

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

**ZIRCÔNIA HIDRATADA
NANOCRISTALINA OBTIDA A PARTIR DO
TUNGSTATO DE ZIRCÔNIO**

Luciana Müller Somavilla

Tese de Doutorado
Porto Alegre, dezembro de 2013.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais**

**ZIRCÔNIA HIDRATADA
NANOCRISTALINA OBTIDA A PARTIR
DO TUNGSTATO DE ZIRCÔNIO**

Luciana Müller Somavilla

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni e co-orientação da Prof^a. Dra. Janete Eunice Zorzi, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

Porto Alegre
2013

A minha mãe, Nicéa Fialho Müller
in memoriam.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Cláudio e Janete, pela colaboração e todos os ensinamentos para a concretização deste sonho e deste trabalho. Foram muitas as dificuldades, mas sempre tive o seu apoio.

Aos colegas do curso preparatório, das disciplinas, por todo o apoio e colaboração durante este período de estudos.

Um agradecimento especial aos colegas André Martinotto e Vanius Gava, pela ajuda na análise dos dados e principalmente pelo companheirismo e amizade.

Agradeço a professora Márcia Russman Gallas, pela ajuda nos ensaios de alta pressão realizados na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e agradeço também a Camila de Figueiredo, pela ajuda na preparação das amostras.

Agradeço a professora Giovanna Machado, pela ajuda nas análises de microscopia eletrônica de transmissão, e também aos colegas Gustavo R. Ramos e Cintia L. G. de Amorin, pela colaboração nos experimentos que resultaram no artigo referente a este trabalho.

Faço aqui também um agradecimento muito especial as minhas colegas da área de Matemática e Estatística, Marília, Magda, Adriana A., Adriana S., Beatriz, Juliana, pelo apoio, carinho e compreensão nos momentos em que estive ausente.

Aos meus amigos, pela compreensão nos momentos em que estive ausente e por acreditarem que este sonho era possível.

Faço agradecimento especial ao meu pai, Gilberto, aos meus irmãos, cunhadas e sobrinhos, pelo apoio e carinho durante este período, apesar de todas as dificuldades pessoais que enfrentamos.

Agradeço muito pelo apoio, carinho e principalmente por acreditar que a realização desta tese fosse possível ao meu marido Ademir e as minhas filhas Natasha e Luana.

Enfim, meu agradecimento a todos que de uma forma ou outra colaboraram para a concretização desta tese.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

- Pôster:

Produção e Caracterização de Zircônia Hidratada Ultrananocristalina

Apresentado no 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica – 30 de maio a 02 de junho de 2010 – Foz do Iguaçu – PR

- Pôster:

Nanocrystalline Hydrous Zirconia from Zirconium Tungstate

Apresentado no X *Brazilian MRS Meeting* – 25 a 29 de setembro de 2011 – Gramado – RS

- Artigo:

Somavilla, L.M., Zorzi, J.E., Machado, G., Ramos, G.R., Amorim, C.L.G., Perottoni, C.A.;
Nanocrystalline Hydrous Zirconia from Zirconium Tungstate. J. Am. Ceram. Soc., 94[8], 2011
(2640 – 2645).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
LISTA DE TRABALHOS GERADOS	v
SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – MATERIAIS CERÂMICOS – ZIRCÔNIA	3
2.1 – Definição	3
2.2 – Matérias-Primas	3
2.3 – A Zircônia e suas Propriedades	5
2.4 – Aplicações da Zircônia	9
2.5 – Zircônia Nanométrica.....	11
2.5.1 Aplicações da Zircônia Nanométrica	16
2.5.2 Síntese de Zircônia Nanométrica	17
2.6 – Tungstato de Zircônio.....	23
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
3.1 – Preparação da amostra.....	27
3.2 – Tratamento Térmico	27
3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
3.4 – Espectroscopia por Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS).....	30
3.5 – Termogravimetria (TGA)	31
3.6 – Difração de Raios X (DRX)	31
3.7 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	33
3.8 – Microscopia Óptica (MO)	36
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 – Análise química elementar semiquantitativa.....	37
4.2 – Análise de absorção no infravermelho	41
4.3 – Análise térmica.....	42
4.4 – Análise por difração de raios X	43

4.5 – Análise por microscopia eletrônica de transmissão.....	44
4.6 – Efeito do Oxigênio Terminal	48
4.7 – Análise de difração de raios X – Tratamento Térmico	51
4.8 – Análise de microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica.....	54
5 – CONCLUSÕES.....	57
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
7 – ANEXO	65
Método da Largura Integral – referência 76.....	65
<u> Imagens do Refinamento feito com o <i>software</i> Winplotr.....</u>	<u>65</u>
Difratograma dos precipitados obtidos na lixiviação do tungstato de zircônio com soluções de NaOH 1M, 0,1M.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas cristalinas da zircônia (a) monoclinica, (b) tetragonal, (c) cúbica, (● oxigênio e ● zircônio). Adaptado da referência [15].	6
Figura 2. Diagrama de fase P – T da zircônia (ZrO ₂). Adaptado da referência [16].	7
Figura 3. Utensílios domésticos à base de zircônia, facas e descascadores de legumes [20].	9
Figura 4. Pequenos componentes industriais produzidos com Y-TZP e Mg-PSZ. Da esquerda para a direita, temos faca de cozinha produzida com Y-TZP, tesoura de escritório estampada à quente também produzida com Y-TZP, válvulas esféricas para óleo, válvulas borboleta, rolo de cola, pequenas buchas de válvulas de vedação produzidas com Mg-PSZ, três válvulas mecânicas usadas na indústria de papel, produtos químicos e mineração, dois cilindros usados para o fechamentos de latas e um guia-fio utilizado no processamento de metais. Adaptado da referência [15].	10
Figura 5. Grandes componentes industriais produzidos com Mg-PSZ. Da esquerda para a direita temos, engaste de válvula, bucha da válvula de vedação, pistão homogeneizador usado na indústria alimentícia, válvulas esféricas e lâmina de corte. Adaptado da referência [15].	10
Figura 6. Gemas sintéticas de zircônia cúbica. Adaptado da referência [23].	11
Figura 7. Razão área superficial/volume em função do raio de uma partícula esférica.	13
Figura 8. Entalpia molar relativa à m-ZrO ₂ (<i>bulk</i>). A linha em negrito indica as fases energeticamente mais estáveis, o símbolo \square indica que neste ponto de transição o tamanho da partícula é de aproximadamente 30 nm, e o símbolo \square indica que neste ponto o tamanho da partícula é de aproximadamente 3,5 nm. Adaptado da referência [31].	13
Figura 9. Difractogramas do pó de ZrO(OH) ₂ , sintetizado a partir de ZrO(NO ₃) ₂ , após tratamento térmico durante 3h. C é a fase cúbica da zircônia, T é a fase tetragonal e M a fase monoclinica. Adaptado da referência [40].	14
Figura 10. Difractograma da amostra de zircônia, sintetizada a partir do oxiclreto de zircônio após tratamento térmico por 2h. (a) 50°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C e (e) 600°C. Onde m é a fase monoclinica e t a fase tetragonal. Adaptado da referência [41].	15
Figura 11. Fluxograma do processo de precipitação homogênea hidrotermal para a ZrO ₂ . Adaptado da referência [51].	18
Figura 12. Fluxograma do processo de produção industrial (TOSOH, Japão) de pós de zircônia parcialmente estabilizada pelo processo de co-precipitação [2, 55].	20
Figura 13. Possibilidades de formação de estruturas pelo método sol-gel, dos precursores até o óxido cristalino. Adaptado da referência [61].	22
Figura 14. Possíveis aplicações para a síntese sol-gel. Adaptado da referência [61].	22
Figura 15. Transições de fase do ZrW ₂ O ₈ . Os quadros apresentam as fases, o grupo de simetria e as condições onde a fase é observada/produzida. [69]	24
Figura 16. Estrutura cúbica do α -ZrW ₂ O ₈ . [69]	25
Figura 17. Comparativo dos padrões de difração de sólidos cristalinos, sólidos amorfos ou líquidos e gases monoatômicos. Adaptado da referência [83].	33
Figura 18. Processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra [84,85].	34
Figura 19. Tipos característicos de figuras de difração: (a) região monocristalina, (b) região policristalina, (c) região amorfa [84,85].	35

Figura 20. Análise por dispersão de energia: a) α – ZrW_2O_8 , b) precipitado obtido pela lixiviação do tungstato de zircônio.....	37
Figura 21. Estrutura da zircônia hidratada: (•) Zr, (○) OH ⁻ , (⊖) oxigênio ligado, (●) H ₂ O. Adaptado da referência [90]......	39
Figura 22. Estrutura do hidróxido de zircônio: (•) Zr, (○) OH ⁻ , (●) H ₂ O. Adaptado da referência [90].	39
Figura 23. Soluções de alizarina S com (a) oxiclreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), (b) sobrenadante da mistura do pó branco e HCl, (c) água.....	40
Figura 24. Resultados de espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS) do precipitado tal como foi obtido (—) e após tratamento a 1300°C/24h (...).	41
Figura 25. Termograma do precipitado produzido pela lixiviação do tungstato de zircônio... 42	42
Figura 26. Difratoogramas de raios X (a) precipitado obtido da lixiviação do tungstato de zircônio e (b) da amostra original de tungstato de zircônio (α – ZrW_2O_8).	44
Figura 27. Imagem de campo claro das partículas de zircônia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET).	45
Figura 28. (a) Distribuição do diâmetro de partícula do pó de zircônia obtido por MET, (b) representação de como foram feitas as medidas do diâmetro da partícula.	46
Figura 29. Imagem de campo claro das partículas de zircônia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As setas indicam os planos cristalinos.	47
Figura 30. Padrão de difração de elétrons das partículas de zircônia obtido por microscopia eletrônica de transmissão (MET).	48
Figura 31. Padrão de difração de raios X: a) ZrW_2O_8 amorfizado a 7,7 GPa, b) pó precipitado da lixiviação com solução aquosa de NaOH do ZrW_2O_8 amorfo, c) precipitado obtido da lixiviação do tungstato de zircônio (α - ZrW_2O_8).	49
Figura 32. Padrão de difração de raios X do a) tungstato de alumínio [$Al_2(WO_4)_3$] obtido neste trabalho, b) pó precipitado da lixiviação com solução aquosa de NaOH do $Al_2(WO_4)_3$, c) alumina (Al_2O_3)......	51
Figura 33. Difratoogramas do pó de ZrO_2 tratado em diferentes temperaturas. Os pequenos traços verticais correspondem aos picos da fase tetragonal (900°C) e monoclínica (1300°C).	52
Figura 34. Variação do diâmetro de domínio coerente das partículas de zircônia com a temperatura de tratamento térmico.....	53
Figura 35. Aglomerados de ZrO_2 , micrométricos, livre de poros. (Imagem obtida por MEV com ampliação de 1000x).	54
Figura 36. Aglomerados pequenos de ZrO_2 . Imagem obtida por MEV com ampliação de 20000x.....	55
Figura 37. Imagem dos aglomerados de ZrO_2 por microscopia óptica (luz transmitida).	55
Figura 38. Fluxograma para o cálculo do domínio coerente pelo método da largura integral. Adaptado da referência [82].	65
Figura 39. Refinamento para a curva da temperatura ambiente, pico em $2\theta = 30,2^\circ$	65
Figura 40. Refinamento para a curva da temperatura de 800°C, pico em $2\theta = 30,2^\circ$	66
Figura 41. Refinamento para a curva da temperatura de 1000°C, picos em $2\theta = 28,2^\circ$ e $2\theta = 31,4^\circ$	67
Figura 42. Refinamento para a curva da temperatura de 1300°C, picos em $2\theta = 28,2^\circ$ e $2\theta = 31,4^\circ$	68
Figura 43. Padrão de difração de raios X do precipitado obtido da lixiviação do tungstato de zircônio em uma solução de NaOH: a) 0,1M e b) 1M.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre algumas características das cerâmicas avançadas e das cerâmicas tradicionais. Adaptado de [6].	4
Tabela 2. Matéria-prima, aplicações, propriedades e produtos de cerâmicas avançadas. Adaptado de [8].	5
Tabela 3. Valores de algumas propriedades físicas e mecânicas, a temperatura ambiente, da zircônia monoclinica (M) e parcialmente estabilizada (PSZ). Adaptado de [10,14,15,19].	8
Tabela 4. Fases presentes no produto da síntese hidrotérmica da zircônia gel a 110°C por 7 dias, como função da natureza e concentração do mineralizador. As letras A, M, T e C são zircônia amorfa, monoclinica, tetragonal e cúbica respectivamente. Os símbolos ***, ** e * representam alta, média e baixa concentração da fase. Os parênteses indicam a presença de traços da fase. Adaptado da referência [42].	16
Tabela 4. Resultado da análise elementar semiquantitativa obtida por EDS.	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- MO – Microscopia Óptica
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDS – Análise Elementar Semiquantitativa por Espectroscopia de Dispersão de Energia
- TGA – Análise Termogravimétrica
- DRX – Difração de Raios X
- DRIFTS – Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho por Transformada de Fourier
- μm – micrometro
- ρ – densidade
- g – grama
- K_{IC} – Tenacidade à fratura
- MPa – mega pascal
- E – Módulo de Young
- GPa – giga pascal
- W – watts
- K – Kelvin
- Å – angstrong
- M – Zircônia Monoclínica
- PSZ – Zircônia Parcialmente Estabilizada
- TPZ – Zircônia Tetragonal Policristalina
- Y-TZP – Zircônia Tetragonal Policristalina dopada com Ítria
- Ce-TZP – Zircônia Tetragonal Policristalina dopada com Céria
- Mg-PSZ – Zircônia Parcialmente Estabilizada com Magnésia
- YSZ – Zircônia Totalmente Estabilizada com Ítria
- SZ – Zircônia Totalmente Estabilizada (cúbica)
- nm – nanometro
- kJ – quilo Joule
- m – metro
- XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*
- h – horas

- UCS – Universidade de Caxias do Sul
- SE – elétrons secundários
- BSE – elétrons retro-espalhados
- Z – número atômico
- C_i – concentração em massa do elemento na amostra desconhecida
- C_p – concentração em massa do elemento na amostra padrão
- I_i – Intensidade da amostra
- I_p – Intensidade do padrão
- A – Efeito de absorção
- F – Efeito da fluorescência
- $\phi(\rho z)$ – Curvas de profundidade de massa
- LAPMA – Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados
- LCMAT I – Laboratório de Caracterização de Materiais I
- rpm – rotações por minuto
- mm – milímetro
- n – número inteiro correspondente à ordem de difração
- d – distância interplanar
- 2θ – ângulo de espalhamento
- λ – comprimento de onda do raio X incidente
- CME – Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS
- cm – centímetro
- mbar – milibar
- SAED – *Selected Area Electron Diffraction*
- m-ZrO₂ – fase monoclínica da Zircônia
- t-ZrO₂ – fase tetragonal da Zircônia
- η_p – índice de refração da partícula
- η_m – índice de refração da matriz
- d_p – diâmetro da partícula da matriz
- ϕ_p – fração de volume das partículas da matriz
- l – comprimento do caminho óptico.

RESUMO

Zircônia hidratada cristalina, $ZrO_2 \cdot 2H_2O$, com tamanho de domínio coerente médio de 1,5 nm foi obtida pela lixiviação do tungstato de zircônio ($\alpha-ZrW_2O_8$) em uma solução de NaOH 1M, em ebulição por 5h. A partir do padrão de difração de elétrons das partículas de zircônia hidratada, esta pode ser indexada de acordo com uma rede tetragonal com $a = 1,463(4)\text{\AA}$ e $c = 2,535(6)\text{\AA}$. Após aquecimento a 60°C sob um vácuo de 10^{-5}mbar , a zircônia hidratada, desidrata de forma reversível. Quando aquecida a 850°C e 1000°C , forma-se zircônia tetragonal e monoclínica, respectivamente. A zircônia hidratada nanocristalina produzida a partir do tungstato de zircônio forma aglomerados duros e transparentes, quase sem poros. A formação destes aglomerados e a desidratação observada em baixas temperaturas, sugere a possibilidade de obter-se corpos transparentes de zircônia, com tamanho de grão reduzido, a partir da deposição controlada de nanopartículas de zircônia hidratada a partir de uma suspensão aquosa.

