diferentes quantidades de Zr/SO_4 preparados usando-se o processo de indução térmica a 45°C.

CLE- 45°C	$q_{100}(\text{\AA})^{-1}$	$a(\text{\AA})$	$R(\text{\AA})$	$R_a(\text{\AA})$	$D_a(\text{\AA})$	$E(\text{\AA})$	$l_{1/2}(\text{\AA})^{-1}$	$DDC(\text{\AA})$
5:1	0,0300	242	121	90	180	62	0,0029	4333
10:1	0,0314	231	116	86	172	59	0,002	6283
15:1	0,0292	248	124	93	185	63	0,0044	2856
20:1	0,0317	229	114	85	170	58	0,0027	4654

As mesofases preparadas com indução térmica a 45°C apresentam valores de diâmetro das micelas cilíndricas D_a e E maior ou igual as preparadas com

tratamento térmico de 56°C, mas diminuem com a diminuição da quantidade de sulfato em cada amostra.

IV.5 – CONCLUSÕES PARCIAIS

As amostras de CLE preparadas usando-se o processo de indução apresentam mesofases hexagonais, mostrando maior estabilidade estrutural que as preparadas sem indução térmica. Com o envelhecimento, mesofases inicialmente hexagonais passaram a apresentar uma mistura de mesofases cúbicas e hexagonal.

A temperatura de indução térmica deve ser inferior a 50°C para favorecer a estabilidade estrutural das mesofases hexagonais independentemente da razão $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$.

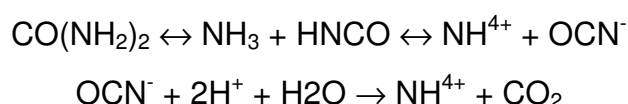
CAPÍTULO V

**Formação dos cristais líquidos expandidos
modificados por uréia (CLEU)**

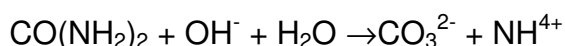
V.1 – INTRODUÇÃO

Vários fatores foram levados em consideração para que os CLE obtidos apresentassem mesoestruturas hexagonais. Nos capítulos anteriores alguns pontos relevantes, como composição química do material, concentração dos reagentes utilizados e temperatura de formação dos CLE foram considerados. No entanto, a literatura [53] indica claramente que o controle do pH é de fundamental importância para a preparação do material mesoporoso em questão.

Neste capítulo o enfoque principal será dado ao uso da uréia, cuja função será alterar o pH da suspensão coloidal, um dos componentes dos CLE. A variação do pH dos CLE foi feita a partir da hidrólise de uréia, que em meio ácido se decompõe em amônia e dióxido de carbono [53]



Em meio neutro ou básico a decomposição da uréia pode ser descrita como:



A uréia tem caráter básico ($K_b = 1,5 \times 10^{-14}$), é solúvel em água e a sua velocidade de dissociação é controlável. A dissociação é rápida entre 90 e 100°C, e é possível interrompê-la rapidamente, pelo resfriamento da mistura a temperatura ambiente (25°C). Entretanto, sua aplicação apresenta inconvenientes tais como:

- A temperatura da solução deve ser superior a 70°C para que a reação ocorra;
- A taxa de produção do OH⁻ varia com o pH da solução, sendo difícil calcular a quantidade de OH⁻ liberado em função do tempo;
- O dióxido de carbono produzido na decomposição da uréia pode conduzir ao aumento da concentração de íons HCO³⁻ e CO₃²⁻ em solução, que podem influenciar na hidrólise dos íons Zr⁴⁺.

V.2 - FORMAÇÃO DO CLEU

Os cristais líquidos expandidos modificados por uréia (CLEU) obtida a partir da modificação da suspensão coloidal a base de zircônia sulfatada, apresentaram mesofases do tipo hexagonal. A comprovação deste fato pode ser obtida, a partir das análises de SAXS e confirmada pela microscopia ótica, de um conjunto de amostras que foram preparadas sem aquecimento prévio variando-se a razão de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$. A microscopia ótica de luz polarizada apresentada na figura 24 mostra a presença de estrias típica das mesofases hexagonais. A microscopia do CLEU preparado com razão $\text{Zr}/\text{SO}_4 = 8:1$ foi escolhida para representar o conjunto dos resultados obtidos.

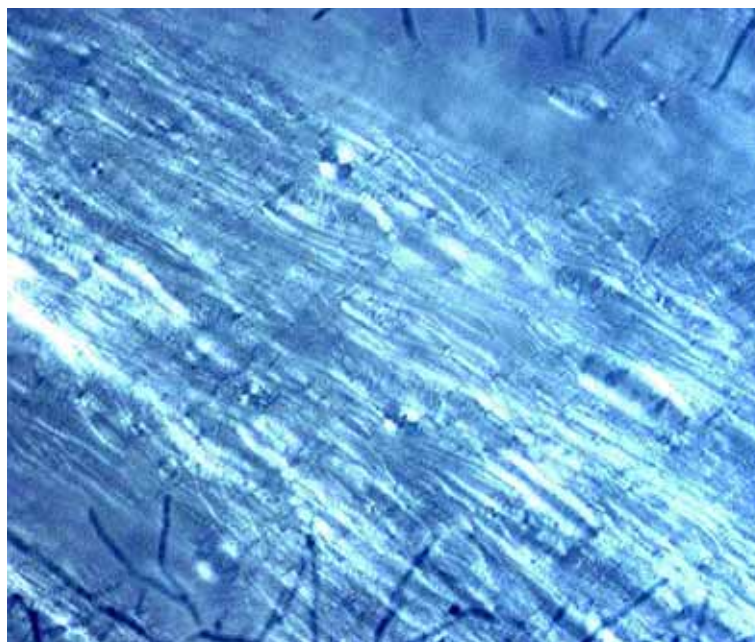


Figura 24: Microscopia de luz polarizada característica das amostras de CLEU que não sofreram processo de indução.

Um conjunto de curvas de SAXS características de amostras de CLEU sem tratamento térmico e contendo diferentes proporções de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$ estão apresentadas na figura 25.

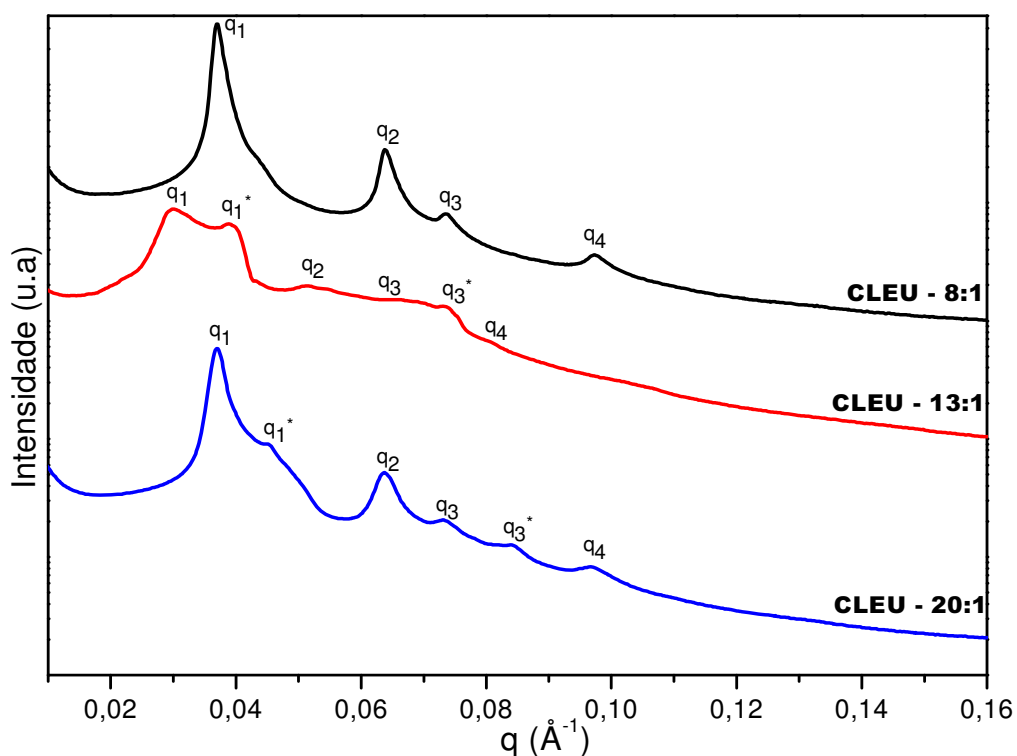


Figura 25: Curvas de SAXS dos CLEU preparados sem processo de indução.

