

# EMPREGO DE CRISTAIS LÍQUIDOS EXPANDIDOS COMO MOLDES NA PREPARAÇÃO DE ZIRCÔNIA MESOPOROSA.

Lucas Primani, Prof. Dr. Celso Valentim Santilli, Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli, Ademar Wong. – Área: Exatas - Química – Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – Câmpus de Araraquara

Neste trabalho é avaliada a viabilidade do se empregar cristais líquidos expandidos como moldes (templates) no direcionamento e crescimento de partículas durante a transição sol-gel termoeestimulada de suspensões coloidais de zircônia sulfatada visando preparar cerâmicas mesoporosas de zircônia. Moldes formados por mesofases binárias são frequentemente empregados [01, 02] para controlar a forma e o tamanho médio dos mesoporos em uma faixa restrita de tamanho (<20nm). Uma alternativa para contornar esta limitação é o emprego de mesofases quaternárias (surfactante, água, co-surfactante e solvente apolar) formadoras de cristais líquidos expandidos (CLE), onde o solvente apolar é introduzido no interior das micelas, aumentando o seu tamanho. Os CLEs não foram muito explorados na preparação de materiais nanoestruturados, contudo acredita-se que eles podem ser empregados na formação de fibras ou na preparação de materiais mesoporosos com arranjo periódico dos poros. Uma rota de preparação de cristais líquidos expandidos foi proposta por Laurence [03], que consiste na adição de surfactante em solução aquosa salina, onde o aumento do raio dos agregados moleculares é definido pela adição da fase apolar. O cosurfactante exerce influência na morfologia das micelas expandidas, enquanto o surfactante em alta concentração assegura a estruturação das micelas num arranjo tridimensional periódico do CLE (mesofase).

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver cristais líquidos expandidos hexagonais para emprego como moldes na preparação de zircônia mesoporosa com morfologia, tamanho e arranjo estrutural dos poros controlados. Visando obter estrutura e estabilidade das novas formulações de cristais líquidos expandidos, foram empregados surfactantes e co-surfactantes de diferentes naturezas, bem como fase apolar mista, composta de decahidronaftaleno e parafina. Foram preparadas amostras com diferentes proporções surfactante/óleo/co-surfactante, (mantendo-se a proporção fase polar/surfactante fixa) visando estabelecer formulações de CLE com arranjo periódico hexagonal de micelas cilíndricas. Os CLEs foram caracterizados por espalhamento de raios-x a baixo ângulo, SAXS, e microscopia óptica de luz polarizada. Após incorporação dos hidrois à base de zircônia, as mesofases foram submetidas à secagem sob temperatura ambiente por períodos de 15 a 30 dias, seguida de tratamento térmico à 450°C. As cerâmicas porosas foram caracterizadas por SAXS e a partir da análise das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77K.

A suspensão coloidal a base de zircônia sulfatada (ZS) foi preparada a partir da dissolução de oxicloreto de zircônio octahidratado em 1 litro de água deionizada (2mol/L), que foi adicionado sob agitação em 66,67mL de solução de ácido sulfúrico (2mol/L) mantido a 80°C. A suspensão foi resfriada até temperatura ambiente e dialisada contra água destilada na proporção 1:10 ( $V_{\text{susp}}/V_{\text{água}}$ ) por 24 h. As mesofases quaternárias foram preparadas pela rota proposta por Ramos e colaboradores [04] que consiste na adição de co-surfactante e surfactante (cloreto de N-cetilpiridino) em um todo de ensaio contendo suspensão coloidal, sob agitação vigorosa com o auxílio do agitador do tipo vortex. A fase apolar (decahidronaftaleno ou parafina ou mistura decahidronaftaleno-parafina) foi adicionada gota a gota até se obter um microemulsão transparente.

Visando controlar a estrutura da mesofase e aumentar a estabilidade do sistema frente a transformação de fase, foram realizados vários testes com diferentes co-surfactantes (2-propilfenol, 2-isopropilfenol, 4-pentilfenol, por exemplo) [Tabela I], variação da proporção da fase apolar (DHN e/ou parafina – Tabela II), e controle do pH a partir da adição de hidróxido de amônio ou uréia (Tabelas III e IV, respectivamente). As amostras inicialmente preparadas na temperatura ambiente encontram-se em pH extremamente ácido ( $\text{pH} < 1$ ) o que limita a reação de policondensação e formação de uma rede rígida e contínua de zircônia na parede das micelas. Nos experimentos, o co-surfactante foi adicionado antes do surfactante, afim de auxiliar na solubilização. Após adição do óleo e agitação, foi efetuada a adição de diferentes quantidades de base (solução de hidróxido de amônia,  $\text{mol L}^{-1}$  e uréia). Para a decomposição da uréia as amostras em tubo selado, foram transferidas em banho maria a 80°C, onde foram mantidas por 1 h. As principais formulações estudadas são fornecidas nas Tabelas I-IV. O arranjo periódico das mesofases e dos mesoporos foi analisado por difração de raios-X a baixo ângulo. Após adição de suspensão coloidal aquosa de sois à base de zircônia, as mesofases foram submetidas à secagem sob temperatura ambiente por períodos de 15 a 30 dias, logo após foram submetidas ao tratamento térmico à 450°C.