ABSTRACT

Crystalline hydrous zirconia ($\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) with volume weighted average domain size of 1.5 nm was obtained by soaking zirconium tungstate ($\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$) in boiling 1M NaOH solution for 5 h. The selected area electron diffraction pattern of hydrous zirconia particles could be indexed according to a tetragonal lattice with $a = 1.463(4) \text{ \AA}$ and $c = 2.535(6) \text{ \AA}$. Upon heating to 60 °C under a vacuum of 10^{-5} mbar, hydrous zirconia dehydrates reversibly. Further heating to 850°C and 1000°C resulted in the formation of tetragonal and monoclinic zirconia, respectively. Some of the nanocrystalline hydrous zirconia produced from zirconium tungstate coalesced into transparent, nearly pore-free aggregates. The formation of these almost fully densified aggregates of hydrous zirconia, and the observed dehydration under very mild conditions, suggests that it could be possible to obtain transparent bodies of zirconia, with unprecedented small crystallite size, with the controlled deposition of the extremely small hydrous zirconia nanoparticles from a water-based suspension.

1 – INTRODUÇÃO

O óxido de zircônio (zircônia – ZrO_2) é uma das matérias-primas utilizadas na confecção de cerâmicas avançadas. Este material cerâmico tem sido intensamente estudado devido às suas excelentes propriedades, como alta temperatura de fusão, resistência à corrosão, resistência ao choque térmico, boa condutividade iônica, baixa condutividade térmica e, especialmente, elevada tenacidade à fratura (em comparação com as demais cerâmicas avançadas).

A zircônia nanométrica (com tamanho de partícula inferior a 10 nm) tem sido estudada para aplicações em dispositivos ópticos transparentes, eletrodos de capacitores eletroquímicos, sensores de oxigênio, além de catalisadores e na fabricação de peças de cerâmicas avançadas¹.

O controle da síntese de pós e das diversas etapas do processamento para a obtenção do óxido de zircônio pode levar a cerâmicas com elevada densidade e tamanho de grão nanométrico. O uso de pós nanocristalinos tem permitido o emprego de menores temperaturas de sinterização e a obtenção de microestruturas mais homogêneas^{2,3}.

Em um trabalho anterior⁴, o tungstato de zircônio, ZrW_2O_8 , foi lixiviado em solução aquosa de NaOH 0,1M a 100°C, resultando em um precipitado branco. As análises da composição química e de difração de raios X revelaram que o pó branco obtido da lixiviação era constituído de Zr e O e seu difratograma era característico de um material amorfo. Partindo do resultado deste estudo exploratório, buscou-se neste trabalho a caracterização deste material potencialmente interessante para aplicação em óptica ou catálise.

Uma análise mais detalhada do produto da lixiviação do tungstato de zircônio com solução de NaOH, revelou tratar-se de agregados de nanopartículas cristalinas de zircônia hidratada com tamanho de domínio coerente muito reduzido.

Então, o problema científico que motivou este trabalho consiste na obtenção e caracterização de agregados nanocristalinos de zircônia, produzidos a partir do tungstato de zircônio (ZrW_2O_8). Os agregados policristalinos e as nanopartículas de zircônia (hidratada e desidratada) foram caracterizados por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise elementar

semiquantitativa por espectroscopia de dispersão de energia (EDS^a), termogravimetria (TGA^b), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho por transformada de Fourier (DRIFTS^c).

Dando sequência a este trabalho, no Capítulo 2 são abordados alguns aspectos e conceitos referentes à obtenção de zircônia nanométrica. São descritas as características, propriedades e as aplicações dos materiais cerâmicos em geral, com ênfase na zircônia e na zircônia nanocristalina, além de uma breve descrição das rotas de obtenção de zircônia nanocristalina.

No Capítulo 3 são apresentados os procedimentos experimentais realizados para a caracterização do pó obtido pela lixiviação do tungstato de zircônio. Neste capítulo está descrito também o processo de obtenção da amostra, os tratamentos térmicos a que a amostra foi submetida e os procedimentos utilizados para a determinação do tamanho de partícula e tamanho de domínio coerente.

Os resultados e sua discussão são apresentados no Capítulo 4. As conclusões são apresentadas no Capítulo 5.

^a Do inglês: *Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*

^b Do inglês: *Thermogravimetric Analysis*

^c Do inglês: *Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform Spectroscopy*

2 – MATERIAIS CERÂMICOS – ZIRCÔNIA

2.1 – Definição

Materiais cerâmicos são formados por elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si por ligações iônicas e/ou covalentes. O termo “cerâmica” origina-se da palavra grega “*keramikos*”, que significa matéria-prima queimada, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente atingidas através de um processo de tratamento térmico em alta temperatura^{5,6}.

2.2 – Matérias-Primas

Os materiais cerâmicos podem ser classificados em dois grupos: as cerâmicas tradicionais e as cerâmicas avançadas. As cerâmicas tradicionais compreendem todos os materiais cerâmicos fabricados a partir de matérias-primas naturais que contêm três componentes básicos: a argila (silicato de alumínio hidratado – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a sílica (SiO_2) e o feldspato ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), sendo processadas através de métodos convencionais como torneamento, prensagem, extrusão, colagem, entre outros^{5,7}. As louças, tijolos, telhas, porcelanas, azulejos, vidros e muitos refratários fazem parte das cerâmicas tradicionais.

As cerâmicas avançadas são produzidas a partir de matérias-primas puras, sintéticas, conformadas, sinterizadas e tratadas em condições rigidamente controladas. O controle rígido da matéria-prima e do processo de fabricação permite a obtenção de cerâmicas com propriedades controladas e reproduzíveis. Essas cerâmicas podem ser compostas por óxido de alumínio (alumina – Al_2O_3), óxido de zircônio (zircônia – ZrO_2), carboneto de silício (SiC) e o nitreto de silício (Si_3N_4), entre outras⁵⁻⁷.

A Tabela 1 apresenta resumidamente as principais diferenças entre as cerâmicas avançadas e as tradicionais.

Tabela 1. Comparação entre algumas características das cerâmicas avançadas e das cerâmicas tradicionais. Adaptado da referência [6].

CARACTERÍSTICAS	AVANÇADAS	TRADICIONAL
Matérias-primas	Sintéticas	Naturais
Tamanho de partícula	< 10 µm	0,5 – 1000 µm
Conformação	Muito controlada	Convencional
Sinterização	Muito controlada, com pouca ou nenhuma fase vítrea	Pouco controlada, com considerável quantidade de fase vítrea
Resistência mecânica relativa	10 – 1000	1
Preço relativo	100 – 10000	1

As cerâmicas avançadas encontram aplicação em indústrias altamente tecnológicas, tais como a nuclear, a aeroespacial e a eletrônica, entre outras. Na indústria automobilística, por exemplo, materiais cerâmicos são empregados na produção de componentes e sensores e, na indústria mecânica, como ferramentas de corte⁶.

A Tabela 2 apresenta algumas aplicações das cerâmicas avançadas juntamente com as suas propriedades, matéria-prima e produtos⁸.

Tabela 2. Matéria-prima, aplicações, propriedades e produtos de cerâmicas avançadas. Adaptado da referência [8].

Matéria-prima	Aplicação	Propriedades	Produtos
Óxido de ferro Carbonato de bário e de estrôncio Titanato de bário	Cerâmicas elétricas e magnéticas	Magnetismo, dieletricidade, piezo-eletricidade, semi-condutividade	Capacitores; geradores de faísca; semicondutores; eletrólitos sólidos; ferritas; ímãs; varistores e termistores.
Alumina Zircônia	Cerâmicas químicas e eletroquímicas	Capacidade de adsorção; resistência à corrosão; catálise.	Suportes de catalisadores; sensores de gases; eletrólitos sólidos.
Alumina Vidro de sílica	Cerâmicas ópticas	Translucidez; fluorescência; condução de luz.	Lâmpada de descarga elétrica de vapor de sódio; memórias ópticas; cabos ópticos; diodo emissor de luz; polarizadores.
Alumina Zircônia	Cerâmicas térmicas	Condutividade térmica; isolamento térmico; refratariedade; absorção de calor; resistência ao choque térmico.	Radiadores de infravermelho; isolantes térmicos; refratários; eletrodos de zircônia - ítria para controle de oxigênio na fabricação do aço.
Zircônia	Cerâmica iônica	Condutividade iônica	Sensores de oxigênio, sondas lambda.
Alumina	Cerâmicas biológicas	Biocompatibilidade	Implantes para substituir dentes, ossos e juntas.
Zircônia Alumina Carboneto de boro	Cerâmicas nucleares	Resistência à corrosão, às altas temperaturas e à radiação; refratariedade.	Materiais para blindagem; revestimento de reatores.
Carboneto de boro Carboneto de silício Nitreto de silício Alumina Zircônia	Cerâmicas mecânicas e termomecânicas	Alta resistência mecânica e à abrasão; baixa expansão térmica e alta resistência ao choque térmico; capacidade de lubrificação; elevado ponto de fusão; elevada condutividade térmica.	Ferramentas de corte; esferas e cilindros para moagem; bicos de maçaricos; acendedores para caldeiras; pás de turbina para alta velocidade; anéis de vedação de bombas d'água; rotores.
Zircônia Alumina Nitreto de silício Carbonetos	Cermetos	Alta resistência à compressão, à deformação plástica e ao desgaste; alta dureza e grande estabilidade química.	Pontas de ferramentas de corte e furadeiras; pastilhas de freio.

2.3 – A Zircônia e suas Propriedades

O óxido de zircônio (zircônia – ZrO_2) é uma das matérias-primas utilizadas na produção de cerâmicas avançadas. Essa cerâmica tem sido intensamente estudada devido à singular combinação de suas propriedades, podendo desempenhar funções termo-mecânicas,

eletro-mecânicas, químico-biológicas, entre outras^{9,10}.

O zircônio é um elemento químico abundante na crosta terrestre e supera em quantidade outros elementos como o níquel, o chumbo e o zinco, por exemplo. A principal fonte de zircônio é a zirconita ($ZrSiO_4$), também conhecida como zircão, e contém 67,2% de ZrO_2 e 32,8% de SiO_4 . Suas maiores reservas estão localizadas na Austrália, África do Sul, China, Índia, Rússia e Estados Unidos da América^{11,12}.

O mineral badeleíta, descoberto em 1892, também é uma fonte de ZrO_2 , com 80-90% de ZrO_2 monoclinica, com TiO_2 , HfO_2 , SiO_2 e FeO_3 como maiores impurezas, e é encontrado em depósitos no Brasil e na África do Sul⁷. Em 2007, as reservas brasileiras representavam 7,4% do total mundial¹³.

A produção da zircônia pode ser dividida em quatro estágios: a) decomposição da zirconita; b) dissolução de espécies ricas em Zr; c) precipitação de espécies ricas em Zr; d) calcinação e formação de ZrO_2 . Os dois principais processos para a decomposição da zirconita são a decomposição térmica em SiO_2 e ZrO_2 e a decomposição química de compostos contendo Zr e Si. A técnica usada depende da pureza, tamanho de partícula, morfologia e área superficial requisitada no produto¹⁴.

A zircônia pura, à pressão ambiente, apresenta três estruturas cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica, que variam com a temperatura, e estão representadas na Figura 1. Em altas pressões ou após o resfriamento rápido até temperaturas próximas ou inferiores à do nitrogênio líquido, a zircônia assume uma estrutura ortorrômbica^{10,15}.

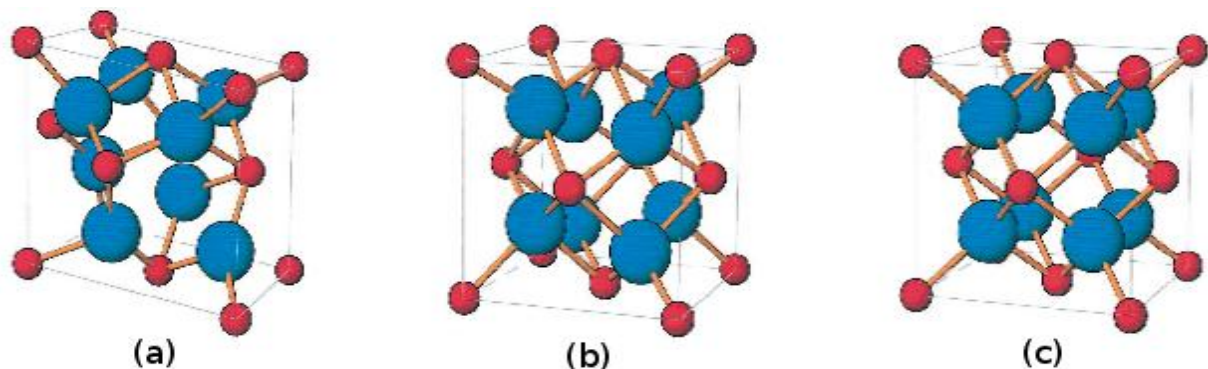


Figura 1. Estruturas cristalinas da zircônia (a) monoclinica, (b) tetragonal, (c) cúbica, (● oxigênio e ● zircônio). Adaptado da referência [15].

À pressão ambiente, a fase estável da zircônia apresenta simetria monoclinica até

temperaturas de aproximadamente 1170°C. Entre 1170°C e 2370°C a fase tetragonal é a fase estável. Acima de 2370°C, até a temperatura de fusão ($2680 \pm 15^\circ\text{C}$), a fase estável da zircônia é a fase cúbica. A transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica no resfriamento é martensítica^d e ocorre em torno de 1150°C. Essa transformação acarreta um aumento do volume em torno de 3 – 5%, o que inviabiliza o uso da zircônia pura como material estrutural^{9,15}.

O diagrama de fases, pressão *versus* temperatura, da zircônia é apresentado na Figura 2.

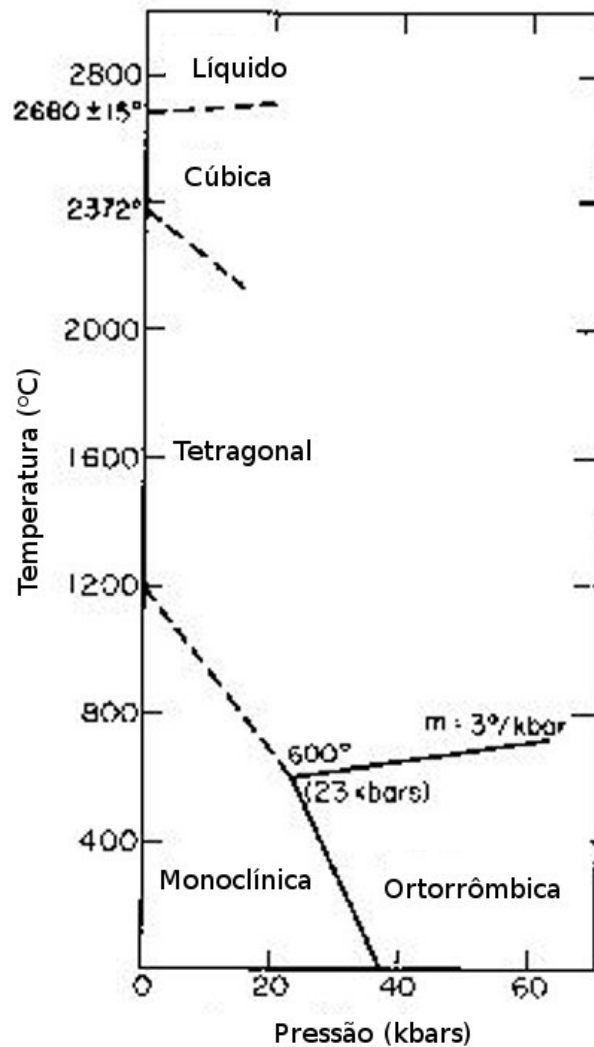


Figura 2. Diagrama de fase P – T da zircônia (ZrO_2). Adaptado da referência [16].

^d A transformação é atérmica, pois não ocorre em uma temperatura, mas em uma faixa de temperatura. Isso quer dizer que a quantidade de fase transformada varia de acordo com a temperatura, não como uma função do tempo^{17,18}.

Para evitar a expansão volumétrica que ocorre na mudança de fase tetragonal – monoclínica da ZrO_2 , na preparação do material são adicionados óxidos como magnésia (MgO), cálcia (CaO), ítria (Y_2O_3) e céria (CeO_2), entre outros, que reduzem a temperatura de transformação das fases e estabiliza as fases cúbica e tetragonal à temperatura ambiente. O tamanho de partícula, a composição e processamento do material, são fatores importantes que devem ser controlados, para se obter a estabilização das fases tetragonal e cúbica da ZrO_2 à temperatura ambiente. As fases presentes, sua quantidade, tamanho e distribuição de partículas têm grande influência nas propriedades do material^{7,10}.