Os resultados da análise das curvas de SAXS revelaram a formação de mesoestruturas similares as dos CLE, no entanto a comparação visual das amostras indica que os CLEU parecem mais bem estruturados dos que as amostras que não continham uréia no meio reacional. As razões entre as distâncias interplanares q_n/q_1 estão apresentadas na tabela XV.

Tabela XV: Razão entre distâncias interplanares para os CLEU que apresentam retículos hexagonais compactos.

CLEU	$q_1(\text{\AA})^{-1}$	$q_2(\text{\AA})^{-1}$	$q_3(\text{\AA})^{-1}$	$q_4(\text{\AA})^{-1}$	q_2/q_1	q_3/q_1	q_4/q_1
8:1	0.0371	0,0639	0,0740	0,0977	1,722	1,995	2,633
13:1	0.0300	0.0517	0,0614	0,0800	1,723	2,047	2,667
20:1	0.0370	0,0637	0,0735	0,0980	1,722	1,986	2,649
	$q_1^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_2^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_3^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_4^*(\text{\AA})^{-1}$	q_2^*/q_1^*	q_3^*/q_1^*	q_4^*/q_1^*
13:1	0,0389	-	0,0759	-	-	1,951	-
20:1	0,0455	-	0,0898	-	-	1,974	-

A relação entre as posições (q) dos picos observados nas curvas de SAXS

$$\frac{q_n}{q_1} = 1; \sqrt{3}; 2; \sqrt{7}$$

obedece a seqüência q_1 característica de mesofases hexagonais [47].

Note que as amostras de CLEU contendo razões $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-} = 13:1$ e $20:1$ apresentam mais de uma fase hexagonal, evidenciadas pela presença de diferentes valores de q . A tabela XVI agrupa os valores da posição do pico principal ($hkl=100$) do parâmetro a , do diâmetro interno das micelas cilíndricas (D_a), da espessura da parede dos cilindros formada pela parte polar E ($a-D_a$) e da dimensão do domínio cristalino (DDC).

Tabela XVI: Parâmetros estruturais dos CLEU preparados sem processo de indução e com diferentes relações de Zr/SO_4 .

CLEU	$q_{100}(\text{\AA})^{-1}$	$a(\text{\AA})$	$R(\text{\AA})$	$R_a(\text{\AA})$	$D_a(\text{\AA})$	$E(\text{\AA})$	$l_{1/2}(\text{\AA})^{-1}$	$DDC(\text{\AA})$
8:1	0,0371	196	98	73	146	50	0,0015	8378
13:1	0,03	242	121	90	180	62	0,0073	1721
20:1	0,0370	196	98	73	146	50	0,0021	5984

Após alguns dias de reação os CLEU, sem aquecimento da mistura reacional, foram submetidas a um processo de extração do tensoativo pelo método de decomposição térmica, os pós resultantes analisados por difração de raios X, e os difratogramas obtidos são apresentados na figura 26. Os difratogramas das amostras de CLEU apresentam picos de difração característicos de fases de

cristalinas do óxido de zircônio (vide anexo 2). Entretanto, não foi possível identificar conclusivamente a fase cristalográfica presente, já que os picos observados são alargados. Este alargamento também pode ser devido ao tamanho de partícula pequeno, o que corroboraria com a presença das fases cristalinas de alta simetria (cúbica ou tetragonal), embora não seja possível descartar a presença da fase monoclinica, a mais estável a temperatura ambiente. Por outro lado, também não foi possível identificar a presença de qualquer composto decorrente da dissociação da uréia.

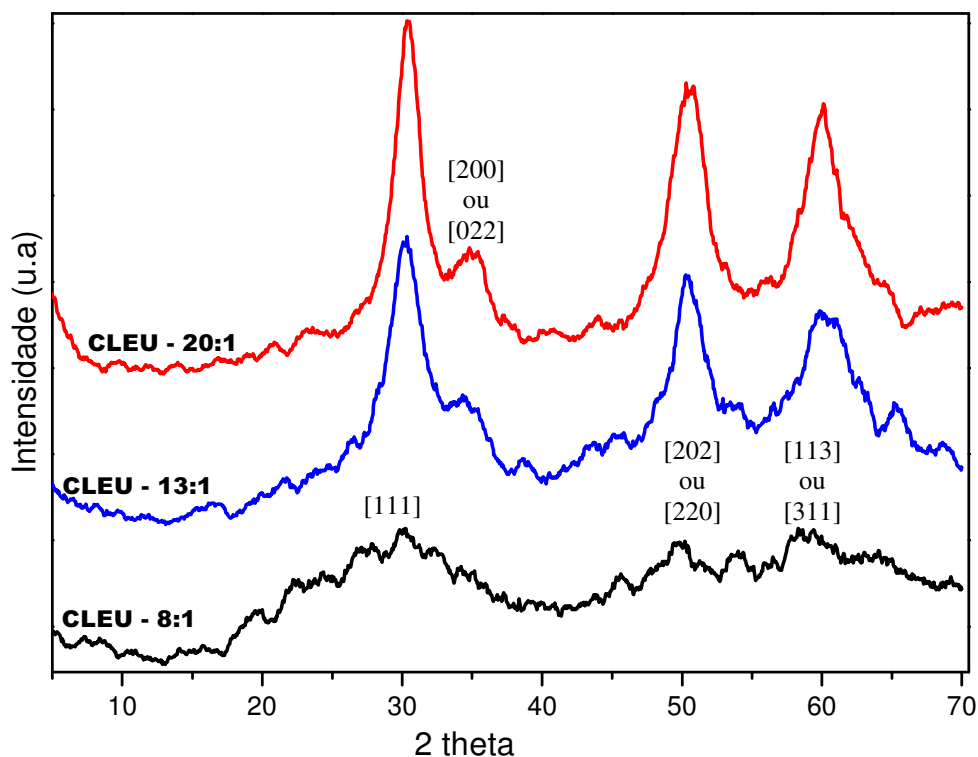


Figura 26: Difrátogramas de raios X das amostras de cristais líquidos expandidos modificados por uréia (CLEU).

V.3 - FORMAÇÃO DO CLEU COM PROCESSO DE INDUÇÃO

A figura 27 exibe uma microscopia representativa das amostras de CLEU submetidas ao processo de indução a diferentes temperaturas (45 e 70°C). A evidência de estrias indica a presença da mesofase do tipo hexagonal.

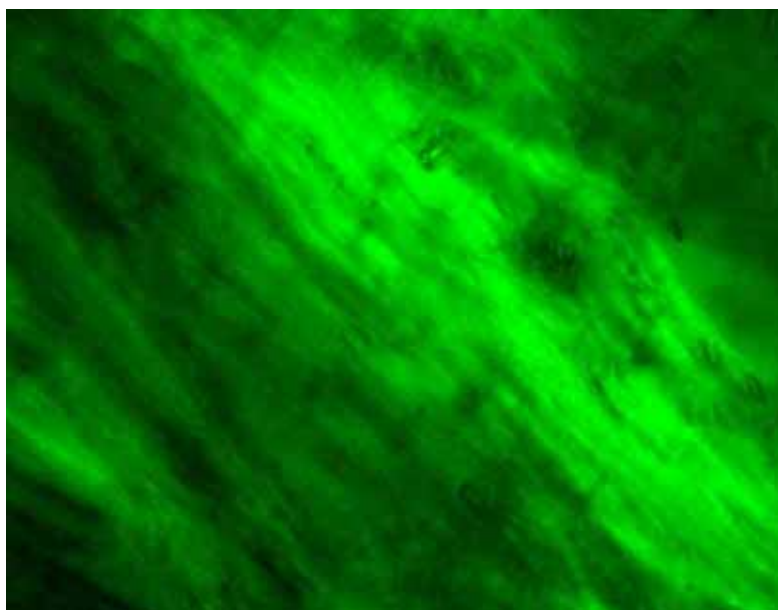


Figura 27: Microscopia de luz polarizada característica das amostras de CLEU submetidas ao processo de indução, independentemente da razão Zr/SO_4 .

As curvas de SAXS características dos CLEU submetidas ao processo de indução e que continham diferentes razões de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$ estão apresentadas nas figuras 28 e 29, para temperatura de indução de 45 e 70°C, respectivamente. A observação das curvas de SAXS mostra que, independentemente da temperatura de indução, todas as amostras apresentam mesofases do tipo hexagonal. As razões entre as distâncias interplanares q_n/q_1 segue a relação esperada para retículos hexagonais e estão apresentadas nas tabelas XVII e XVIII, para as temperaturas de indução de 45 e 70°C, respectivamente.