# EMPREGO DE CRISTAIS LÍQUIDOS EXPANDIDOS COMO MOLDES NA PREPARAÇÃO DE ZIRCÔNIA MESOPOROSA.

Lucas Primani, Prof. Dr. Celso Valentim Santilli, Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli, Ademar Wong. – Área: Exatas - Química – Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – Câmpus de Araraquara

**Tabela I: Formulação das mesofases preparadas com diferentes co-surfactantes.**

01	ZnOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O(g)	NCTPCI(g)	DHN(ml)	2-propirifenol
	1,3220	0,5	2	60uL
02	ZnOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O(g)	NCTPCI(g)	DHN(ml)	2-isopropilfenol
	1,3220	0,5	2	70uL
03	ZnOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O(g)	NCTPCI(g)	DHN(ml)	4-pentilfenol
	1,3220	0,5	2	70uL

**Tabela II: Formulação das mesofases com diferentes proporções DHN/parafina**

	NCTPCI(g)	2-isopropilfenol (μL)	DHN (mL)	Parafina (mL)
04	0,5	70,0	1,75	0,25
05	0,5	70,0	1,5	0,5
06	0,5	70,0	1,0	1,0
07	0,5	70,0	0,5	1,5
08	0,5	70,0	0,25	1,75
09	0,5	70,0	0	2,0

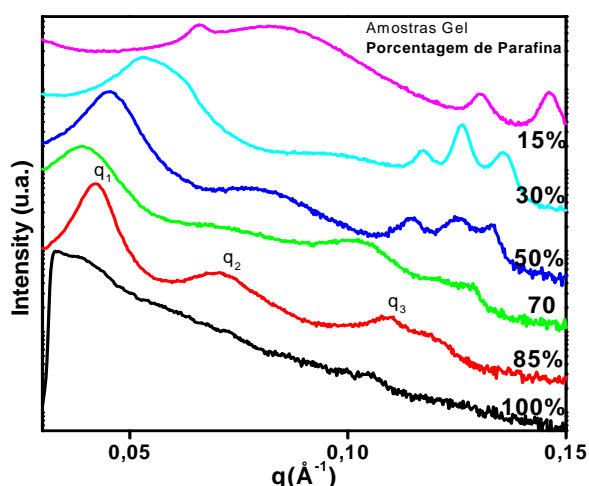
**Tabela III: Formulação das mesofases com diferentes quantidades de amônia**

	NCTPCI(g)	DHN (mL)	1-pentanol (μL)	NH <sub>4</sub> OH (μL)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (μL)
10	0,5	2,0	150,0	100,0	89,0
11	0,5	2,0	150,0	200,0	89,0
12	0,5	2,0	150,0	300,0	89,0
13	0,5	2,0	150,0	400,0	89,0
14	0,5	2,0	150,0	500,0	89,0
15	0,5	2,0	150,0	600,0	89,0

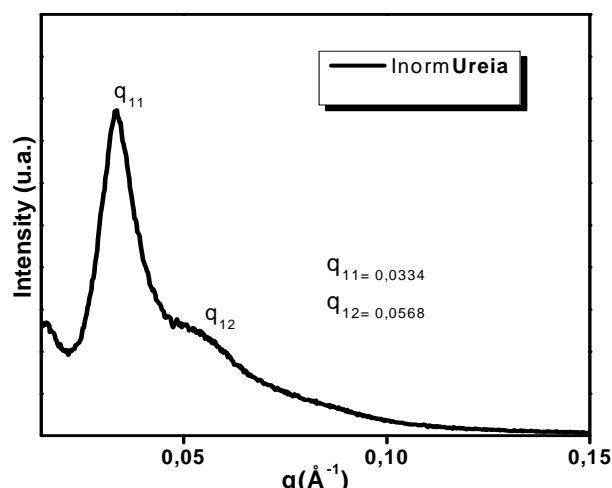
**Tabela IV: Composição da mesofase à base de uréia em pH extremamente ácido**

	H <sub>2</sub> O(μL)	ZnOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	DHN(mL)	NCTPCI(g)	1-pentanol(μL)	uréia(g)
16	625	1,3220	2,0	0,5	150,0	0,1204

Os diagrama de SAXS das mesofases preparadas com diferentes proporções DHN/parafina (**Figura 03**) revela um arranjo periódico da mesofase somente na amostra com parafina/DHN de 85%. Nessa amostra a razão entre posição dos dois picos principais de difração ( $q_1/q_2 = 0,0703/0,0423=1,67$ ) é próxima ao valor esperado para a o arranjo hexagonal de cilindros. Comportamento semelhante foi observado na mesofase contendo uréia (**Figura 02**), onde verificou-se um pico intenso e um ombro na curva de SAXS. Neste caso a razão  $q_2/q_1$  tem um valor de 1,68, que também é próximo do valor 1,73 esperado para a fase hexagonal.