Algumas propriedades físicas da zircônia são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de algumas propriedades físicas, à temperatura ambiente, da zircônia monoclínica (M), tetragonal (T) e parcialmente estabilizada (PSZ). Adaptado das referências [10,14,15, 19].

PROPRIEDADE	VALORES
Densidade (ρ)	5,86 g/cm ³ (T)
Tenacidade a fratura (K_{IC})	7 – 14 MPa.m ^{1/2} (PSZ)
Módulo de Young (E)	150 – 220 GPa (PSZ)
Dureza Vickers, 500g (Hv)	6,6 – 7,3 GPa (M)
Condutividade térmica (k)	1,9 – 3,4 W/m.K (PSZ)
Parâmetro de rede, a	5,156 Å (M) / 3,64 Å (T)
Parâmetro de rede, b	5,191 Å (M)
Parâmetro de rede, c	5,304 Å (M) / 5,27 Å (T)
Ângulo β	98,9° (M)

Dependendo da quantidade do aditivo e dos tratamentos térmicos efetuados, a zircônia pode ser^{2,7,9}:

- totalmente estabilizada (SZ), quando a estrutura cristalina é 100% cúbica, a temperatura ambiente. Um exemplo é a zircônia-cálcia, na forma tubular, utilizada na determinação de parâmetros termodinâmicos em células eletroquímicas;
- parcialmente estabilizada (PSZ), quando há uma proporção definida entre as fases cúbica e

tetragonal e/ou monoclnica, à temperatura ambiente. Essa cerâmica possui uma das melhores tenacidades à fratura dentre as cerâmicas avançadas, com a vantagem de poder ser sinterizada ao ar. Um exemplo é o seu uso como revestimento térmico, devido à baixa condutividade térmica, ou como eletrólito sólido (sensores de oxigênio e medidores de pH), devido à boa condutividade iônica;

- tetragonal policristalina (TPZ), quando há somente a fase tetragonal, à temperatura ambiente. Este tipo de cerâmica é preferencialmente utilizado para fins estruturais, como em ferramentas de corte e meios de moagem, devido à sua alta resistência mecânica. A zircônia tetragonal policristalina é obtida com a adição controlada de Y_2O_3 (Y-TZP) ou CeO_2 (Ce-TZP).

Na zircônia parcialmente estabilizada, as propriedades mecânicas como dureza, expansão térmica, módulo de Young, resistência mecânica e resistência a choques térmicos, dependem da concentração do aditivo¹⁰.

2.4 – Aplicações da Zircônia

A zircônia é um dos materiais cerâmicos mais utilizados devido à sua resistência mecânica ser semelhante ao aço, além da dureza, da resistência a intempéries e da corrosão química serem superiores aos metais. Lâminas de zircônia, como as da Figura 3, por exemplo, são muito mais afiadas e leves do que suas correspondentes de aço, sendo melhores para cortes de precisão²⁰.



Figura 3. Utensílios domésticos à base de zircônia, facas e descascadores de legumes [20].

A utilização da zircônia tem sido limitada pela diminuição da resistência e subsequente quebra quando sujeita a temperaturas entre 100 e 600°C na presença de água, num processo chamado de degradação hidrotermal. É possível inibir esse processo adicionando diminutas quantidades de alumina (óxido de alumínio) à zircônia, sem comprometer sua resistência²¹.

As Figuras 4 e 5 apresentam algumas peças comerciais produzidas a partir da zircônia¹⁵.



Figura 4. Pequenos componentes industriais produzidos com Y-TZP e Mg-PSZ. Da esquerda para a direita, temos faca de cozinha produzida com Y-TZP, tesoura de escritório estampada à quente também produzida com Y-TZP, válvulas esféricas para óleo, válvulas borboleta, rolo de cola, pequenas buchas de válvulas de vedação produzidas com Mg-PSZ, três válvulas mecânicas usadas na indústria de papel, produtos químicos e mineração, dois cilindros usados para o fechamentos de latas e um guia-fio utilizado no processamento de metais. Adaptado da referência [15].



Figura 5. Grandes componentes industriais produzidos com Mg-PSZ. Da esquerda para a direita temos, engaste de válvula, bucha da válvula de vedação, pistão homogeneizador usado na indústria alimentícia, válvulas esféricas e lâmina de corte. Adaptado da referência [15].

Outra aplicação industrial relevante da zircônia é em células combustíveis, que representam uma alternativa aos atuais motores de combustão interna. A zircônia totalmente estabilizada com ítria (YSZ) constitui um bom eletrólito, condutor de oxigênio acima de 1000°C²². A redução da temperatura de operação é necessária para que este dispositivo seja economicamente viável²¹.

A zircônia cúbica, produzida artificialmente, é muito conhecida por ser a mais perfeita imitação de diamante já obtida (Figura 6). Com a adição de determinados elementos que lhe conferem cor, a zircônia cúbica pode imitar outras gemas, como a ametista.



Figura 6. Gemas sintéticas de zircônia cúbica. Adaptado da referência [23].

A zircônia é um material refratário, largamente usado em sensores de gases, especialmente em altas temperaturas, como no processo de produção de aço. Também é muito usada como ignitor em fornos de indução e, com um filamento de platina associado, é usada como emissor de luz operando ao ar. Quando revestida com um filme condutor (ZrN, por exemplo) a zircônia encontra aplicações em contatos e interconexões de circuitos que operam em altas temperaturas²⁴.

2.5 – Zircônia Nanométrica

A nanociência e a nanotecnologia relacionam-se ao desenvolvimento de pesquisa e tecnologia em nível atômico e molecular com dimensões entre 1 e 100 nanômetros, visando criar e usar nanoestruturas e nanodispositivos com propriedades diferenciadas em função de sua escala²⁵.

Alguns benefícios da nanotecnologia são: controle das características desejáveis, otimização do uso de recursos, menor impacto ambiental, desenvolvimento de fármacos com

menores efeitos colaterais, aumento da capacidade de processamento de sistemas computacionais, dentre outros.

As áreas promissoras para o desenvolvimento da nanotecnologia são a medicina, engenharia de materiais, química, física, biologia, eletrônica, dentre outras. Dentre os materiais nanoestruturados têm-se as nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos e nanocompósitos. O diferencial destes materiais é potencializar as propriedades físicas e químicas dos produtos obtidos a partir dos mesmos²⁶.

Os nanomateriais são materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões físicas na escala de algumas dezenas de nanômetros^{27,28}. Partículas com diâmetro menor que 100 nm, são de grande interesse porque, como foi dito, podem apresentar propriedades substancialmente diferentes das apresentadas pelo mesmo material em escala macroscópica^{29,30}.

A temperatura e pressão ambiente a forma estável da zircônia é a monoclinica. Entretanto, na síntese de pós-finos por precipitação em solução aquosa (e outros métodos) muitas vezes é produzida a forma tetragonal³¹.

Várias explicações têm sido dadas para a ocorrência da zircônia tetragonal: diferença na energia de superfície dos polimorfismos, a influência de impurezas iônicas, deformações e defeitos na rede cristalina, similaridades estruturais entre o material precursor e a zircônia tetragonal³¹⁻³⁶.

Experimentos realizados por Wu e colaboradores³⁷ revelaram fortes evidências que a zircônia tetragonal nanocristalina é não apenas cineticamente metaestável, mas pode ser termodinamicamente mais estável que a zircônia monoclinica ao ar abaixo de 1200 °C, desde que o crescimento de grão seja limitado. Esta reversão na fase de estabilidade em nanoescala tem sido vista em outros óxidos, principalmente no Al₂O₃ e no TiO₂.

Pitcher e colaboradores³¹ relatam através de evidências calorimétricas a reversão da estabilidade de fase da zircônia nanocristalina. A diferença de entalpia entre uma amostra de zircônia monoclinica volumétrica e a nanocristalina está na energia de superfície, no polimorfismo e na presença de água^{38,39}.

A determinação da energia de superfície para materiais nanométricos é difícil devido ao aumento da razão área de superfície/volume (A/V) quando o raio da partícula diminui conforme o gráfico da Figura 7, considerando uma partícula esférica.

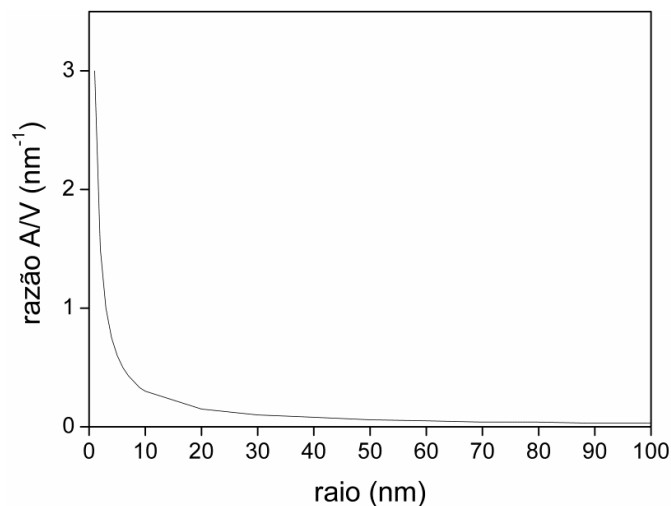


Figura 7. Razão área superficial/volume em função do raio de uma partícula esférica.

Na Figura 8 podemos ver um gráfico que resume os resultados de entalpia da zircônia nanocristalina. A linha em negrito mostra as fases com menor entalpia em função da área superficial da partícula. Podemos ver que para partículas com maior área superficial, as fases tetragonal e amorfa são as de menor entalpia.

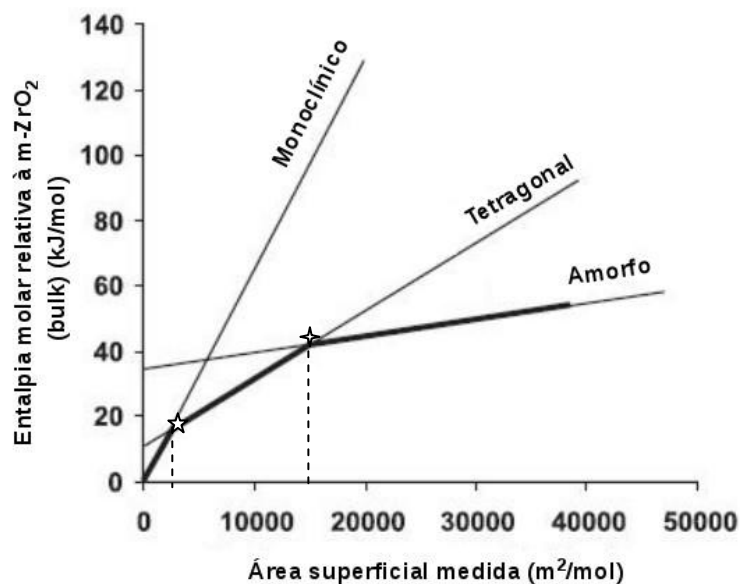


Figura 8. Entalpia molar relativa à $m\text{-ZrO}_2$ (*bulk*). A linha em negrito indica as fases energeticamente mais estáveis, o símbolo ☆ indica que neste ponto de transição o tamanho da partícula é de aproximadamente 30 nm, e o símbolo † indica que neste ponto o tamanho da partícula é de aproximadamente 3,5 nm. Adaptado da referência [31].

As Figuras 9 e 10, apresentam difratogramas encontrados na literatura, onde a síntese para a obtenção do óxido de zircônio difere da apresentada neste trabalho^{40,41}.

É importante observar a temperatura de cristalização. Como será visto mais adiante no processo descrito neste trabalho, a cristalização da fase t-ZrO₂ inicia em temperaturas muito superiores às observadas nas Figuras 9 e 10.

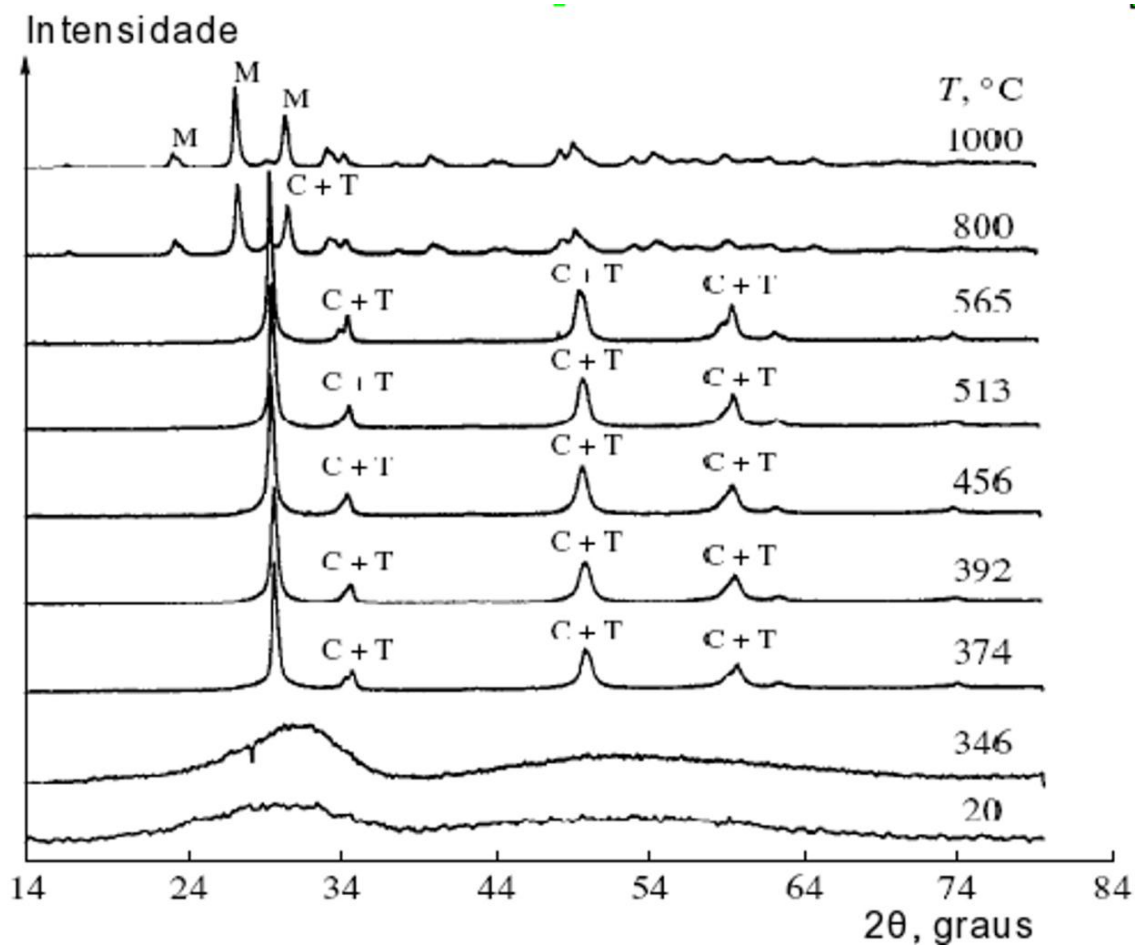


Figura 9. Difratomogramas do pó de ZrO(OH)₂, sintetizado a partir de ZrO(NO₃)₂, após tratamento térmico durante 3h. C é a fase cúbica da zircônia, T é a fase tetragonal e M a fase monoclínica. Adaptado da referência [40].