Independentemente da temperatura de indução, as curvas de SAXS mostram que as amostras preparadas com proporção $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4 = 8:1$ e $20:1$ apresentaram mais de um tipo de fase hexagonal e a formação de micelas (#).

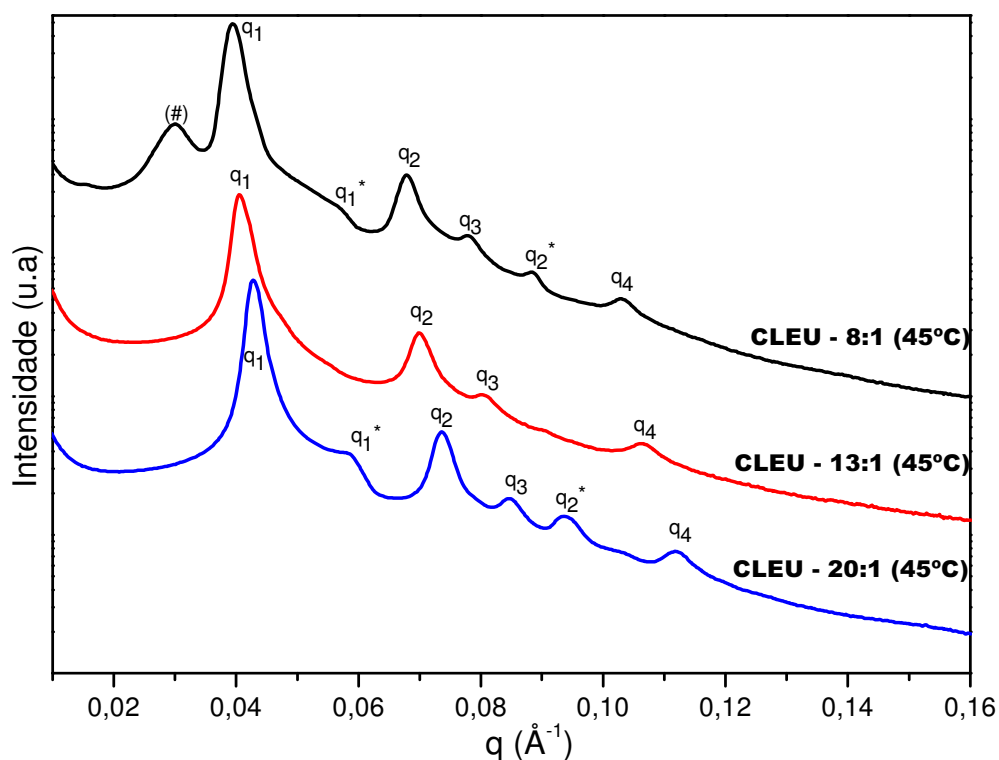


Figura 28: Curvas de SAXS dos CLEU preparados com processo de indução térmica a uma temperatura de 45°C.

Tabela XVII: Razão entre distâncias interplanares para os CLEU induzidos a uma temperatura de 45°C.

CLEU (45°C)	$q_1(\text{\AA})^{-1}$	$q_2(\text{\AA})^{-1}$	$q_3(\text{\AA})^{-1}$	$q_4(\text{\AA})^{-1}$	q_2/q_1	q_3/q_1	q_4/q_1
8:1	0.0395	0,0677	0,0783	0,1043	1,714	1,982	2,640
13:1	0.0406	0.0699	0,0809	0,1071	1,722	1,993	2,638
20:1	0.0427	0,0737	0,0849	0,1120	1,726	1,988	2,622
	$q_1^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_2^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_3^*(\text{\AA})^{-1}$	$q_4^*(\text{\AA})^{-1}$	q_2^*/q_1^*	q_3^*/q_1^*	q_4^*/q_1^*
8:1	0,0578	0,0881	-	-	1,524	-	-
20:1	0,0585	0,1012	-	-	1,730	-	-

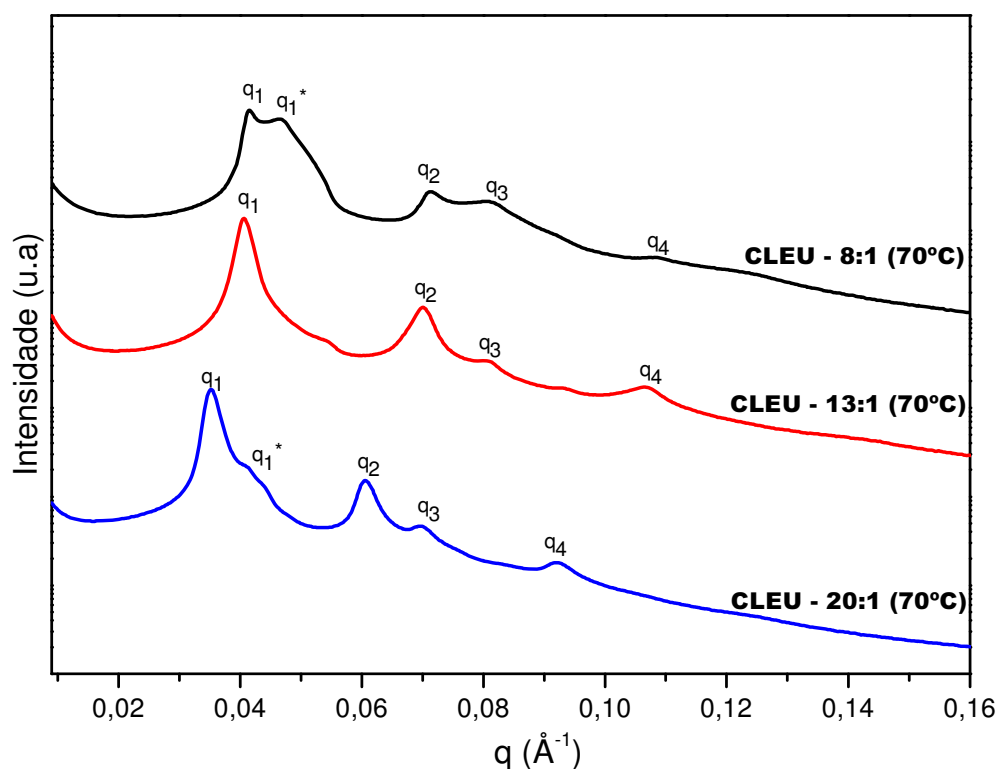


Figura 29: Curvas de SAXS dos CLEU preparados com processo de indução térmica a uma temperatura de 70°C.

Tabela XVIII: Razão entre distâncias interplanares para os CLEU induzidos a uma temperatura de 70°C.

CLEU (70°C)	q_1	q_2	q_3	q_4	q_2/q_1	q_3/q_1	q_4/q_1
8:1	0,0415	0,0714	0,0820	0,1088	1,720	1,976	2,622
13:1	0,0406	0,0723	0,0809	0,1065	1,781	1,993	2,623
20:1	0,0352	0,0607	0,0701	0,0927	1,724	1,991	2,633
	q_1^*	q_2^*	q_3^*	q_4^*	q_2^*/q_1^*	q_3^*/q_1^*	q_4^*/q_1^*
8:1	0,0464	-	-	-	-	-	-
20:1	0,0413	-	-	-	-	-	-

Este conjunto de resultados permite concluir que as mesofases preparadas com diferentes proporções de Zr/SO_4 , com adição de uréia ao sistema reacional e com tratamento térmico (45°C e 70°C) apresentam mesofases hexagonais estáveis. Isso indica que o uso da uréia na formação das mesoestruturas é eficiente, já que mesmo em temperaturas mais elevadas o CLEU não perde a sua estruturação independentemente da razão zircônio sulfato.

Os parâmetros cristalográficos dos CLEU estão apresentados na tabela XIX: posições do primeiro pico (q), do parâmetro a , do diâmetro interno das micelas cilíndricas (D_a), da espessura da parede dos cilindros E e da dimensão do domínio cristalino (DDC) para os CLEU preparados usando o processo de indução nas duas temperaturas diferentes.

Tabela XIX: Parâmetros estruturais dos CLE-gel preparados com processo de indução térmica contendo diferentes quantidades de Zr/SO_4 .