**Figura 01: Diagrama de SAXS das mesofases preparadas com diferentes proporções DHN/parafina (Tabela II).**

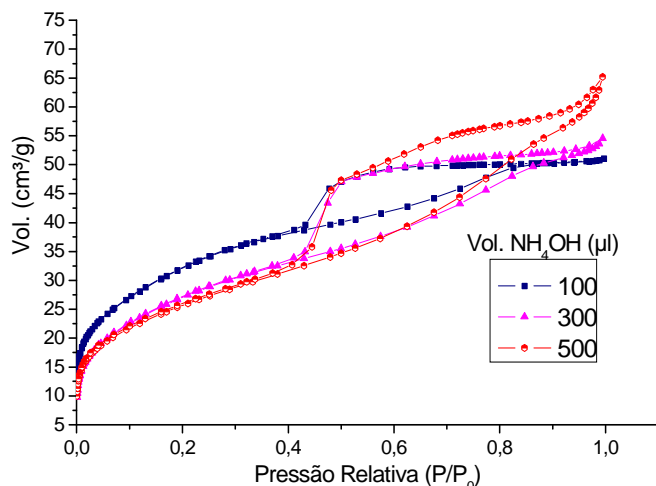


**Figura 02: Diagrama de SAXS da mesofase preparada com adição de uréia (Tabela IV).**

# EMPREGO DE CRISTAIS LÍQUIDOS EXPANDIDOS COMO MOLDES NA PREPARAÇÃO DE ZIRCÔNIA MESOPOROSA.

Lucas Primani, Prof. Dr. Celso Valentim Santilli, Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli, Ademar Wong. – Área: Exatas - Química – Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – Câmpus de Araraquara

A morfologia dos poros das amostras em pó, foi analisada a partir da adsorção-dessorção de gás nitrogênio a 77K. Nas amostras que apresentaram picos de difração característicos de fase hexagonal, não foi possível perceber este mesmo arranjo através da análise das isotermas. A forma do laço de histerese observado na maioria das amostras (**Figura 03**) é característica de poros com a morfologia idealizada vidro de tinteiro [05]. Os valores típicos da área de superfície, diâmetro médio e volume de poros são apresentados na **Tabela V**.



	Área Sup. BET (m²/g)	Vol. Poros (cm³/g)	Diâm. Méd. do Poro (4V/A, BET)
<b>08</b>	154,1300	0,226221	58,7091
<b>10</b>	117,0229	0,078999	27,0030
<b>12</b>	99,4141	0,084427	33,9699
<b>14</b>	92,8678	0,100884	43,4527
<b>16</b>	60,9146	0,034216	22,4680

**Tabela V**

**Figura 03: Isotermas de adsorção-dessorção dos pós obtidos a partir das mesofases com diferentes volumes de NH<sub>4</sub>OH.**

O conjunto de resultado obtido permite concluir que o tipo de co-surfactante exerce influência na estabilização da fase hexagonal. Apenas as amostras preparadas com parafina e uréia apresentaram picos de difração característicos do arranjo periódico dos poros, no entanto, a análise por adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> não permitiu definir a morfologia dos poros da mesofase contendo uréia. A variação da proporção surfactante/co-surfactante/fase apolar permitiu controlar a área de superfície, o volume dos poros e a distância média entre eles. Essa nova rota de obtenção de zircônia mesoporosa a partir de sistema sol-gel a base de oxicloreto de zircônio sulfatado é de baixo custo e permite preparar material cerâmico de elevada área de superfície. Os resultados satisfatórios obtidos na análise das amostras preparadas com diferentes co-surfactantes e usando parafina como fase apolar, demonstram que uma nova rota de preparação de zircônio mesoporosa está prestes a surgir

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01- ATTARD, G. S.; GLYDE, J. C.; GOLTNER, C. G. "Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica". *Nature*, v. 378, n. 6555, p. 366-368, Nov. 1995.
- 02- ATTARD, G. S.; EDGAR, M.; GOLTNER, C. G. "Inorganic nanostructures from Iyotropic liquid crystal phases". *Acta Mater.*, v. 46, n. 3, p 751-758, jan 1998.
- 03- RAMOS, L.; FABRE, P. "Swelling of a Iyotropic hexagonal phase by monitoring the radius of the cylinders. *Langmuir*", v. 13, n. 4, p. 682-686, 1997.
- 04- Ramos, L.; Fabre, P. *Langmuir* 13 (1997) 682.
- 05- SANTILLI, C. V.; PULCINELLI S. H. – "Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases", *Cerâmica*, 39 (259), p. 11-16, jan./fev. 1993.