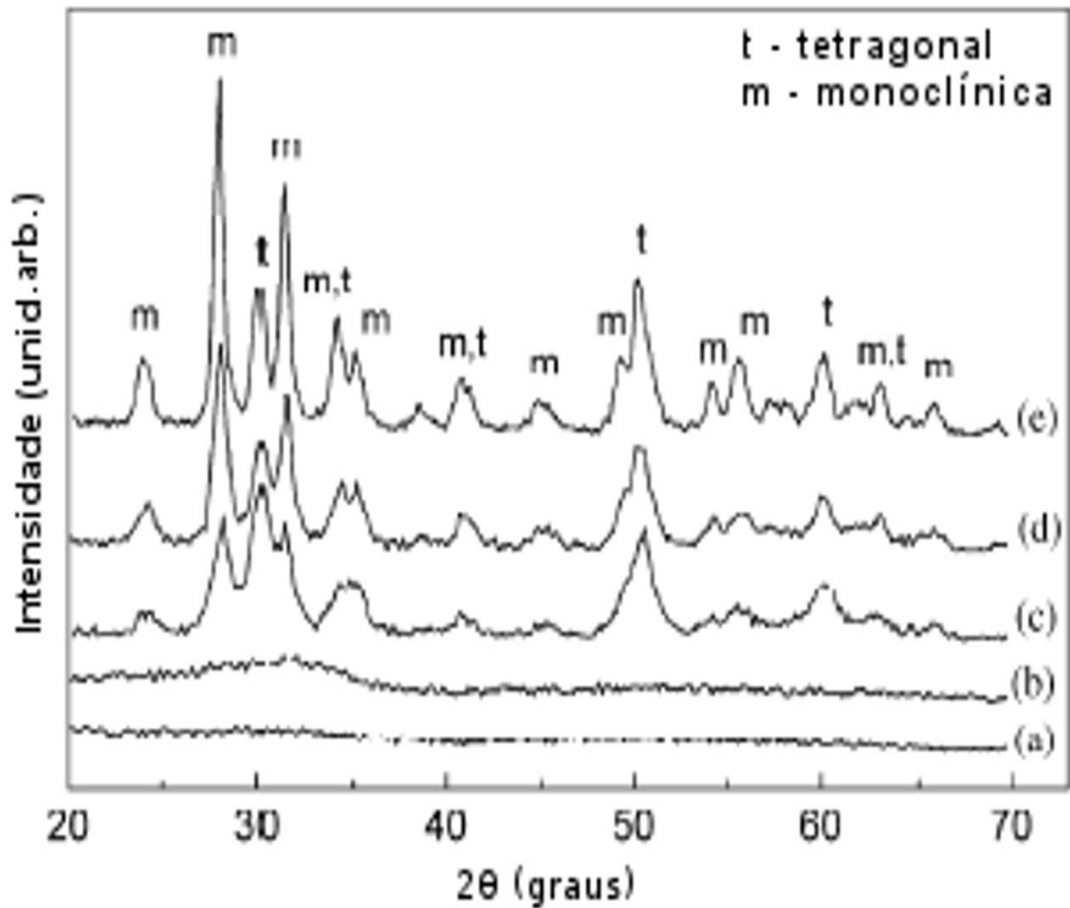


Figura 10. Difratograma da amostra de zircônia, sintetizada a partir do oxiclreto de zircônio após tratamento térmico por 2h. (a) 50°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C e (e) 600°C. Onde m é a fase monoclinica e t a fase tetragonal. Adaptado da referência [41].

Dell'Agli e seus colaboradores⁴², relatam que a fase presente no produto da síntese hidrotérmica, bem como o tamanho do cristalito, da zircônia gel a 110°C por 7 dias, depende da natureza e concentração do mineralizador, conforme Tabela 4.

Tabela 4. Fases presentes no produto da síntese hidrotérmica da zircônia gel a 110°C por 7 dias, como função da natureza e concentração do mineralizador. As letras A, M, T e C são zircônia amorfa, monoclínica, tetragonal e cúbica respectivamente. Os símbolos ***, ** e * representam alta, média e baixa concentração da fase. Os parênteses indicam a presença de traços da fase. Adaptado da referência [42].

Concentração	Mineralizador			
	LiOH	NaOH	KOH	(CH ₃) ₄ NOH
0,01M	A***	A***	A***	A***
0,05M	(A), M**, T**	A**, M*, (T)	A***, (M), (T)	A***
0,10M	M**, T**	M***, T*	M***, T*	(A), M***
0,50M	M**, T**	M*, T**	M**, T**	M**, T*
1,0 M	M*, C**	(A), C***	M*, T**	M*, T**[C**]
3,0M	(M), C***	C***	M*, C**	M**, T*[C*]

O controle da síntese de pós e das diversas etapas de processamento podem conduzir a cerâmicas com alta densidade e tamanho de grão nanométrico. O uso de pós nanocristalinos tem permitido o emprego de menores temperaturas de sinterização e a obtenção de microestruturas mais homogêneas^{2,3}.

2.5.1 Aplicações da Zircônia Nanométrica

A zircônia nanométrica tem sido estudada devido às suas propriedades elétricas e ópticas para aplicações em dispositivos ópticos transparentes, sensores de oxigênio, além de catalisadores e na fabricação de peças de cerâmicas avançadas¹.

A zircônia é usada em catalisadores heterogêneos como suporte e, também, como catalisador⁴³⁻⁴⁵. Devido à baixa concentração de sítios ácidos de Lewis, a zircônia é usada como catalisador, por exemplo, na isomerização de olefinas e epóxios, desidratação de álcoois, hidrogenação de olefinas e ácidos carboxílicos^{46,47}.

2.5.2 Síntese de Zircônia Nanométrica

As técnicas de síntese de materiais cerâmicos podem ser classificadas de acordo com o meio no qual ocorre uma reação entre os constituintes: fase líquida, fase sólida ou fase gasosa. Várias técnicas foram desenvolvidas para a síntese de nanopartículas como: *sputtering*, precipitação química, sol-gel, síntese hidrotérmica e *spray* pirólise. Como a maioria das técnicas envolve a nucleação de nanopartículas em vácuo, gás ou líquido, a separação das nanopartículas durante a síntese não é garantida; as partículas encontram-se muito próximas na fase de crescimento, resultando na formação de aglomerados, com pouco controle na distribuição do tamanho de partícula⁴⁸. A área de superfície específica da zircônia é afetada pelas condições de preparação e é altamente dependente dos precursores⁴³. Zircônia amorfa com área superficial de 200 – 300 m²g⁻¹ é obtida a partir de soluções de sais de zircônio e de hidrólise de alcóxidos de zircônio⁴⁷.

Neste trabalho descreveremos quatro técnicas de preparação da zircônia: síntese hidrotérmica, processo mecanoquímico, o método de precipitação/filtração e o método sol-gel.

2.5.2.1 – Síntese Hidrotérmica

A síntese hidrotérmica ocorre à baixa temperatura e oferece uma rota direta para a obtenção de óxidos em pó, evitando a etapa de calcinação necessária no processo sol-gel. Quando utilizada para síntese de pós cerâmicos, as técnicas hidrotermais frequentemente envolvem aquecimento de sais metálicos, óxidos e hidróxidos de uma solução ou suspensão em um líquido à temperatura e pressão elevadas de até 573 K e 100 MPa¹⁴, respectivamente.

O processo para a produção de ZrO₂ com tamanho de cristalito entre 20 e 22 nm, pelo processo da precipitação homogênea hidrotermal, é apresentado na Figura 11⁴⁹⁻⁵¹.

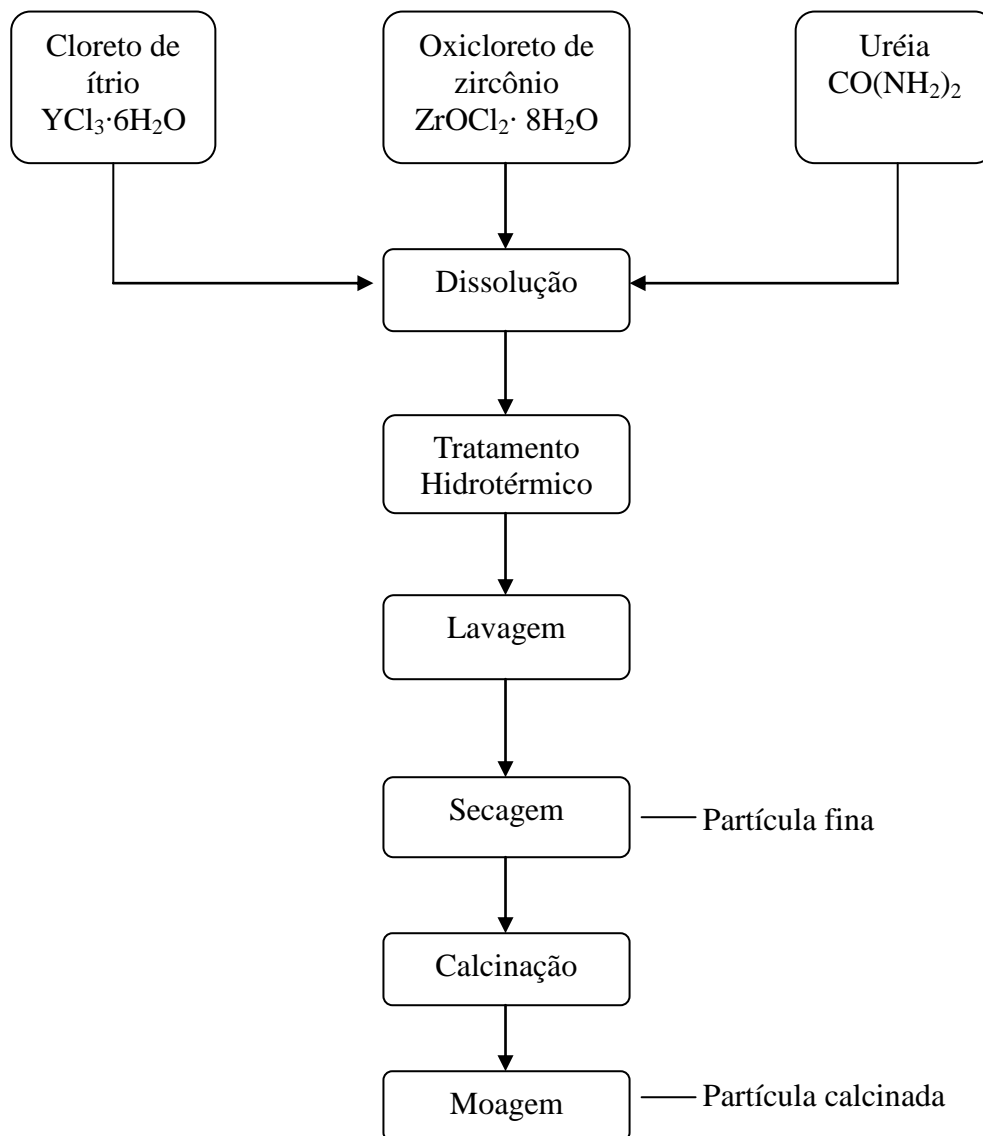


Figura 11. Fluxograma do processo de precipitação homogênea hidrotérmal para a ZrO_2 . Adaptado da referência [51].

2.5.2.2 – Síntese Mecanoquímica

A técnica de moagem energética ativa a síntese de estruturas nanocristalinas em pós moídos, devido ao processo de deformação e fratura das partículas que acompanha as repetidas colisões entre o pó e as bolas do moinho. Em pesquisas recentes, ficou demonstrado que reações de estado sólido induzidas mecanoquimicamente também podem ser usadas para a produção de nanopartículas⁴⁸.

O processo mecanoquímico é caracterizado pela repetição da aglomeração, deformação e fratura da mistura de reagentes. As reações químicas ocorrem nas interfaces dos grãos de tamanho nanométrico que são continuamente geradas durante a moagem⁵². Como consequência, as reações químicas, que normalmente requerem altas temperaturas, podem ocorrer devido à separação das fases reagentes pelas fases produtos em baixas temperaturas, em um moinho de bolas sem qualquer aquecimento externo⁵³. As reações podem ocorrer tanto em estado estacionário quanto na autopropagação comburentes⁴⁸. As reações que ocorrem com autopropagação comburentes conduzem a partículas de tamanho micrométrico devido às altas temperaturas envolvidas no processo, enquanto as reações que ocorrem no estado estacionário resultam em partículas com tamanho nanométrico⁴⁸.

Para que se consiga produzir partículas de tamanho pequeno é necessário evitar a combustão durante a moagem, reduzir a fração de volume das partículas e controlar as condições de moagem, tais como tamanho do moinho e o tempo de moagem. As nanopartículas de ZrO_2 obtidas por este processo têm tamanho em torno de 4 nm, baixa aglomeração, pequena variação de tamanho e uniformidade na estrutura e morfologia do cristal⁴⁸.

2.5.2.3 – Síntese Precipitação/Filtração

O método precipitação/filtração é o mais utilizado tanto em escala laboratorial quanto industrial. Pode ser chamado de co-precipitação ou precipitação simultânea de sais quando a produção envolve dois ou mais componentes. Consiste basicamente na precipitação dos cátions desejáveis na forma de um composto insolúvel, sua filtração, secagem e decomposição térmica⁵⁴.

O fluxograma da Figura 12 mostra como a zircônia pura (ou dopada) é preparada por esta técnica de síntese em escala industrial.

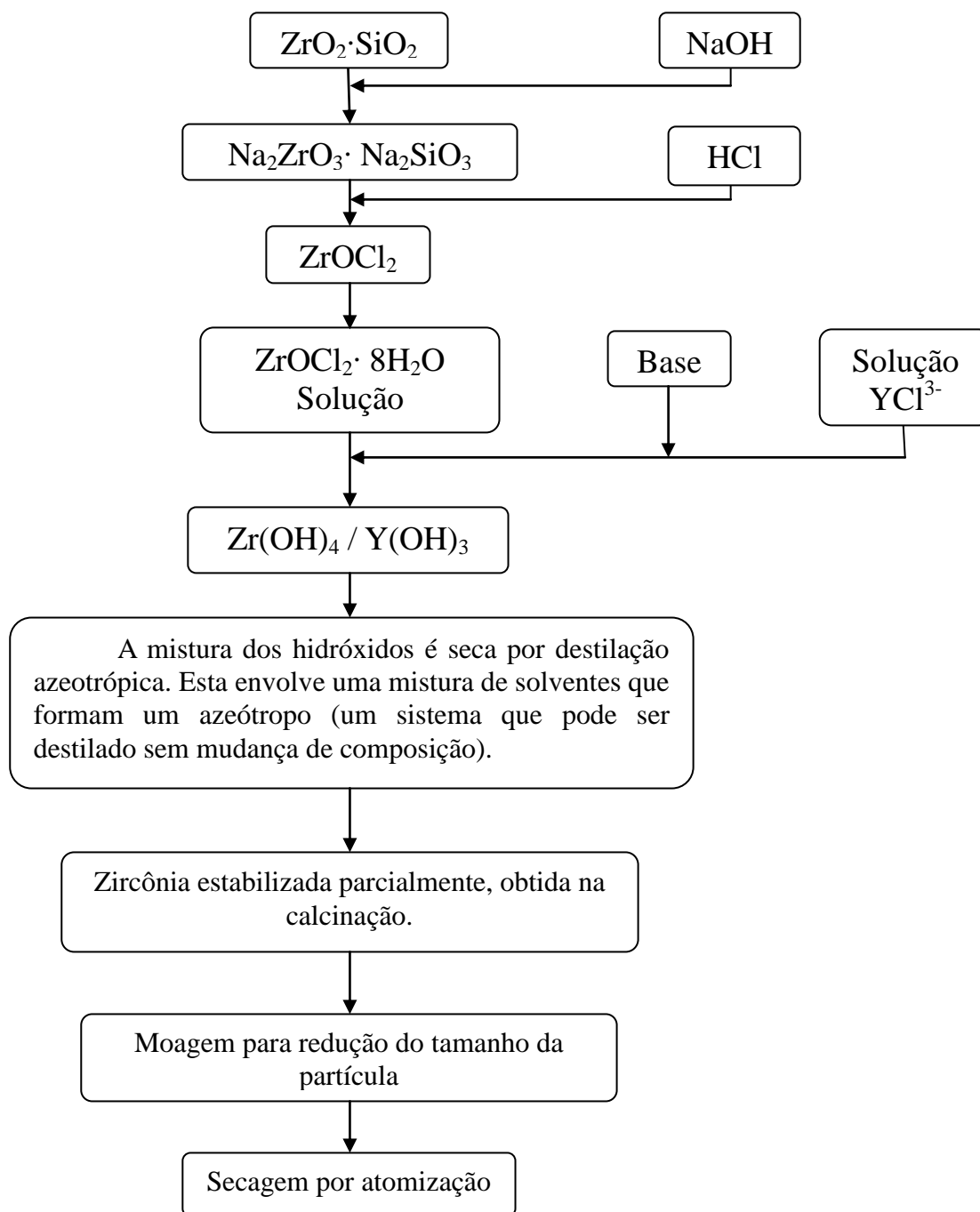


Figura 12. Fluxograma do processo de produção industrial (TOSOH, Japão) de pós de zircônia parcialmente estabilizada pelo processo de co-precipitação [2, 55].