CLEU- (45°C)	$q_{100} (\text{\AA})^{-1}$	$a (\text{\AA})$	$R (\text{\AA})$	$R_a (\text{\AA})$	$D_a (\text{\AA})$	$E (\text{\AA})$	$l_{1/2} (\text{\AA})^{-1}$	$DDC (\text{\AA})$
8:1	0,0395	184	92	68	137	47	0,004	3142
13:1	0,0406	179	89	67	133	46	0,0026	4833
20:1	0,0427	170	85	63	127	43	0,0037	3396
CLEU- (70°C)	$q_{100} (\text{\AA})^{-1}$	$a (\text{\AA})$	$R (\text{\AA})$	$R_a (\text{\AA})$	$D_a (\text{\AA})$	$E (\text{\AA})$	$l_{1/2} (\text{\AA})^{-1}$	$DDC (\text{\AA})$
8:1	0,0415	175	87	65	130	45	0,003	4189
13:1	0,0406	179	89	67	133	46	0,0024	5236
20:1	0,0352	206	103	77	154	53	0,002	6283

Mesofases preparadas com uréia e com indução térmica, a 45°C, apresentam valores de diâmetro das micelas, a , D_a e E parecidos com os do CLEU induzidos termicamente a uma temperatura de 70°C. No entanto as mesofases preparadas usando-se uma temperatura mais baixa (45°C) apresentam uma diminuição dos seus parâmetros de rede conforme se diminui a quantidade de sulfato; o oposto é observado quando se faz o processo de indução térmica a uma temperatura mais elevada.

Depois de alguns dias de reação as amostras preparadas com indução foram submetidas a um processo de extração do tensoativo usando-se decomposição térmica. Os pós resultantes foram analisados por difração de raios X.

A cristalinidade dos pós de CLEU pode ser observada nos difratogramas

representados nas figuras 30 e 31, para as amostras submetidas a indução térmica a 45°C e 70°C, respectivamente. Note que estes difratogramas apresentam picos mais estreitos que os obtidos anteriormente, entretanto ainda não permite a identificação inequívoca da fase cristalina do óxido de zircônio.

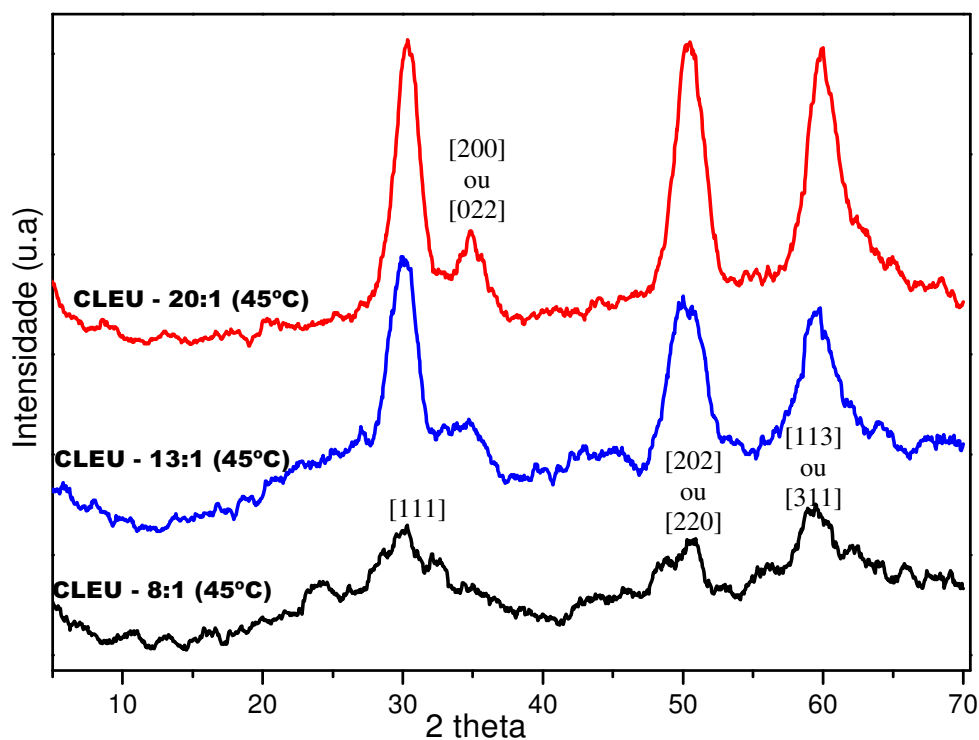


Figura 30: Difratogramas de raios X em função dos diferentes tipos de razões dos CLEU a uma temperatura de 45°C.

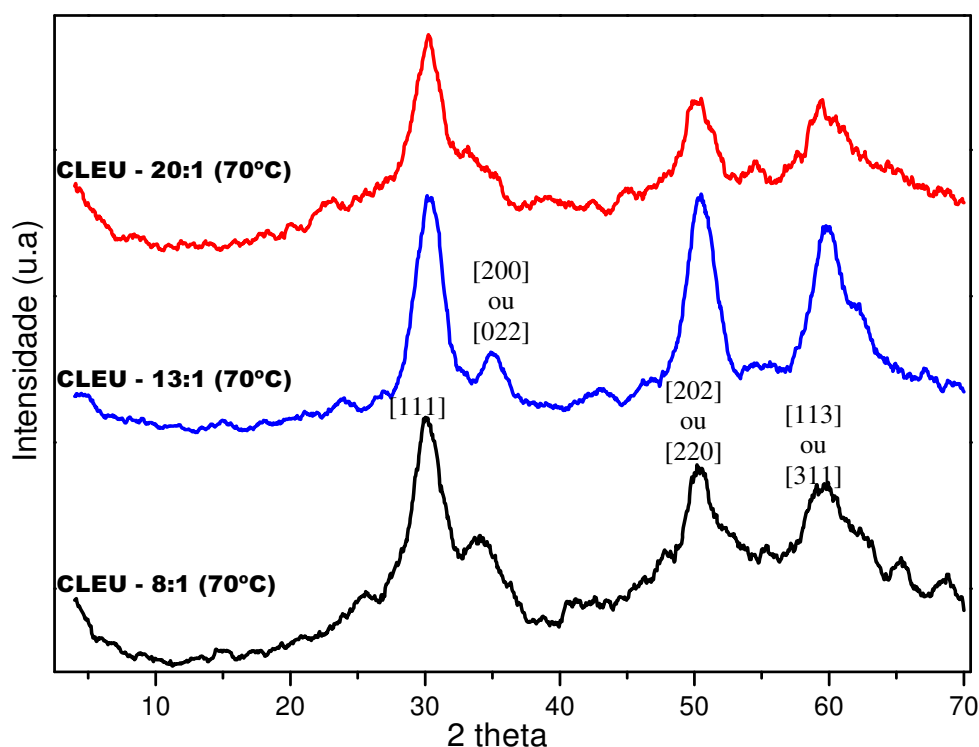


Figura 31: Difratomogramas de raios X em função dos diferentes tipos de razões dos CLEU a uma temperatura de 70°C.

V.4 – CONCLUSÕES PARCIAIS

As características estruturais dos CLEU extraídas dos perfis de difração nas curvas de SAXS são típicas de mesofases hexagonais, e foram confirmadas por microscopia ótica utilizando-se luz polarizada.

Independentemente da temperatura usada no processo de indução térmica (45°C e 70°C), os CLEU apresentaram mesofases do tipo hexagonal. Isso comprova que a utilização da uréia é eficiente na preparação e estabilização de mesoestruturas hexagonais.

CAPÍTULO VI

Obtenção das fibras de zircônia

VI.1 - INTRODUÇÃO

O interesse no desenvolvimento de fibras cerâmicas é explicado pela sua aplicação como isolante térmico e/ou como isolante elétrico em materiais cerâmicos. O envelhecimento do sol cineticamente estável no seio do CLE por alguns dias favorece o crescimento de fibras macroscópicas (agulhas), as quais foram obtidas em quase todas as amostras de CLE contendo diferentes razões de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$.

VI.2 – CRESCIMENTO DAS FIBRAS

O processo de crescimento das fibras pode ser acelerado pelo aquecimento do CLE em certa temperatura por um período de 4 horas (indução). A figura 32 apresenta amostras de CLE preparadas com razão $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-} = 10:1$, na qual se observa a presença de fibras formadas na interface do sistema. A amostra A (figura 32 A) não sofreu o processo de indução e apresenta uma menor quantidade de fibras do que a amostra B (figura 32 B) que representa o CLE que foi submetido a este processo de indução. Nota-se que esse processo de aquecimento da amostra pode interferir no tamanho e comprimento dessas fibras, pois as da amostra A são visualmente maiores do que os presentes na amostra B.

Embora haja uma pequena mudança no tamanho e na quantidade de fibras presentes, os resultados obtidos não indicam grandes diferenças nas propriedades físico-químicas de ambas as amostras.