O método deve ser adaptado de acordo com a natureza do cátion estabilizante. São muitas as variáveis do método, como concentração de soluções de partida e agente precipitante, forma de precipitação dos sais, pH, temperatura e velocidade de precipitação, tempo de digestão, forma de lavagem dos precipitados, entre outros. Uma das etapas mais

importantes é a lavagem do precipitado, pois esta determina o crescimento indesejável de cristais e a formação de pós aglomerados^{2,54}. Isso porque pós ultrafinos permitem a sinterização da cerâmica mais rapidamente e/ou em temperaturas inferiores que os pós contendo aglomerados densos, porque há maior relação superfície/volume e as distâncias de transporte de massa são menores. Uma das formas para evitar a formação desses aglomerados é a lavagem do precipitado com solventes orgânicos, a liofilização, a atomização e a destilação azeotrópica⁵⁴.

2.5.2.4 – Síntese pelo método Sol-Gel

Os processos de natureza físico-química que levam à formação de sólidos amorfos a partir de soluções de moléculas precursoras, passando pelos estados de sol e gel, são chamados de sol-gel. “Sol” é uma suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido e “gel” é uma rede sólida rígida, porosa e interconectada que inclui uma fase líquida contínua. O processo típico envolve reações de hidrólise e condensação de um precursor alcóxido metálico para formar um sol, seguido de gelificação, através de reações de policondensação, das estruturas químicas previamente formadas. O gel obtido é submetido à secagem e pode ainda ser densificado a altas temperaturas para formar um vidro não-poroso⁵⁶(Figuras 13 e 14).

As condições de reação são suaves e a síntese é realizada a baixas temperaturas, evitando-se a decomposição térmica dos materiais e permitindo grande pureza estequiométrica. A técnica sol-gel é muito versátil porque permite manipular de forma simples a textura, a estrutura, a configuração e até as características químicas das matrizes obtidas^{56,57}.

Os materiais obtidos pelo método sol-gel por via orgânica (uso de alcóxidos metálicos) são sintetizados por hidrólise e condensação dos precursores monoméricos tetrafuncionais de baixo peso molecular, os alcóxidos metálicos, utilizando um ácido mineral ou uma base como catalisador. Como a água e os alcoxisilanos são imiscíveis, é adicionado um solvente comum (geralmente um álcool) que funciona como agente homogeneizador^{56,58}.

O processo sol-gel permite o controle rigoroso da homogeneidade e das características estruturais dos materiais, desde que as condições de reação sejam bem escolhidas. Fatores como o tipo de precursor, o pH, a natureza e concentração dos catalisadores, o tipo de co-solvente, a temperatura, o método e o tempo de secagem, a presença de dopantes, e até o

material do recipiente onde é realizada a reação, influenciam de forma determinante nas características do material como porosidade, a área de superfície, espessura e as propriedades mecânicas⁵⁸⁻⁶⁰.

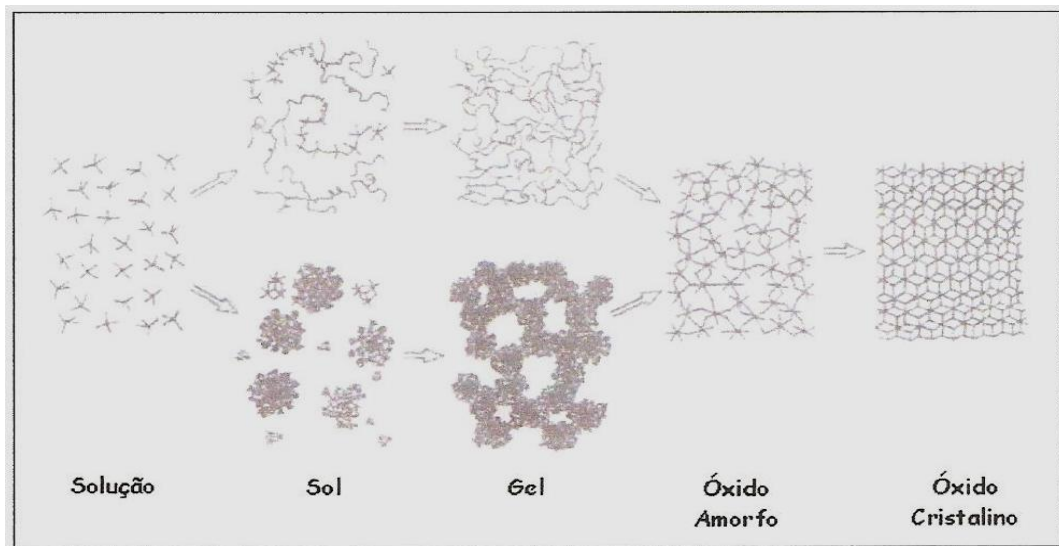


Figura 13. Possibilidades de formação de estruturas pelo método sol-gel, dos precursores até o óxido cristalino. Adaptado da referência[61].

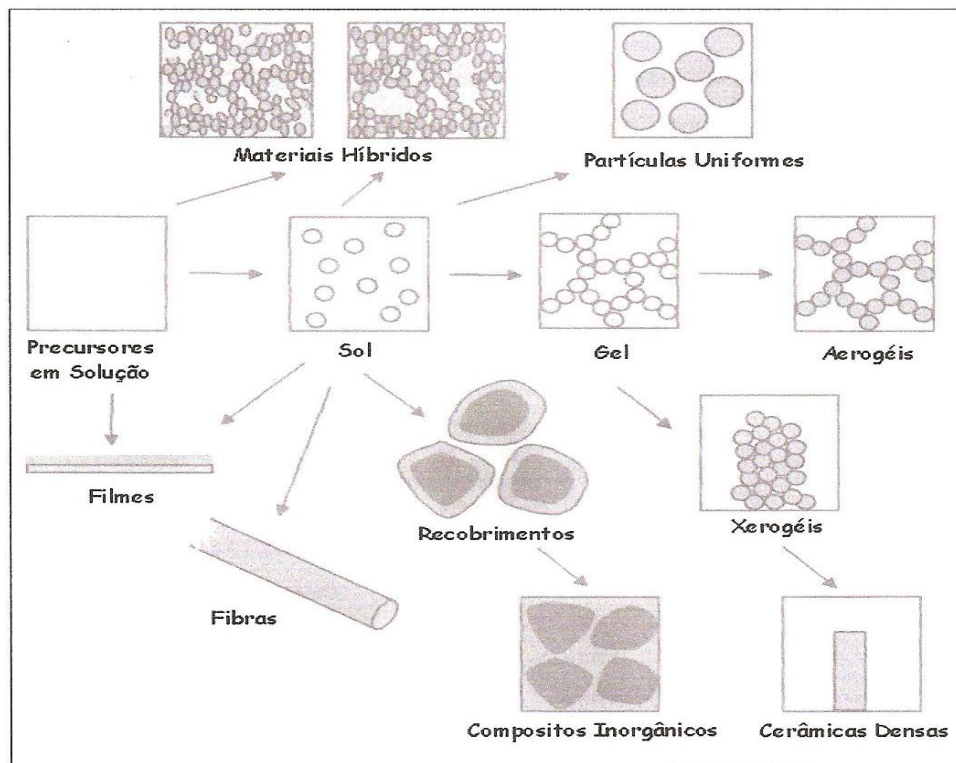


Figura 14. Possíveis aplicações para a síntese sol-gel. Adaptado da referência [61].

2.6 – Tungstato de Zircônio

O tungstato de zircônio (ZrW_2O_8) é um material cerâmico que exibe expansão térmica negativa isotrópica, sobre um amplo intervalo de temperatura, o que o coloca em um lugar de destaque na literatura.

Em 1959, durante uma tentativa de estabilizar a estrutura cristalina da zircônia (ZrO_2) adicionando (W^{6+}), na forma de WO_3 , em altas temperaturas, Graham e seus colaboradores sintetizaram pela primeira vez este material⁶². Em 1967, Chang e seus colaboradores também realizaram estudos sobre o sistema $ZrO_2 - WO_2 - WO_3$ ^{62,63}.

A síntese realizada por Graham, é baseada na mistura de dois óxidos micrométricos, o óxido de zircônio (ZrO_2) e o óxido de tungstênio (WO_3). Esta mistura é selada em um tubo, devido à alta volatilidade do WO_3 ^{62,64} e aquecida até aproximadamente 1200°C por algumas horas. Após o aquecimento, o tubo com a mistura é rapidamente resfriado em água ou ao ar, o que estabiliza a fase cúbica do tungstato de zircônio e impede que ocorra a decomposição nos óxidos formadores. Novas rotas de síntese vêm sendo estudadas nos últimos anos^{62,65}. Todas estas rotas dão origem à fase cúbica do tungstato de zircônio ($\alpha - ZrW_2O_8$).

Em 1968, Martinek e Hummel^{62,66} demonstraram que o ZrW_2O_8 apresenta expansão térmica negativa. Em 1996, Mary e colaboradores descobriram que a fase α do tungstato de zircônio possui expansão térmica negativa e isotrópica, sobre um amplo intervalo de temperatura de - 272,7 °C a 777 °C (0,3 a 1050 K)^{62,67}. O tungstato de zircônio é estável termodinamicamente entre 1107 °C a 1257 °C e, uma vez formado, apresenta uma barreira de ativação para decomposição que só se inicia acima de 777 °C^{62,68,69}. O tungstato de zircônio apresenta fases diferentes dependendo da pressão e da temperatura, conforme apresentado na Figura 15.

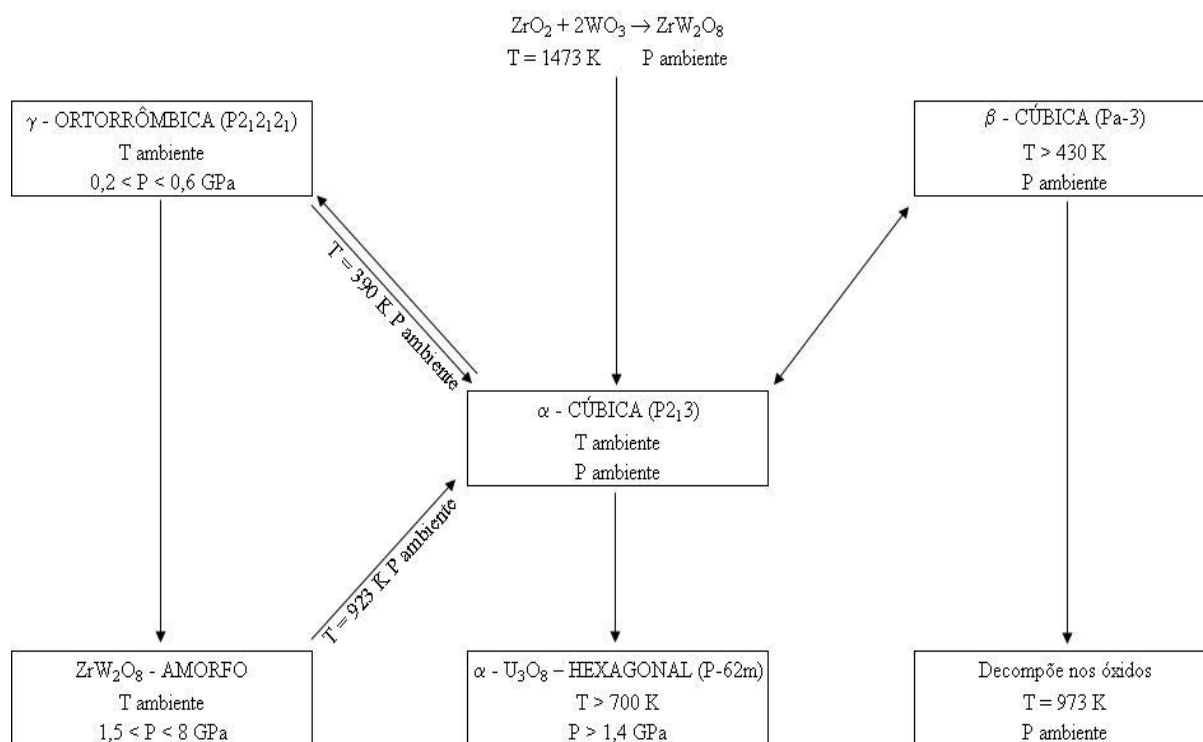


Figura 15. Transições de fase do ZrW_2O_8 . Os quadros apresentam as fases, o grupo de simetria e as condições onde a fase é observada/produzida. [69]

2.6.1 – Aplicações do ZrW_2O_8

O interesse tecnológico por materiais que apresentam expansão térmica negativa, como o ZrW_2O_8 , se deve à sua aplicabilidade em compósitos com coeficiente de expansão térmica sintonizável^{70,71}. As características mais importantes para os materiais com expansão térmica negativa serem amplamente utilizados são^{62,71}: 1) expansão térmica linear e isotrópica em uma ampla faixa de temperatura, incluindo a temperatura ambiente, 2) grande faixa de estabilidade (transições de fase em aplicações que envolvem temperatura e pressão indesejáveis), 3) inércia química (com os outros materiais que fazem parte do compósito), 4) a possibilidade de produção em grande escala. Sabe-se que o uso de compósitos contendo um material com expansão térmica positiva (por exemplo: Al_2O_3 e SiO_2) e um material com expansão térmica negativa, como o ZrW_2O_8 pode impedir uma expansão indesejada em fibras ópticas, compensando mudanças dimensionais⁷².

O ZrW_2O_8 também pode ser utilizado em cabeçotes de gravação de disco rígido de microcomputadores com a finalidade de reduzir a protrusão térmica que ocorre nos pólos deste, quando em gravação magnética, oriunda de sua variação térmica^{62,70,71}.

O uso de materiais com expansão térmica negativa facilita o controle da expansão térmica. Em princípio, o coeficiente de expansão térmica total de um compósito pode ser sintonizado em valores específicos dependendo da necessidade^{62,71}. O ZrW_2O_8 vem sendo utilizado como componente em compósitos com coeficiente de expansão térmica sintonizável ou nulo, obtidos combinando-o com outras substâncias (Cu e ZrO_2), por exemplo. Nestes casos o coeficiente de expansão térmica do produto final depende da composição da mistura de fases. Compósitos Cu/ ZrW_2O_8 podem ter ao mesmo tempo alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica⁷²⁻⁷⁴.

A estrutura aberta do ZrW_2O_8 possui elevada flexibilidade devido à presença dos oxigênios terminais, isto é, dos oxigênios ligados apenas ao tungstênio. Os poliedros que compõem o material são essencialmente rígidos e podem sofrer rotações sem distorções, nem interferência nos outros poliedros (Figura 16).

Quando este material é submetido à altas pressões ele amorfiza (conforme Fluxograma da Figura 15)^{62,69}. De fato, fases que não possuem ordem de longo alcance, isto é, amorfas, podem ser produzidas durante a compressão de materiais.

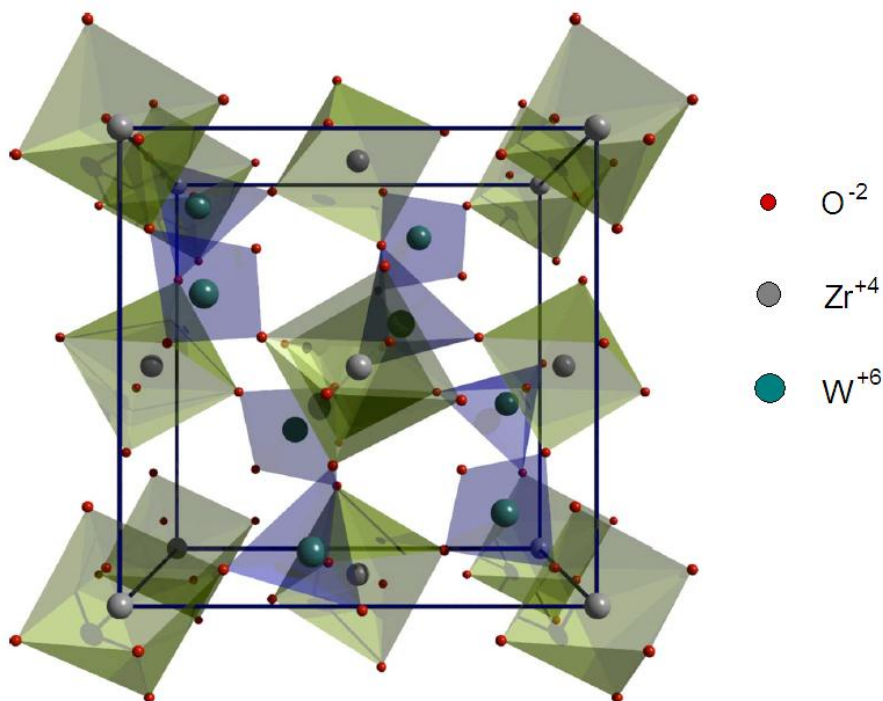


Figura 16. Estrutura cúbica do α - ZrW_2O_8 . [69]

No caso do tungstato de zircônio submetido à amorfização induzida por pressão, resultados de XPS^e demonstram que não há mais o oxigênio terminal na fase amorfa⁷⁵.

Para a fase amorfa a recristalização ocorre em uma temperatura de aproximadamente 600°C, próximo da temperatura de decomposição do ZrW_2O_8 , a fase obtida após a recristalização é a cúbica^{4,76}.

Este material, quando submetido à uma lixiviação à quente, dá origem a uma zircônia aparentemente amorfa. No que segue, serão descritos os estudos realizados com este lixiviado.

^e Da sigla em inglês para *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*.

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos a preparação e os tratamentos térmicos a que foram submetidas as amostras de ZrO_2 hidratada, objeto de estudo neste trabalho. Serão descritos também, de maneira sucinta, as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química elementar semiquantitativa por dispersão de energia (EDS), termogravimetria (TGA), difração de raios X (DRX), microscopia óptica (MO) e espectrometria por refletividade difusa no infravermelho por transformada de Fourier (DRIFTS) usadas para caracterizar o material produzido a partir do tungstato de zircônio.

3.1 – Preparação da amostra

Um precipitado branco foi obtido pela lixiviação do pó de tungstato de zircônio, α - ZrW_2O_8 (com tamanho micrométrico, produzido pela empresa Wah Chang - Albany, Oregon, EUA), em uma solução de NaOH 1M em ebulição, por 5h, com agitação mecânica. O precipitado foi lavado com água destilada e centrifugado várias vezes e, após, seco em estufa a 120°C por 12h⁴.

3.2 – Tratamento Térmico

Uma mesma amostra do precipitado branco, obtido a partir da lixiviação com NaOH 1M, foi submetida a um tratamento térmico sucessivo nas temperaturas de 500°C, 550°C, 600°C, 700°C, 800°C, 850°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C e 1300°C por 24h cada. Esse tratamento foi feito em um forno tubular (Sanchis) em barquinhas de zircônia (ZrO_2) parcialmente estabilizada com ítria (Y_2O_3). Até 900°C o forno foi programado para aquecer até a temperatura desejada em 40 min e, a partir de 900°C, o tempo de aquecimento do forno até a temperatura desejada foi de 60 min.

3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura e análise química elementar semiquantitativa por dispersão de energia (EDS) foram realizadas em um microscópio SSX-550 (Shimadzu, Japão) disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais I (LCMATI) da UCS. As áreas dos picos foram utilizadas na análise química elementar semiquantitativa, em que os efeitos da matriz foram corrigidos utilizando o método ZAF⁷⁷. As amostras submetidas às análises de EDS foram recobertas com uma película de ouro e as amostras submetidas às análises de microscopia eletrônica de varredura foram recobertas com uma película de carbono.

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de alto vácuo. Dessa incidência resulta a absorção ou a emissão de elétrons secundários, retro-espalhados ou *Auger*, assim como raios X característicos. A contagem dos elétrons secundários (SE – *secondary electrons*) e retro-espalhados (BSE – *backscattering electrons*) é apresentada em tons de cinza na imagem de microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas pelos elétrons secundários mostram os detalhes da superfície do material, enquanto que as imagens obtidas pelos elétrons retro-espalhados fornecem as diferenças composicionais da superfície. Nas imagens obtidas pelos elétrons secundários, as regiões representadas em tom de cinza claro podem representar as faces do material orientadas para o detector, assim como os defeitos do material. Os tons mais claros de cinza, nas imagens obtidas por elétrons retro-espalhados correspondem às porções constituídas por elementos com número atômico (*Z*) médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros. O volume da região analisada depende do número atômico (*Z*) médio da zona de interação do material com o feixe de elétrons⁷⁷.

A resolução das imagens obtidas por elétrons secundários corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente, que pode variar de acordo com as especificações do equipamento. Outro fator importante para obter imagens com boa resolução é as condições de calibração do equipamento, tais como a corrente do feixe e as condições de vácuo.

Os materiais não condutores de corrente elétrica, ou de baixa condução, devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na deposição, sob vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (por exemplo, ouro ou carbono) sobre a superfície do material, possibilitando a condução de corrente elétrica.

Ao microscópio eletrônico de varredura pode ser acoplado o sistema EDS, o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as condições de análise utilizadas⁷⁸.

Na análise quantitativa, a primeira aproximação entre a intensidade e a concentração é linear. Assim, basta determinar a relação entre a intensidade da radiação característica medida da amostra e a intensidade da radiação do padrão. Essa relação deve ser igual a razão entre a concentração do elemento na amostra e no padrão (k). Devido à linearidade da relação entre intensidade e concentração, na equação 1, temos:

$$k = \frac{C_i}{C_p} = \frac{I_i}{I_p} \quad (1)$$

onde os termos C_i e C_p são respectivamente a concentração em massa do elemento na amostra desconhecida e na amostra padrão. A razão entre as medidas da intensidade da amostra (I_i) e do padrão (I_p) é a medida experimental básica em que se fundamenta toda a análise quantitativa.

Esta correlação é aproximada e é necessário corrigi-la considerando os efeitos da matriz. Nestas análises, a medida das intensidades da amostra e do padrão precisam ser corrigidas devido à interferência dos elétrons retro-espalhados, densidade, perda de energia, bem como a absorção da radiação pelo sólido, de maneira a chegar numa relação entre as intensidades geradas e as concentrações dos elementos. Esses efeitos são conhecidos como efeitos da matriz e os mais importantes a serem considerados na correção dos dados são o número atômico (Z), o efeito da absorção (A) e o efeito da fluorescência (F).

Para a análise elementar semiquantitativa da amostra foi usado o método ZAF para a correção da matriz. O método ZAF se baseia em dados experimentais, tais como o coeficiente de retro-espalhamento e a distribuição de energia, e as descrições teóricas como a expressão de perda de energia de Bethe para calcular o fator de correção do número atômico Z . Os fatores de absorção de radiação, A , e o de fluorescência, F , são calculados com base nas curvas $\phi(\rho z)$ determinadas experimentalmente⁷⁷.

Usando esses efeitos da matriz, a forma mais comum da correção da equação (1) é

$$\frac{C_i}{C_p} = [ZAF]_i \frac{I_i}{I_p} = [ZAF]_i k_i \quad (2)$$

onde, $[ZAF]_i$ corresponde aos fatores de correção da matriz para o elemento em consideração.

3.4 – Espectroscopia por Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

Neste trabalho foram feitas análises por DRIFTS do pó precipitado branco, como sintetizado e após tratamento térmico a 1300°C por 24h. O *background* usado foi o KBr e foram feitas 32 varreduras. Os espectros foram obtidos em um equipamento Spectrum 400 (Perkin-Elmer, UK) do Laboratório de Caracterização de Materiais 2 (LCMAT 2) da UCS.

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia do átomos ou moléculas. As transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo⁷⁹.

As condições para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). O espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem um componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais.

A espectroscopia por reflectância difusa é principalmente utilizada com amostras sólidas pulverizadas. A refletividade é observada quando uma luz incide em uma matriz descontínua, penetra na amostra (amostras do tipo pó, sólido, placa ou filme) e reflete trazendo informações espectrais. O caminho percorrido pela luz no interior da matriz pode ser aleatório. Desta forma, a luz refletida pode ser atenuada por absorção e o espectro resultante é similar ao obtido pela técnica no infravermelho por transmissão.

3.5 – Termogravimetria (TGA)

As medidas de termogravimetria (TGA) foram realizadas utilizando uma termobalança, TGA-50 (Shimadzu, Japão). A taxa de aquecimento foi de 20°C/min e todas as análises foram realizadas sob um fluxo de 50 ml/min de nitrogênio de alta pureza. As análises foram realizadas no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

A termogravimetria (TGA) é uma técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é medida em função da temperatura e/ou do tempo de tratamento térmico⁸⁰. Neste trabalho, usamos TGA para medir a perda de massa (água) da amostra.

3.6 – Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X das amostras tratadas termicamente foram realizadas em condições ambiente, em um difratômetro XRD – 6000 (Shimadzu – Japão) no Laboratório de Caracterização de Materiais 1(LCMAT1) da UCS. Os difratogramas foram obtidos usando radiação Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm), no intervalo de 5° até 120° (2 θ), com um passo de varredura de 0,05°, um tempo de aquisição de 2 segundos/passos e rotação do porta-amostra de 10 rpm. A amostra foi colocada em um porta-amostra de alumínio.

O difratômetro foi equipado com fendas Soller nos feixes incidente e difratado, fenda de divergência de 1°, fenda de 0,15 mm e monocromador de grafite no feixe difratado.

As posições e intensidades dos picos de Bragg foram determinadas pelo ajuste de um perfil de pico pseudo-Voigt para os picos de Bragg, utilizando o *software* Winplotr 2006 (versão 0.5 abril – 2008)⁸¹, tendo em conta as contribuições CuK $\alpha_{1,2}$. O diâmetro do domínio coerente foi estimado a partir da largura integral dos picos de Bragg de acordo com o Método da Largura Integral, descrito na Ref. 82 (em anexo). A contribuição instrumental para largura a meia altura foi estimada pela análise do difratograma de uma amostra de silício de alta pureza (Shimadzu, Japão).

A técnica de difração de raios X é a mais indicada para a determinação das fases

cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isso é possível porque nos sólidos cristalinos os átomos se ordenam em planos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X⁸³.

O fenômeno de difração ocorre quando os raios X interagem com sólidos cristalinos, ou seja, os raios X são espalhados de forma coerente pelos elétrons dos átomos presentes. Os máximos no padrão de difração de raios X ocorrem quando se cumpre a lei de Bragg (equação 3), que relaciona o ângulo de difração e a distância interplanar (característica para cada fase cristalina), quando um feixe de radiação de comprimento de onda λ incide sobre o cristal,

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3)$$

onde n é um número inteiro correspondente à ordem de difração, d a distância interplanar, 2θ é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda do raio X incidente⁸³.

Os valores de d dependem da estrutura do cristal, e, conseqüentemente, o padrão de difração será característico do cristal que o produziu.

A curva de intensidade em função do ângulo de espalhamento (2θ) para um sólido cristalino apresenta picos nos ângulos onde se cumpre a Lei de Bragg. Líquidos e sólidos amorfos, devido às suas estruturas sem ordem de longo alcance, possuem padrões de difração com picos muito largos. Nos gases monoatômicos, que também não possuem uma estrutura de longo alcance, os átomos são arranjados aleatoriamente e suas posições relativas mudam constantemente, as curvas de difração não apresentam picos de máximos, apenas um decaimento regular na intensidade com o aumento do ângulo, como mostrado na Figura 17.

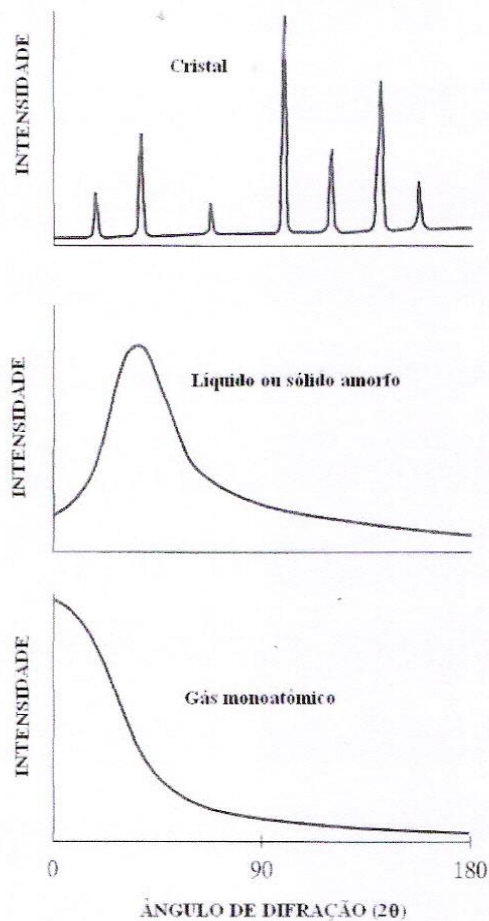


Figura 17. Comparativo dos padrões de difração de sólidos cristalinos, sólidos amorfos ou líquidos e gases monoatômicos. Adaptado da referência [83].

A técnica usual de difração emprega uma amostra pulverizada ou policristalina que consiste em muitas partículas finas e aleatoriamente orientadas. Em amostras de pó cada partícula (ou grão) é constituído por um ou vários cristalitos, e a existência de um grande número destes, com orientações aleatórias, garante que algumas partículas estejam orientadas de forma apropriada, de modo que todos os possíveis conjuntos de planos cristalográficos estejam orientados adequadamente para difração⁸³.

3.7 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Neste trabalho a microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usada para

determinar a natureza e o tamanho das partículas do precipitado branco obtido na lixiviação do tungstato de zircônio. Portanto, foram obtidas imagens de campo claro e, também, padrões de difração de elétrons.

O equipamento utilizado para as análises foi um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL JEM – 2010, operando a 200 kV e equipado com um sistema de espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDS), no CME – Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. As amostras foram preparadas pela dispersão do pó em isopropanol e uma pequena quantidade do material disperso foi colocado em um *grid* de carbono.

O microscópio eletrônico de transmissão é constituído basicamente por uma fonte de elétrons que são acelerados ao longo de uma coluna composta de lentes eletromagnéticas e aberturas que definem o caminho, intensidade e colimação do feixe eletrônico antes e após atravessar a amostra, até atingir o filme fotográfico, câmera CCD ou tela de observação. Conforme a configuração de lentes utilizada, obtém-se uma imagem da amostra no espaço direto (modo imagem) ou no espaço recíproco (modo difração).

As informações que são obtidas na microscopia eletrônica de transmissão são resultantes do tipo de interação sofrida pelo feixe de elétrons ao atravessar a matéria. A Figura 18 mostra, esquematicamente, os processos de espalhamento que ocorrem quando o feixe de elétrons incide sobre uma amostra fina.

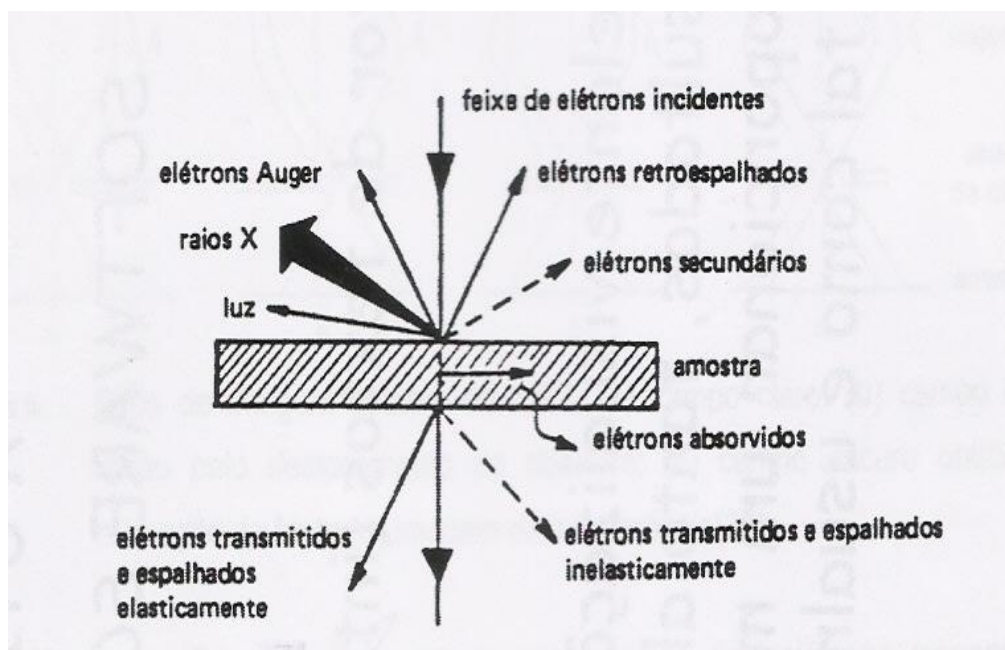


Figura 18. Processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra[84,85].