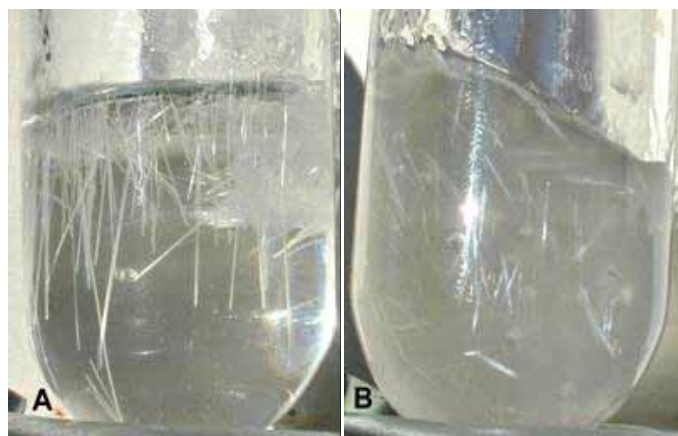


Figura 32: Fotos dos CLE sem indução térmica (A) e com processo de indução térmica (B) nos frascos de reação.

As fibras formadas na amostra A, aparentam ter nucleado na interface ar/líquido do CLE sugerindo que uma pequena evaporação pode aumentar localmente a concentração dos reagentes, favorecendo o crescimento das fibras. Por outro lado, na amostra B de CLE induzidos, as fibras estão dispersas de forma aleatória no interior do cristal líquido.

Assim sendo, pode-se associar a formação das fibras com a diminuição da estabilidade cinética das partículas coloidais no seio do CLE devido ao aumento da concentração de íons cloreto vindo do tensoativo, que favorece a adsorção desses íons na superfície das partículas coloidais. Cabe ressaltar que o alto teor de íons cloreto e o baixo teor de íons sulfato, presentes no sol estável não é capaz de impedir a substituição dos íons sulfato pelos íons cloreto livres na suspensão. O aumento do teor de íons cloreto na superfície das partículas pode induzir à formação de oxicloreto de zircônio, sendo a cinética desta reação lenta. A formação lenta de oxicloreto de zircônio aumenta gradualmente a sua concentração no sol, superando o limite de solubilidade a temperatura ambiente, o que favorece a nucleação e crescimento das microfibras.

Estes resultados sugerem que o crescimento das fibras não modifica substancialmente a força iônica, o que garante a manutenção da estrutura da mesofase mesmo após o aquecimento durante certo tempo de reação. O crescimento unidimensional das partículas deve ser diretamente relacionado com a anisotropia do cristal líquido expandido hexagonal, que forma monos-domínio de grandes dimensões. A formação de cristais confinados entre os cilindros da fase orgânica auxilia a formação das microfibras que posteriormente agregam-se no CLE.

As fotos de microscopia de luz polarizada das fibras de zircônio formadas a partir de suspensões coloidais contendo diferentes proporções de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$ podem ser visualizadas na figura 33.

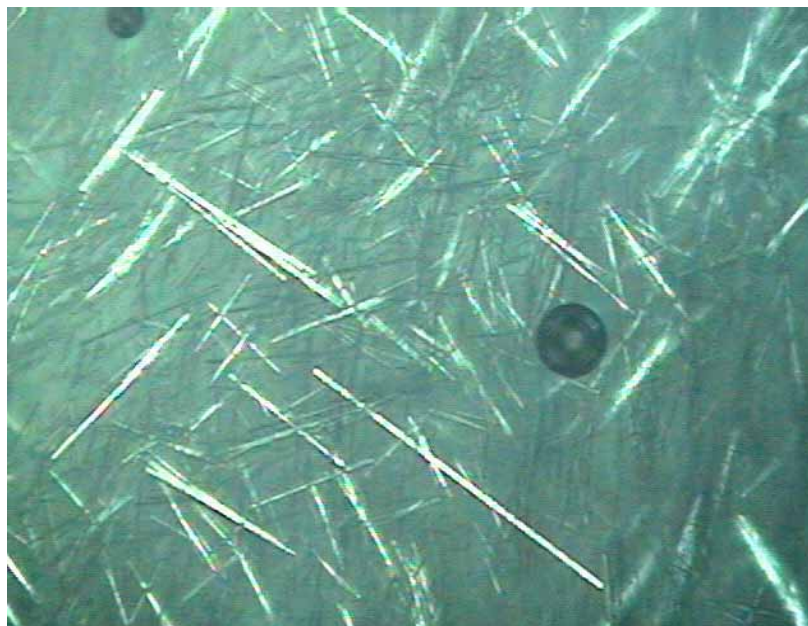


Figura 33: Microscopia óptica de luz polarizada, de uma amostra de CLE com razão $[\text{Zr}^{4+}]/[\text{SO}_4^{-2}] = 10:1$, caracterizando as fibras de zircônio.

No conjunto de microscopias apresentadas na figura 34 fica evidente como a formação dessas fibras está absolutamente relacionada com a razão dos componentes e com a temperatura de formação dos CLE. A comparação das imagens exibidas no painel mostra o papel fundamental do tratamento de indução no crescimento de agulhas. Embora em ambos os casos o crescimento e a formação de agulhas macroscópicas sejam evidenciados, a amostra de CLE preparada sem a indução dos componentes apresenta menos agulhas após 45 dias de envelhecimento, enquanto um grande número de fibras é observado após 20 dias de envelhecimento para as amostras de CLE que foram submetidas ao processo de indução térmica. Após 45 dias de envelhecimento as amostras submetidas à indução apresentam fibras com comprimento maior do que aquelas existentes nas amostras preparadas sem indução. Além disso, a comparação entre as imagens correspondentes às amostras preparadas com diferentes quantidades de sulfato revela um aumento da cinética de crescimento como o aumento da razão de $[\text{Zr}^{4+}]/[\text{SO}_4^{-2}]$.

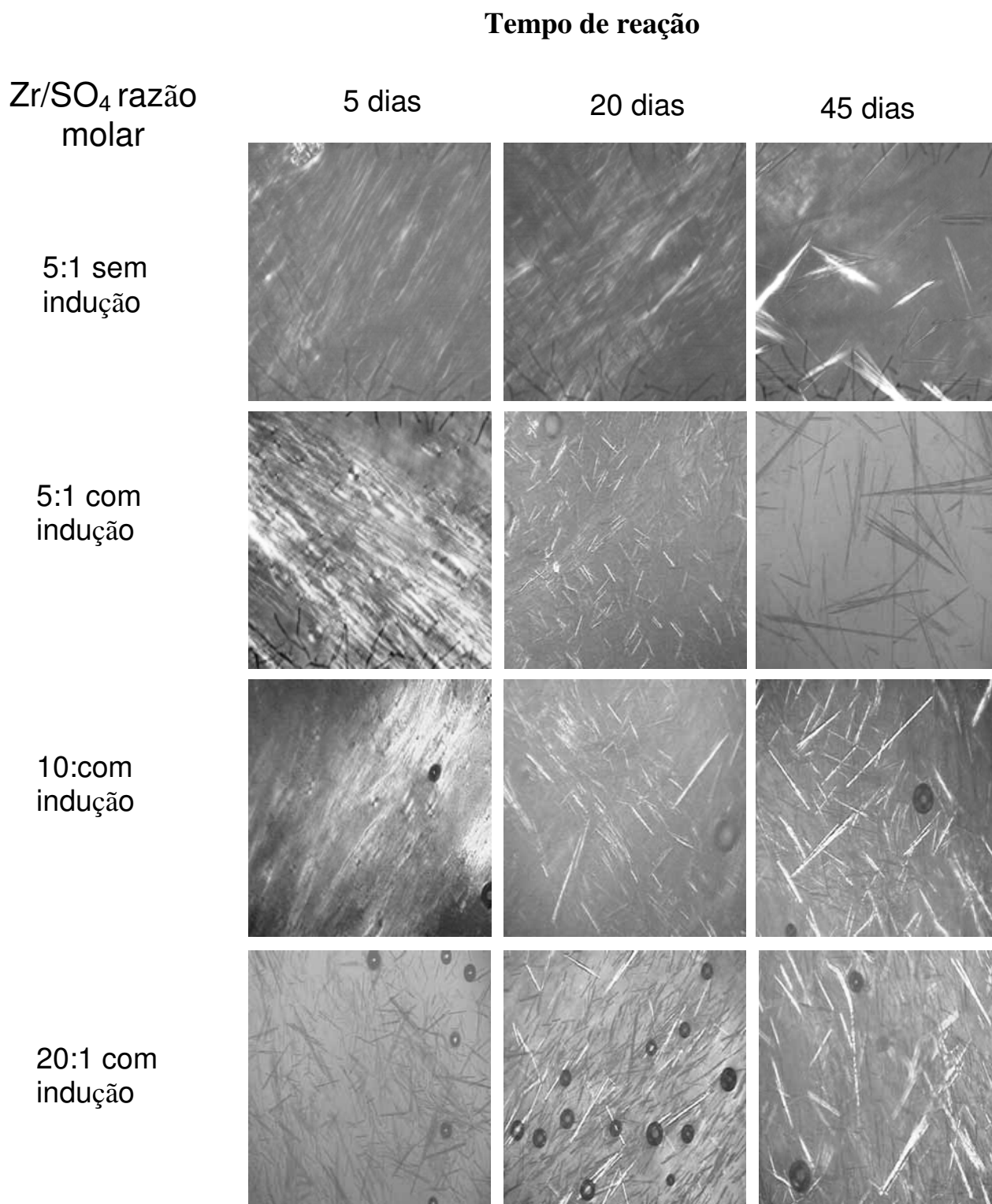


Figura 34: Conjunto de microscopias óptica de luz polarizada que mostram as diferenças entre a formação de fibras para diferentes tipo de CLE.