Considerando os elétrons como partículas, seu espalhamento é considerado elástico se não houver perda de energia ao interagirem com os átomos da amostra, e inelásticos caso ocorram perdas de energia. Nesta técnica, praticamente só se consideram os elétrons espalhados elasticamente, pois o feixe incidente tem alta energia e a amostra é muito fina^{86,87}.

A intensidade com que cada espalhamento ocorrerá dependerá do tipo de amostra: composição, espessura, cristalinidade e orientação cristalográfica⁸⁸.

Para uma amostra cristalina as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão são imagens de campo claro (quando apenas os elétrons transmitidos passam na abertura da objetiva) ou imagens de campo escuro (quando a imagem é formada apenas pelos elétrons difratados, pelo deslocamento da abertura da objetiva ou pela inclinação adequada do feixe incidente)⁸⁷.

Os espalhamentos elásticos também produzem os padrões de difração dos quais se obtêm informações sobre a estrutura cristalina do material. Todo *spot* (pontos) de difração em MET representa um ponto do espaço recíproco que corresponde a um plano (h k l) no espaço real. O diagrama de difração corresponde, aproximadamente, a uma seção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente. Um ponto (h k l) da rede recíproca é obtido traçando-se pela origem do espaço real uma perpendicular ao plano (h k l). O módulo de (h k l) é o inverso do espaçamento *d* entre os planos (h k l) do espaço real⁸⁵.

A Figura 19 mostra exemplos de padrões de difração que podem ser obtidos para diferentes materiais.

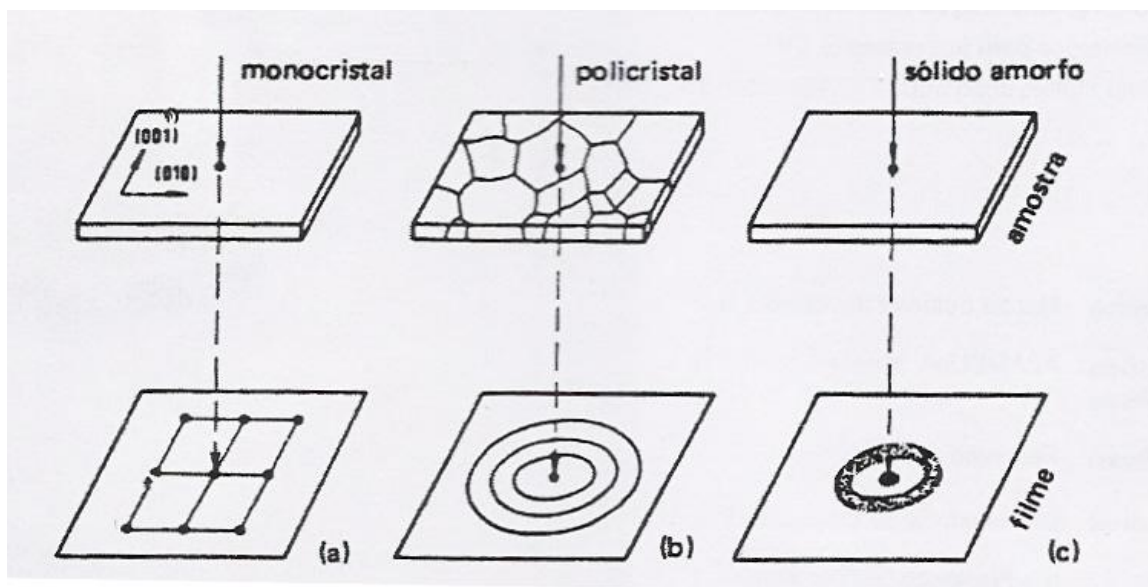


Figura 19. Tipos característicos de figuras de difração: (a) região monocristalina, (b) região policristalina, (c) região amorfa [84,85].

3.8 – Microscopia Óptica (MO)

A propriedade dos raios luminosos de se desviarem ao passar de um meio a outro, com diferentes índices de refração, é utilizada na microscopia óptica. O microscópio óptico convencional tem um poder de resolução de ampliação de cerca de 10^3 vezes, permitindo ver com nitidez objetos de até $1\ \mu\text{m}$.

Para a análise do pó precipitado branco, como sintetizado foi utilizado um microscópio Axioscope.A1(Zeiss, Alemanha) do Laboratório de Caracterização de Materiais 1 da UCS.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Análise química elementar semiquantitativa

As análises químicas elementares (semiquantitativas) por EDS, obtidas no MEV (Figura 20 e Tabela 5) revelaram que o W (tungstênio) oriundo do tungstato de zircônio, desaparece quase que completamente do pó lixiviado, sugerindo que a lixiviação do $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ é um processo seletivo no qual parte da estrutura é lixiviada. A lixiviação do tungstato de zircônio é acompanhada por uma perda de massa de 85% e, de acordo com a análise química semiquantitativa (EDS), o teor de tungstênio foi reduzido de 24% em mol no tungstato de zircônio para menos de 0,6% em mol no precipitado branco, conforme Tabela 5.

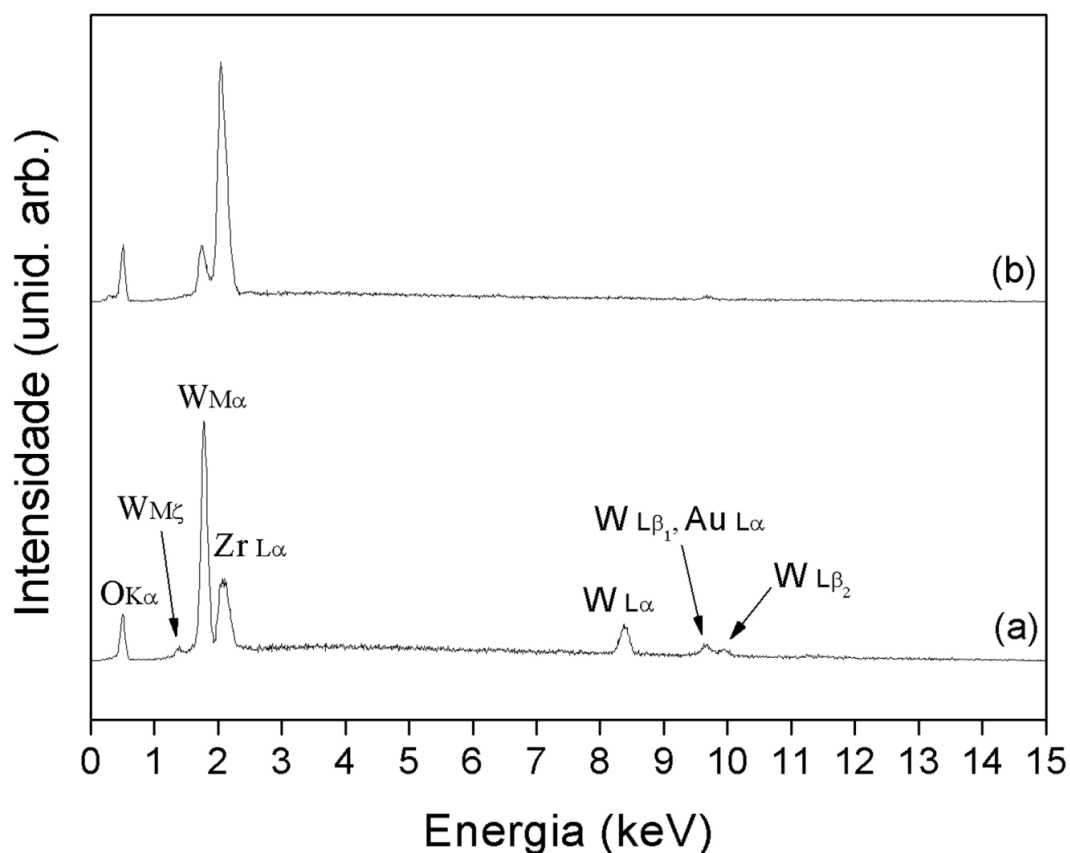


Figura 20. Análise por dispersão de energia: a) $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, b) precipitado obtido pela lixiviação do tungstato de zircônio.

Tabela 5. Resultado da análise elementar semiquantitativa obtida por EDS.

Amostra	% mol Zr	% mol W	% mol O	Razão Medida %O/(%Zr+%O)	Razão Esperada %O/(%Zr+%O)
Precipitado branco	17,40	0,56	68,60	0,80	-
α -ZrW ₂ O ₈	8,26	24,00	61,90	0,88	0,89
Zr(OH) ₄	-	-	-	-	4/5 = 0,80
ZrO ₂ ·2H ₂ O	-	-	-	-	4/5 = 0,80

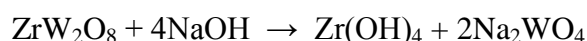
A lixiviação seletiva do tungstênio foi confirmada pela análise química do material sobrenadante da lixiviação do tungstato de zircônio com uma solução de NaOH, que revelou a presença de íons WO₄²⁻. Neste ensaio, ao material sobrenadante é acrescentado ácido clorídrico (HCl, 1M) até o pH da solução se tornar igual a 4 e, em seguida, acrescentamos grãos de zinco (Zn) na solução. Após alguns minutos a solução ficou azul, o produto é chamado azul-de-tungstênio⁸⁹.

Uma segunda análise foi feita com cloreto de estanho (II). Algumas gotas do sobrenadante, neutralizado com ácido clorídrico, são misturadas com algumas gotas de cloreto de estanho (II) e também resulta em uma solução da cor azul, indicando a presença de íons WO₄²⁻⁸⁹.

Assim a reação que ocorre na lixiviação do tungstato de zircônio em uma solução de NaOH, 1M, em ebulição, é compatível com a produção de zircônia hidratada



ou hidróxido de zircônio



o último, provavelmente, adquirindo um pouco de água da solução, tornando-se Zr(OH)₄ · nH₂O. Depois de neutralizar a solução residual com HCl, o W pode ser recuperado sob a forma de tungstato de cálcio por precipitação com cloreto de cálcio⁸⁹.

Partindo destes resultados, analisamos as diferenças entre a zircônia hidratada e o hidróxido de zircônio.

De fato, de acordo com a literatura⁹⁰, a estrutura proposta para a zircônia hidratada, (Figura 21) é muito similar à do hidróxido de zircônio $Zr(OH)_4$, (Figura 22) diferindo apenas pelo oxigênio ligado ao átomo de Zr em lugar de um grupo OH e têm sido muitas vezes tratados como um único composto⁹⁰.

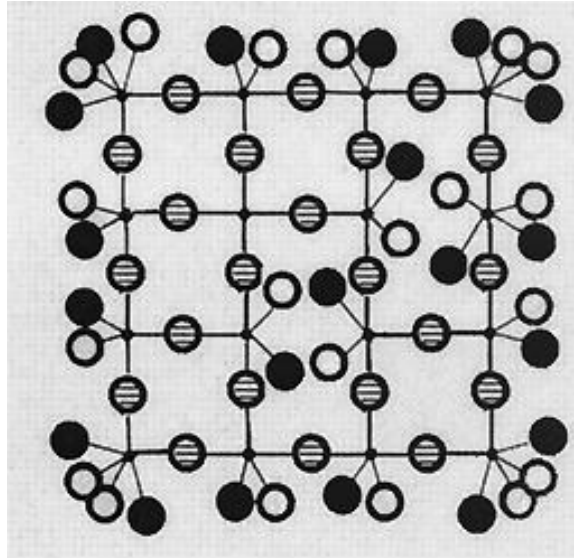


Figura 21. Estrutura da zircônia hidratada: (●) Zr, (○) OH-, (⊖) oxigênio ligado, (●) H₂O. Adaptado da referência [90].

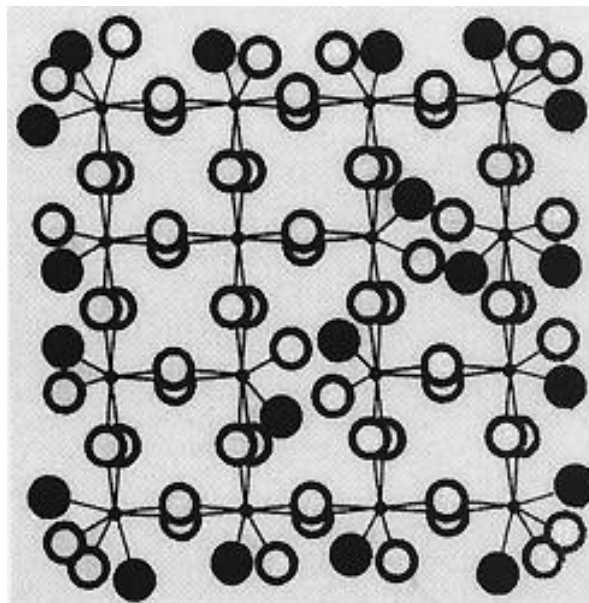


Figura 22. Estrutura do hidróxido de zircônio: (●) Zr, (○) OH-, (●) H₂O. Adaptado de [90].

Outra diferença é que hidróxido de zircônio dissolve facilmente em ácido clorídrico 1M, enquanto que a zircônia hidratada é relativamente insolúvel quando misturada com ácido

clorídrico 1M^{90,91}. Para esclarecer a natureza do pó branco obtido a partir do tungstato de zircônio foi realizado o seguinte teste: o pó branco foi misturado com ácido clorídrico, HCl 1M e agitado por 10 min. Após a mistura foi centrifugada e o precipitado foi lavado com água e seco por 12h. A perda de massa foi em torno de 9% confirmando o que é apresentado na literatura, a zircônia hidratada é relativamente insolúvel em ácido clorídrico. Pode-se constatar a pequena concentração de íons Zr^{+2} no sobrenadante através da análise deste sobrenadante misturado com alizarina-S. Foram colocadas 3 gotas de alizarina – S em 6 ml de sobrenadante e depois de algumas horas a solução ficou rosada (Figura 23b), confirmando a presença de íons Zr^{+2} e a formação de íons $[ZrF_6]^{-2}$ ⁸⁹. O mesmo teste foi feito com uma solução de oxicloreto de zircônio que após alguns minutos ficou vermelho (Figura 23a), indicando uma grande concentração de íons Zr^{+2} , e também foi feito com água, onde a solução ficou amarela (Figura 23c), indicando a ausência de íons Zr^{+2} .

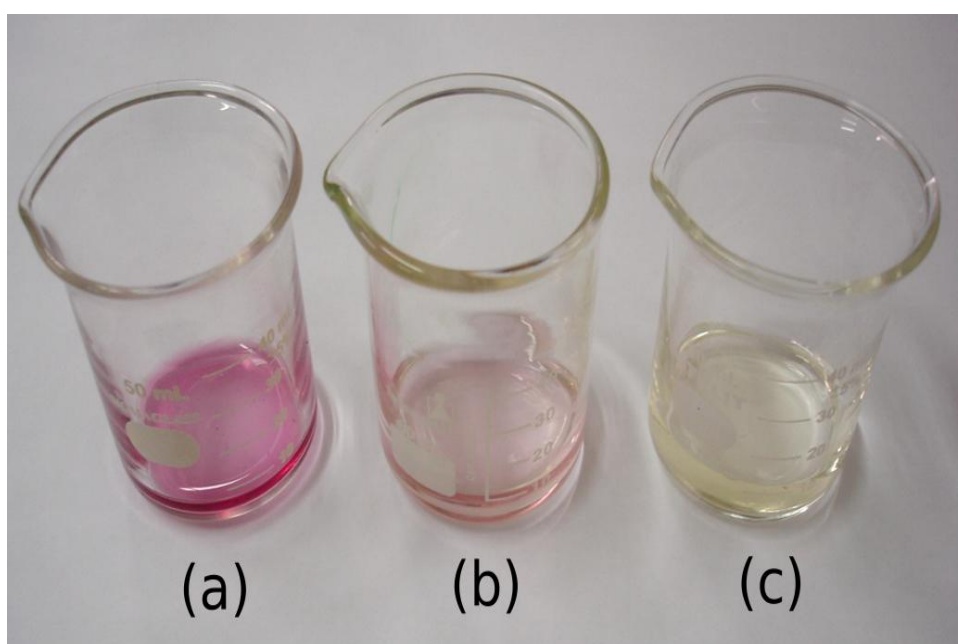


Figura 23. Soluções de alizarina S com (a) oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) , (b) sobrenadante da mistura do pó branco e HCl, (c) água.