É notável o grande número de fibras observadas após 5 dias de envelhecimento do CLE com razão $\text{Zr}/\text{SO}_4 = 20:1$. No caso das amostras preparadas com menor razão de $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{-2}$ as fibras são apenas observados após 20 dias de envelhecimento. Este conjunto de resultados demonstra que tanto o processo de indução quanto o aumento da razão $[\text{Zr}^{4+}]/[\text{SO}_4^{-2}]$ promovem a cinética de crescimento fibras.

VI.3 – CONCLUSÕES PARCIAIS

O envelhecimento do sol cineticamente estável no seio do CLE por alguns dias favorece o crescimento de fibras macroscópicas (agulhas). Estas fibras foram obtidas para todas as amostras de CLE.

O processo de crescimento das fibras pode ser acelerado pelo aquecimento do CLE (processo de indução térmica).

A formação das fibras de zircônio esta relacionada com o aumento da razão $[\text{Zr}^{4+}]/[\text{SO}_4^{-2}]$ e com o aumento da temperatura de formação dos CLE, conforme pode-se observar claramente nas microscopias óticas de luz polarizada das amostras.

CAPÍTULO VII

Conclusões Finais e Perspectivas Futuras

VII.1 – CONCLUSÕES FINAIS

Cristal líquido expandido (CLE) pode ser preparado usando-se sistemas quaternários composto por surfactante, água, óleo e co-surfactante.

A formação e forma de agregados micelares depende tanto da concentração e quantidade de tensoativo na solução, quanto do tipo de óleo utilizado. O uso do ciclohexano como agente expensor das micelas favorece a presença de mesofases com estruturas tipicamente hexagonais.

Mesofases do tipo hexagonal são evidenciadas em todas as amostras de CLE, tanto nas que foram preparadas utilizando-se o processo de indução, quanto nas que foram preparadas sem indução, porém as amostras obtidas com indução apresentam melhor estruturação e estabilização da mesofase.

O envelhecimento dos CLE desestrutura o tipo de mesofase inicial, isso acontece tanto nas amostras que sofreram ou não o processo de indução térmica.

Os resultados do estudo da estabilidade estrutural das mesofases em função da temperatura revelaram que somente os CLE com razões Zr/SO_4 elevada e aqueles preparados a base de uréia apresentaram maior estabilidade, inclusive acima da temperatura de indução.

Foi demonstrado que os cristais líquidos expandidos de estrutura hexagonal compostos por suspensão coloidal de oxihidróxido de zircônio sulfatado (Zr^{4+}/SO_4^{2-} de diferentes razões), cloreto de N-cetilpiridina, ciclohexano e 1-pentanol podem ser usados como moldes no direcionamento do crescimento de fibras porosas de ZrO_2 .

A formação das fibras de zircônio esta relacionada com o aumento da razão $[Zr^{4+}]/[SO_4^{2-}]$ e com o aumento da temperatura de formação dos CLE.

VII.2 – PERSPECTIVAS FUTURAS

A finalização deste trabalho consiste em aprimorar a metodologia de preparação das fibras porosas de zircônia e posteriormente fazer a sua extração através da lavagem da mesofase e por decomposição térmica do material para que no fim se consiga obter cerâmicas mesoporosas.

REFERÊNCIAS

- 1 SRINIVAS, D. et al. Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p. 323-334, 2003.
- 2 RATNASAMY, P. et al. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO-CeO₂-ZrO₂ system. **Journal Catalysis**, v. 221, p. 455-465, 2004.
- 3 VELU, S. et al. Vapor phase hydrogenation of phenol over palladium supported on mesoporous CeO₂ and ZrO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 245, p. 317-331, 2003.
- 4 JUNHUI, H. et al. Preparation and thermal stability of gold nanoparticles in silk-templated porous filaments of titania and zirconia. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 2656-2661, 2004.
- 5 RATNASAMY, D. et al. Crystalline, mesoporous NiO-ZrO₂-based reforming catalysts for PEM fuel cells. **American Chemistry Society**, v. 222, p. 87, 2001.
- 6 PARK, S. et al. Direct oxidation of hidrocarbons in a solid-oxide fuel cell. **Nature**, v. 404, p. 265-267, 2000.
- 7 ZHUIYKOV, S. et al. High-temperature NO_x sensors using zirconia solid electrolyte and zinc-family oxide sensing electrode. **Solid State Ionics**, v. 152, p. 801-807, 2002.
- 8 SZABO, N. F. et al. Microporous zeolite modified yttria stabilized zirconia (YSZ) sensors for nitric oxide (NO) determination in harsh environments. **Sensores Actuators**, v. 82, p. 142, 2002.
- 9 MIURA, N. et al. Mixed potential type sensor using stabilized zirconia and ZnFe₂O₄ sensing electrode for NO_x detection at high temperature. **Sensores Actuators**, v. 83, p. 222, 2002.
- 10 MIURA, N. et al. Impedancemetric gas sensor based on zirconia solid electrolyte and oxide sensing electrode for detecting total NO_x at high temperature. **Sensores Actuators Bulletin**, v. 93, n. 1-3, p. 221, Aug. 2003.

11 NAKAMURA, T. et al. NO_x decomposition mechanism on the electrodes of a zirconia-based amperometric NO_x sensor. **Sensores Actuators Bulletin**, v. 93, n. 1-3, p. 214, Aug. 2003.

12 SMITH, M. R. et al. Skeletal reactions of hydrocarbons on platinum sulphated zirconia superacid catalysts having an oxidative redispersion stage in their preparation - A polar mechanism of C-C bond scission on platinum affects selectivity. **Applied Catalysis**, v. 165, n. 1-2, p. 357, Dec. 1997.

13 MORAN-PINEDA, M. et al. Synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina-zirconia sol-gel derived mixed oxides. **Applied Catalysis**, v. 21, n. 2, p. 79, June 1999.

14 LABALME, V. et al. Characterisation and acid properties of some modified combustion catalysts: Pt/alumina with barium and Pt/zirconia with yttrium. **Applied Catalysis**, v. 192, n. 2, p. 307, Feb. 2000.

15 MAMAK, M. et al. Lanthanum strontium manganite/yttria-stabilized zirconia nanocomposites derived from a surfactant assisted, co-assembled mesoporous phase. **Journal American Chemistry Society**, v. 125, n. 17, p. 5161, Apr. 2003.

16 KIM, H. et al. Fabrication of highly porous yttria-stabilized zirconia by acid leaching nickel from a nickel-yttria-stabilized zirconia cermet. **Journal American Chemistry Society**, v. 85, n. 6, p. 1473, June 2002.

17 SUN, Y. et al. Sulfated zirconia supported in mesoporous materials. **Applied Catalysis**, v. 237, n. 2, p. 21, 2002.

18 BOARO, M. et al. Synthesis of highly porous yttria-stabilized zirconia by tape-casting methods. **Journal American Chemistry Society**, v. 86, n. 3, p. 395, Mar. 2003.

19 HUANG, Y. Y. et al. Preparation and catalytic testing of mesoporous sulfated zirconium dioxide with partially tetragonal wall structure. **Applied Catalysis**, v. 148, n. 1, p. 135, Dec. 1996.

20 SUH, Y. W. et al. Thermally stable zirconia with large surface area prepared by an atrane route. **Solid State Science**, v. 5, n. 7, p. 995, July 2003.

21 SUN, Y. et al. Mesostructured sulfated zirconia with high catalytic activity in n-butane isomerization. **Catalysis Today**, v. 87, n. 1-2, p. 57, Apr. 2003.

22 YUAN, Z. Y. et al. Surfactant-assisted synthesis of unprecedented hierarchical meso-macrostructured zirconia. **Surfactants**, v. 13, p. 1558, 2003.

23 CHEN, H-R. et al. A new method for the synthesis of highly dispersive and catalytically active platinum nanoparticles confined in mesoporous zirconia. **Advanced Materials**, v. 15, n. 13, p. 1078, July 2003.

24 TAI, C. Y. et al. Control of zirconia particle size by using two-emulsion precipitation technique. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 7, p. 2389, Apr. 2001.

25 ALTHUES, H. et al. Sulfated zirconia nanoparticles synthesized in reverse microemulsions: preparation and catalytic properties. **Langmuir**, v. 18, n. 20, p. 7428, Oct. 2002.

26 SAUER, J. et al. Oxide loaded ordered mesoporous oxides for catalytic applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44-45, p. 465-476, June 2001.

27 ZHAO, E. et al. Thermal behavior and texture of mesoporous zirconia obtained from anionic surfactants. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 7, p. 1635, July 1998.

28 TRENS, P. et al. Formation of mesoporous, zirconium(IV) oxides of controlled surface areas. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2147, Sept. 1998.

29 SANTOS, E. P. et al. Formation of zirconia foams using the thermostimulated sol-gel transition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, n. 1-3, p. 143, June 2002.

30 SANTOS, E. P. et al. Effect of aging on the stability of ceramic foams prepared by thermostimulated sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v. 26, n. 1-3, p. 165, Jan. 2003.

31 CHIAVACCI, L. A. et al. Thermostimulated sol-gel transition in suspensions of sulfate zirconium oxychloride. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, n. 2, p. 750, Oct. 1997.

- 32 CHIAVACCI, L. A. et al. Structural and phenomenological characterization of the thermoreversible sol-gel transition of a zirconyl aqueous precursor modified by sulfuric acid. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 4, p. 986-990, Apr. 1998.
- 33 CHIAVACCI, L. A. et al. The role of surface state and of structural feature on the thermoreversible sol-gel transition of a zirconyl aqueous precursor modified by sulfuric acid. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 21, p. 3995-4004, Oct. 2004.
- 34 ATTARD, G. S. et al. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. **Nature**, v. 378, n. 6555, p. 366-368, Nov. 1995.
- 35 ATTARD, G. S. et al. Mesoporous platinum films from lyotropic liquid crystalline phases. **Science**, v. 278, n. 5339, p. 838-840, Oct. 1997.
- 36 GABRIEL, T. et al. Electrochemical synthesis of nanostructured tellurium films. **Electrochemistry Communication**, v. 4, n. 8, p. 610-612, Aug. 2002.
- 37 GÖLTNER, C. G. et al. Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases. **Advances Materials**, v. 9, n. 5, p. 431, Apr. 1997.
- 38 GÖLTNER, C. G. et al. Nanoporous silicas by casting the aggregates of amphiphilic block copolymers: the transition from cylinders to lamellae and vesicles. **Advances Materials**, v. 11, n. 5, p. 395-398, Mar. 1999.
- 39 ATTARD, G. S. et al. Inorganic nanostructures from lyotropic liquid crystal phases. **Advances Materials**, v. 46, n. 3, p. 751-758, Jan. 1998.
- 40 ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure Applied Chemical**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.
- 41 PLANK, C. et al. Heterogeneous catalysis: selected american histories. **Journal of Materials Chemistry**, n. 6, p. 253-263, 1983.
- 42 GABRIEL, J. C. P. et al. Cristau liquide à cœur minéral. **Galerie**, p. 365-395, Sept. 1998.
- 43 TSCHIRSKE, C. et al. Non-conventional liquid crystals-the importance of micro-segregation for self-organisation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 7, p. 1485-1508, July. 1998.

44 WOLD, A.; DWIGHT, K. **Solid state chemistry**. New York: Chapman & Hall, 1993.

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

46 ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and surface forces**. London: Academic Press, 1992.

47 RAMOS, L. et al. Swelling of a lyotropic hexagonal phase by monitoring the radius of the cylinders. **Langmuir**, v. 13, n. 4, p. 682-686, 1997.

48 ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: John Wiley & Sons, 1979.

49 PIERRE, A. C. **Introduction aux procédés sol-gel**. Paris: Éditions Séptima, 1992.

50 CHIAVACCI, L. A. **Formação, estabilidade e estrutura de sóis, géis e pós obtidos pela acidificação de soluções aquosas de oxiclreto de zircônio**. 2001. 169 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

51 SANTOS, E. P. **Estudo da formação de espumas cerâmicas a base de zircônio a partir do processo sol-gel**. 2001. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

52 GANGULI, D. et al. Sol-emulsion-gel syntesis of ceramic particles. **Materials Science**, v. 22, n. 3, p. 221-225, 1999.

53 MEYER, W. R. **Análise dos estágios iniciais de formação e envelhecimento dos precipitados coloidais de FeOOH – AKAGANEITA – obtidos a partir de hidrolise forçada de cloreto férrico**. 1999. 69 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

54 SANTOS, E. P. **Fibras e cerâmicas mesoporosas de zircônia preparadas em moldes de cristal líquido expandido**. 2005. 157 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

ANEXO 1

Estruturas podem ser distinguidas pela comparação das razões entre as reflexões obtidas através do padrão de espalhamento.

Tipo de rede	q_1/q_1	q_2/q_1	q_3/q_1	q_4/q_1	q_5/q_1	q_6/q_1	q_7/q_1
Lamelar	1	2	3	4	5	5,88	7,14
Hexagonal	1	1,72	2	2,69	3	3,45	3,57
Cúbica S.	1	1,41	1,72	2	2,22	2,44	2,86
C.C.C	1	1,41	1,72	2	2,22	2,44	2,63
OBDD	1	1,22	1,41	1,72	2	2,08	2,22

ANEXO 2

37-1484

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1996 PDF-2 Sets 1-46 database

Rad.= 1.54060 Quality: *

		2-theta	Int.	h k l		
ZrO ₂		17.419	3	0	0	1
Zirconium Oxide		24.048	14	1	1	0
Baddeleyite, syn		24.441	10	0	1	1
		28.175	100	-1	1	1
		31.468	68	1	1	1
Rad: CuKα		34.160	21	2	0	0
Lambda: 1.540598		34.383	11	0	2	0
Filter: Mono.		35.309	13	0	0	2
d-sp: Diff.		35.900	2	-2	0	1
Cutoff: 17.7		[38.396]	1	-2	1	0
Int: Diffractometer						
I/Icor: 2.6						
Ref: McMurdie, H. et al., Powder Diffraction, 1 275 (1986)						
Sys: Monoclinic						
S.G.: P2 ₁ /a (14)						
a: 5.3129(4)		38.541	4	1	2	0
b: 5.2125(4)		39.411	<1	0	1	2
c: 5.1471(5)		39.990	<1	-2	1	1
A: 1.0193		40.725	12	-1	1	2
B: 99.218(8)		41.150	5	2	0	1
C: 0.9875						
mp:						
Ref: Ibid.						
Dx: 5.82						
Dm:						
SS/POW: F30=111(.007,37)						
ea:		41.374	5	-1	2	1
nwb:		44.826	7	2	1	1
ey:		45.522	6	-2	0	2
Sign:		48.949	2	-2	1	2
2v:		49.266	18	2	2	0
Ref:						
Color: Colorless						
Peak height intensities. The mean temperature of the data collection was 25.5 deg.. Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 1300 deg. for 48 hours. CAS no.: 1314-23-4. Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Hf and Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. sigma(Iobs)=+/-1. There are a number of polymorphic forms of ZrO ₂ stable at different temperatures and pressures. The structure of ZrO ₂ (baddeleyite) was determined by McCullough and Trueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2). OZr type. Also called: zirconium dioxide. Also called: zirkite. Also called: zirconia. Ag, FP used as internal standards. PSC: mP12. To replace 13-307 and 36-420 and validated by calculated pattern 24-1165. Structure references: (1) McCullough, J., Trueblood, K., Acta Crystallogr., 12 507 (1959); (2) Smith, D., Newkirk, H., Acta Crystallogr., 18 983 (1965). Mwt: 123.22. Volume[CD]: 140.70.						

2-theta	Int.	h k l		2-theta	Int.	h k l		2-theta	Int.	h k l	
[55.270]	11	1	2	2	65.384	2	-2	3	1	76.410	1
55.400	11	3	1	0	65.700	6	0	2	3	77.392	<1
55.570	9	-3	1	1	65.884	4	-1	3	2	78.079	<1
55.883	6	0	3	1	68.912	1	2	3	1	78.866	1
57.168	7	-1	1	3	69.620	<1	3	2	1		
57.861	4	-1	3	1	70.190	<1	-3	2	2		
58.268	3	-2	2	2	71.071	2	-2	2	3		
59.775	8	1	3	1	71.300	4	-4	0	1		
60.055	7	-2	0	3	71.950	1	4	0	0		
61.367	5	3	1	1	72.104	1	-2	3	2		
61.984	5	-3	1	2	72.450	<1	0	4	0		
62.838	8	1	1	3	72.642	<1	3	1	2		
64.079	1	3	2	0	73.580	<1	-3	1	3		
64.250	2	2	3	0	74.682	2	0	0	4		
64.966	<1	0	3	2	75.046	4	1	4	0		

Strong lines: 3.16/X 2.84/7 1.82/2 2.62/2 1.85/2 3.70/1 2.54/1 1.80/1

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
[1.6607]	11	[1 2 2]	1.4262	2	-2 3 1	1.2455	1	-1 1 4
1.6571	11	3 1 0	1.4201	6	0 2 3	1.2321	<1	3 3 0
1.6524	9	-3 1 1	1.4165	4	-1 3 2	1.2230	<1	4 0 1
1.6439	6	0 3 1	1.3615	1	2 3 1	1.2127	1	0 3 3
1.6100	7	-1 1 3	1.3494	<1	3 2 1			
1.5924	4	-1 3 1	1.3398	<1	-3 2 2			
1.5822	3	-2 2 2	1.3253	2	-2 2 3			
1.5459	8	1 3 1	1.3217	4	-4 0 1			
1.5393	7	-2 0 3	1.3113	1	4 0 0			
1.5095	5	3 1 1	1.3089	1	-2 3 2			
1.4960	5	-3 1 2	1.3035	<1	0 4 0			
1.4777	8	1 1 3	1.3005	<1	3 1 2			
1.4520	1	3 2 0	1.2862	<1	-3 1 3			
1.4486	2	2 3 0	1.2700	2	0 0 4			
1.4343	<1	0 3 2	1.2647	4	1 4 0			

Strong lines: 3.16/X 2.84/7 1.82/2 2.62/2 1.85/2 3.70/1 2.54/1 1.80/1

17-923

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1996 PDF-2 Sets 1-46 database

Rad.= 1.54060 Quality:

		2-theta	Int.	h k l		
ZrO_2						
Zirconium Oxide		30.168	100	1	1	1
		34.467	18	0	0	2
		35.308	25	2	0	0
		42.612	6	1	1	2
		49.786	65	2	0	2
Rad: CuK α	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:			
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:				
Ref: U.S. Bureau of Mines, Open File Report		50.375	35	2	2	0
		53.547	2	2	2	1
		58.560	25	1	1	3
		59.726	45	3	1	1
		62.121	12	2	2	2
Sys: Tetragonal	S.G.: P-4m2 (115)					
a: 5.12	b:	c: 5.25	A:	C: 1.0254		
A:	B:	C:	Z: [4]	mp:		
Ref: Ibid.		68.029	2	3	1	2
		68.825	2	3	2	1
		71.906	4	0	0	4
		73.930	8	4	0	0
		77.326	2	1	1	4
Dx: 5.947	Dm:	SS/FCM: F23=3(.152,59)				
ea:	nWB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:		79.551	2	3	3	0
		80.678	12	3	1	3
		81.589	8	3	3	1
		82.438	6	2	0	4
		83.132	4			
Pattern at 1020 C. CAS no.: 1314-23-4. PSC: tP12. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 137.63.		84.378	4	4	2	0
		92.766	6	2	2	4
		94.029	10	0	0	5
		98.345	4	3	1	4

Strong lines: 2.96/ λ 1.83/7 1.55/5 1.81/4 2.54/3 1.58/3 2.60/2 1.49/1

7-923		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1996		PDF-2 Sets 1-46 database		Quality:				
						d Å	Int.	h k l		
ZrO ₂						2.96	100	1	1	1
Zirconium Oxide						2.60	18	0	0	2
						2.54	25	2	0	0
						2.12	6	1	1	2
						1.83	65	2	0	2
Rad: CuKα						1.81	35	2	2	0
Lambda: 1.5405						1.71	2	2	2	1
Filter: Ni						1.575	25	1	1	3
Cutoff: Int: Diffractometer						1.547	45	3	1	1
I/ICor:						1.493	12	2	2	2
Ref: U.S. Bureau of Mines, Open File Report						1.377	2	3	1	2
						1.363	2	3	2	1
Sys: Tetragonal						1.312	4	0	0	4
S.G.: P-4m2 (115)						1.281	8	4	0	0
a: 5.12						1.233	2	1	1	4
b: c: 5.25						1.204	2	3	3	0
A: B: C:						1.190	12	3	1	3
Z: [4]						1.179	8	3	3	1
C: 1.0254						1.169	6	2	0	4
mp:						1.161	4			
Ref: Ibid.						1.147	4	4	2	0
Dx: 5.947 Dm: SS/POW: F23=3(.152,59)						1.064	6	2	2	4
						1.053	10	0	0	5
						1.018	4	3	1	4
Pattern at 1020 C. CAS no.: 1314-23-4. PSC: tP12. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 137.63.										

Strong lines: 2.96/1 1.83/7 1.55/5 1.81/4 2.54/3 1.58/3 2.60/2 1.49/1

27-997

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1996 PDF-2 Sets 1-46 database

Rad.= 1.54060 Quality:

		2-theta	Int.	h k l		
ZrO_2		30.485	100	1	1	1
Zirconium Oxide		35.165	25	2	0	0
		50.644	50	2	2	0
		60.285	20	3	1	1
		63.156	5	2	2	2
Rad: CuK α	Lambda: 1.5418	Filter: Ni	d-sp:	74.679	5	4 0 0
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:		82.610	5	3 3 1
Ref: Katz, J. Am. Ceram. Soc., 54 531 (1971)				85.481	5	4 2 0
				95.821	1	4 2 2
				[103.690]	1	5 1 1
Sys: Cubic	S.G.: Fm3m (225)			[117.758]	1	4 4 0
a: 5.09	b:	c:	A:	C:	mp:	[127.089]
A:	B:	C:	2: 4			1
Ref: Ibid.						[146.326]
Dx: 6.206	Dn:	SS/FOM: F13=12(.075,14)				1
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:						
Unit cell data: Duwez and Odell, J. Am. Ceram. Soc., 33 274 (1950). Electron microscopy study of epitaxially grown thin film of ZrO_2 [R.A. Ploc, Proc. 7th Am. Meeting of Microsc. Soc. Canada, Vol. VII, 34 (1980)] give a=5.135(5). CaF ₂ type. PSC: cf12. To replace 14-534 and 7-337. M _{wt} : 123.22. Volume[CD]: 131.87.						

Strong lines: 2.93/X 1.80/5 2.55/3 1.53/2 1.47/1 1.27/1 1.17/1 1.14/1

27-997 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1996 PDF-2 Sets 1-46 database				Quality:		
				d Å	Int.	h k l
ZrO ₂						
Zirconium Oxide				2.93	100	1 1 1
				2.55	25	2 0 0
				1.801	50	2 2 0
				1.534	20	3 1 1
				1.471	5	2 2 2
Rad: CuKα Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp:				1.270	5	4 0 0
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:				1.167	5	3 3 1
Ref: Katz, J. Am. Ceram. Soc., 54 531 (1971)				1.135	5	4 2 0
				1.038	1	4 2 2
Sys: Cubic S.G.: Fm3m (225)				[0.9796]	1	5 1 1
a: 5.09 b: c: A: C:				[0.8998]	1	4 4 0
A: B: C: S: 4 mp:				[0.8604]	1	5 3 1
Ref: Ibid.				[0.8048]	1	6 2 0
Dx: 6.206 Dm: SS/FOM: F13=12(.075,14)						
ea: nwB: ey: Sign: 2V:						
Ref:						
Unit cell data: Duwez and Odell, J. Am. Ceram. Soc., 33 274 (1950). Electron microscopy study of epitaxially grown thin film of ZrO ₂ [R.A. Ploc, Proc. 7th Am. Meeting of Microsc. Soc. Canada, Vol. VII, 34 (1980)] give a=5.135(5). CaF ₂ type. PSC: cF12. To replace 14-534 and 7-337. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 131.87.						

Strong lines: 2.93/X 1.80/5 2.55/3 1.53/2 1.47/1 1.27/1 1.17/1 1.14/1