4.2 – Análise de absorção no infravermelho

A presença de água no precipitado branco também é evidenciada na análise DRIFTS, Figura 24. As bandas em torno de 3500 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , respectivamente, são atribuídas ao alongamento da ligação OH e ao modo *bending* da molécula de água. Estas bandas desaparecem ou ficam bastante reduzidas na amostra aquecida a 1300°C por 24 h. O desaparecimento completo das bandas em torno de 3500 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} não ocorre porque o material absorve facilmente água do ambiente. Além disso, o espectro DRIFTS do precipitado branco exibe claramente uma banda em 1340 cm^{-1} , que é atribuída a vibração dos grupos hidroxilas ($\delta\text{ Zr - O - H}$) na zircônia hidratada⁸⁹.

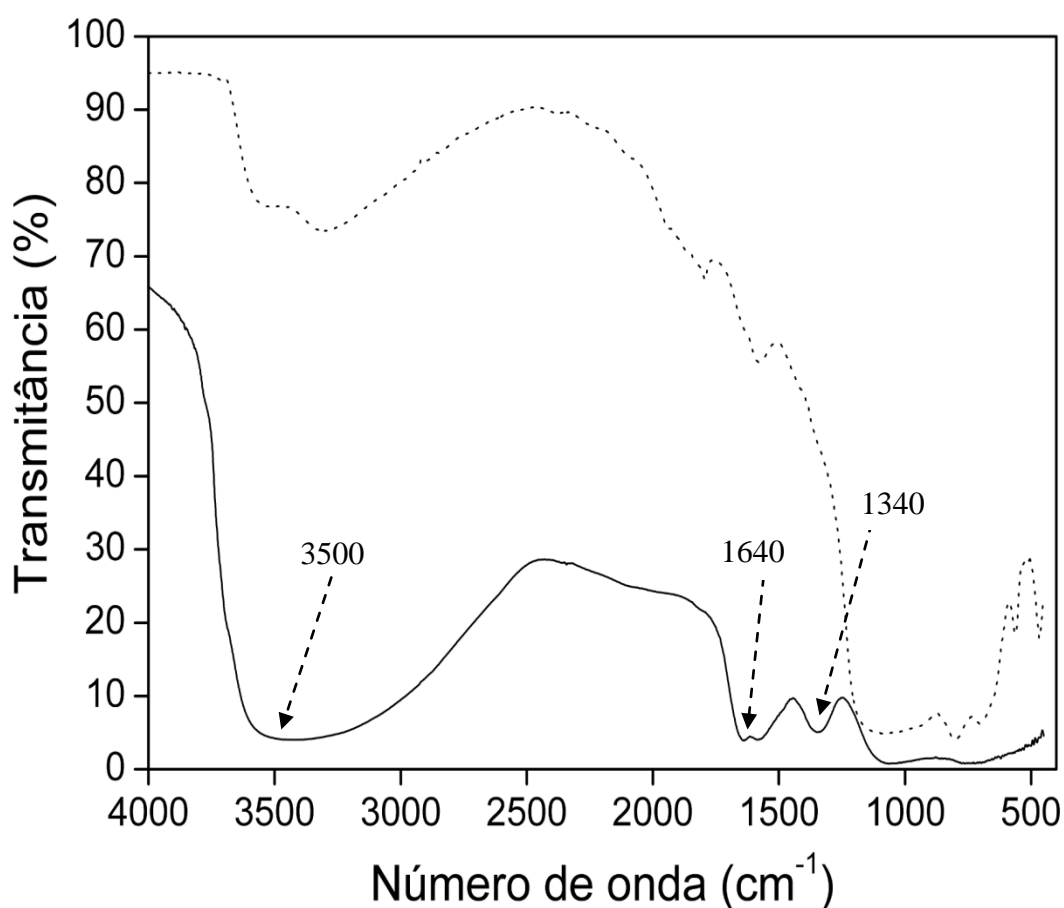


Figura 24. Resultados de espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS) do precipitado tal como foi obtido (—) e após tratamento a $1300^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ (...).

4.3 – Análise térmica

A perda de massa do precipitado branco obtido pela lixiviação do tungstato de zircônio até 600°C, medida por TGA, ficou em torno de 23% , conforme se observa na Figura 25. A mesma perda de massa foi observada quando o precipitado branco foi submetido a um tratamento térmico, em vácuo de 10^{-5} mbar, a 60°C durante 5h.

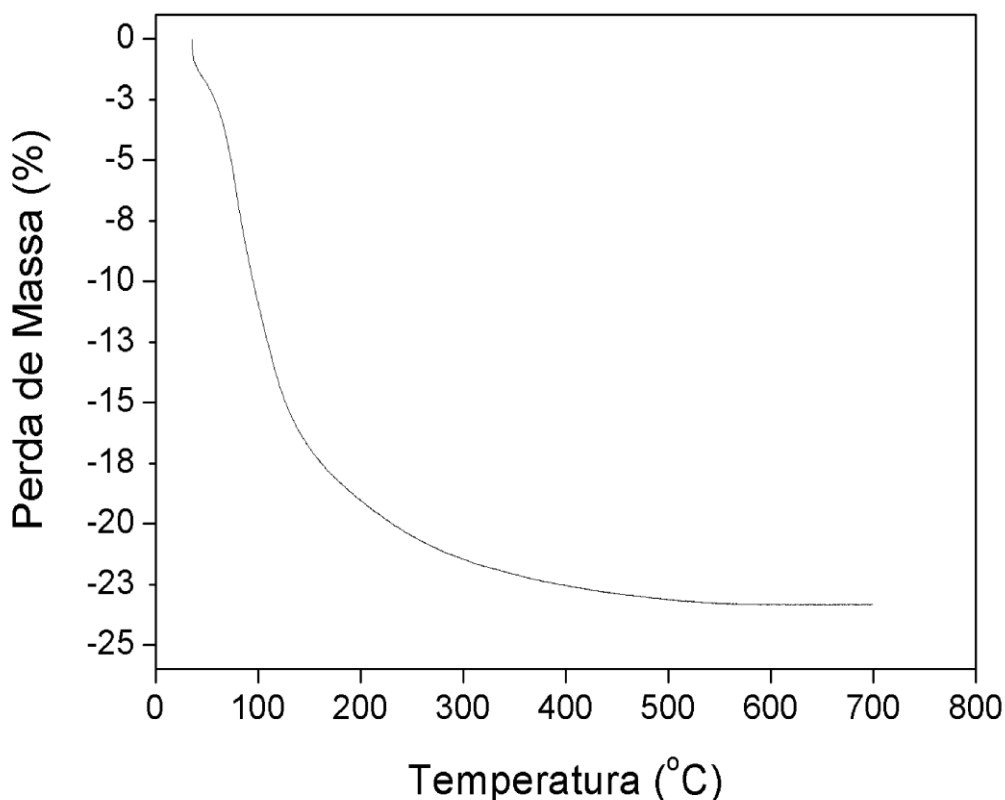


Figura 25. Termograma do precipitado produzido pela lixiviação do tungstato de zircônio.

A perda de massa após aquecimento é relatada em cerca de 22% e 32% para a zircônia hidratada e o hidróxido de zircônio hidratado ($Zr(OH)_4 \cdot 2H_2O$), respectivamente⁹⁰. A perda de massa após o aquecimento e a resistência à dissolução em ácido⁹¹, ambos indicam que o pó branco obtido pela lixiviação do tungstato de zircônio em uma solução aquosa de NaOH 1M é composto principalmente de zircônia hidratada $ZrO_2 \cdot 2H_2O$. Além disso, a perda de massa da amostra no processo de lixiviação (cerca de 85%, através da medida de peso do precipitado desidratado) é consistente com a formação de zircônia hidratada (perda de 79% considerando

o produto desidratado), especialmente considerando as perdas durante o processo e que alguma quantidade de zircônia pode ser dissolvida na solução de NaOH. Para comparação, a perda de massa na formação de hidróxido de zircônio anidro deveria ser de 74%.

Os resultados descritos até aqui sugerem fortemente que o precipitado branco obtido da lixiviação do tungstato de zircônio com solução de NaOH 1M, a quente, consiste de zircônia hidratada $ZrO_2 \cdot 2H_2O$. Esta zircônia torna-se essencialmente anidra mediante aquecimento ao ar até cerca de 600°C ou por aquecimento prolongado, em vácuo, em temperatura pouco acima da temperatura ambiente.

4.4 – Análise por difração de raios X

A análise por difração de raios X do precipitado branco obtido pela lixiviação do tungstato de zircônio exibe picos largos característicos de um material amorfo (Figura 26). No entanto, um padrão similar poderia ser obtido com um material com tamanho de domínio coerente muito reduzido, de modo que, como será visto mais adiante, a natureza do precipitado obtido da lixiviação do ZrW_2O_8 será explorada, também, por meio de difração de elétrons com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão. Essencialmente o mesmo resultado foi obtido em tratamento feito com NaOH 0,1M, com pequenas mudanças no difratograma do produto obtido (em anexo).

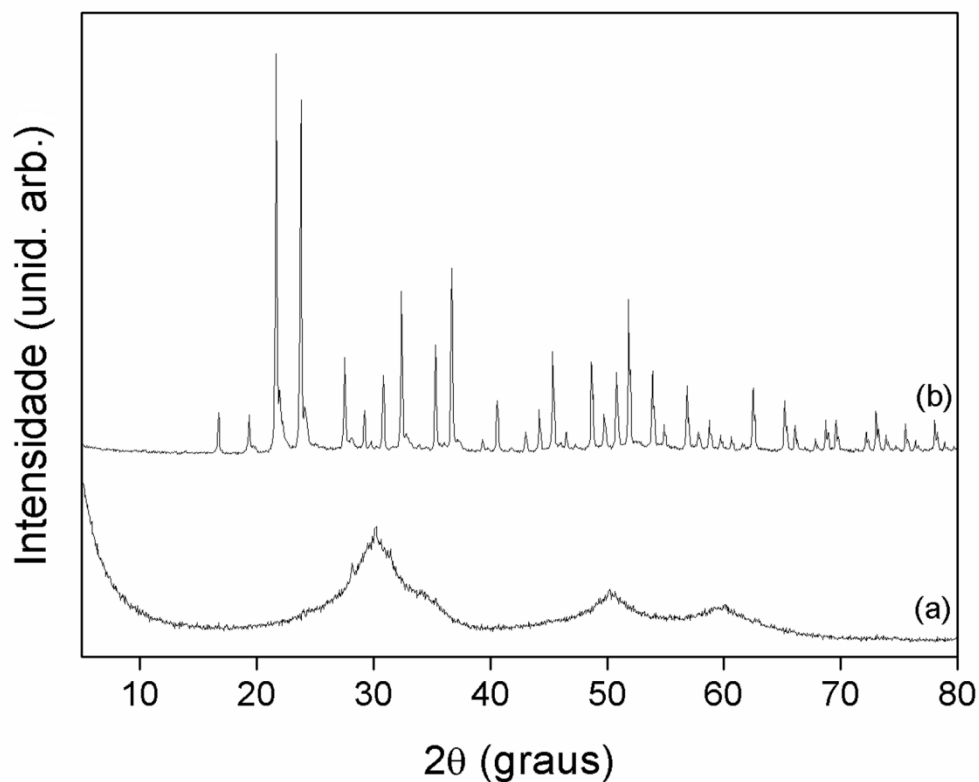


Figura 26. Difratoformas de raios X (a) precipitado obtido da lixiviação do tungstato de zircônio e (b) da amostra original de tungstato de zircônio (α - ZrW_2O_8).

4.5 – Análise por microscopia eletrônica de transmissão

As imagens obtidas por MET, como a que pode ser vista na Figura 27, mostram aglomerados de nanopartículas com diâmetro menor que 2 nm. Para determinar o diâmetro das partículas, foram utilizadas quatro micrografias diferentes, para podermos obter um número maior de partículas dispersas. Para cada partícula identificada foram realizadas duas medidas do diâmetro, totalizando 112 medidas, conforme a mostrado na Figura 28b. Para realizar estas medidas foi utilizado o *software* SigmaPro 5, em versão Demo, cedido pela professora Giovanna Machado. O histograma da distribuição do diâmetro destas nanopartículas (Figura 28a), obtido pela análise das micrografias, mostra uma distribuição monomodal com um valor médio de 1,8 nm e uma largura meia altura de 0,6 nm. Como veremos mais adiante, este valor é bastante próximo do valor encontrado na análise de tamanho de domínio coerente e demonstra que o precipitado obtido da lixiviação do tungstato

de zircônio é constituído de aglomerados micrométricos de partículas monocristalinas de zircônia hidratada.

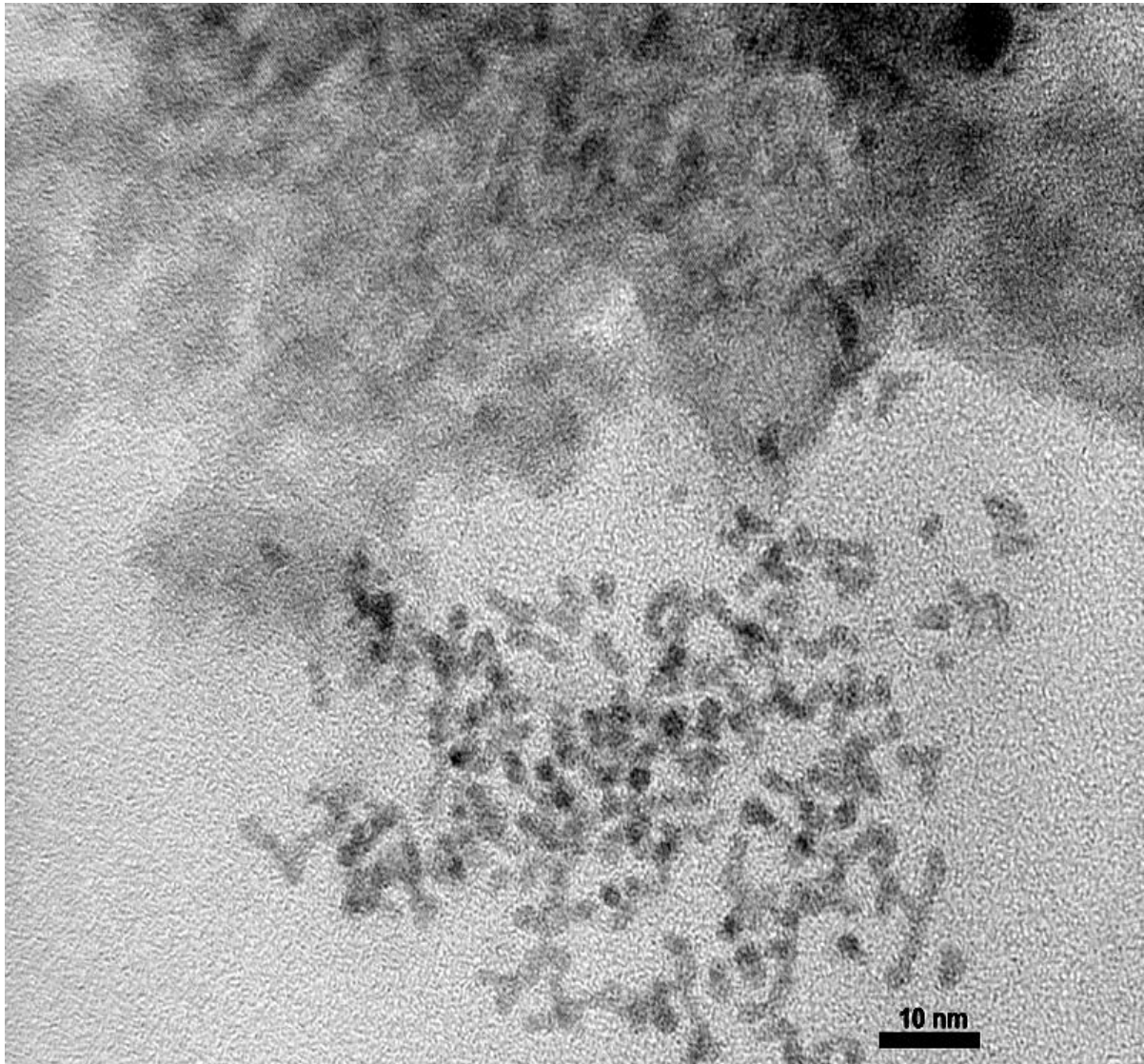


Figura 27. Imagem de campo claro das partículas de zircônia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

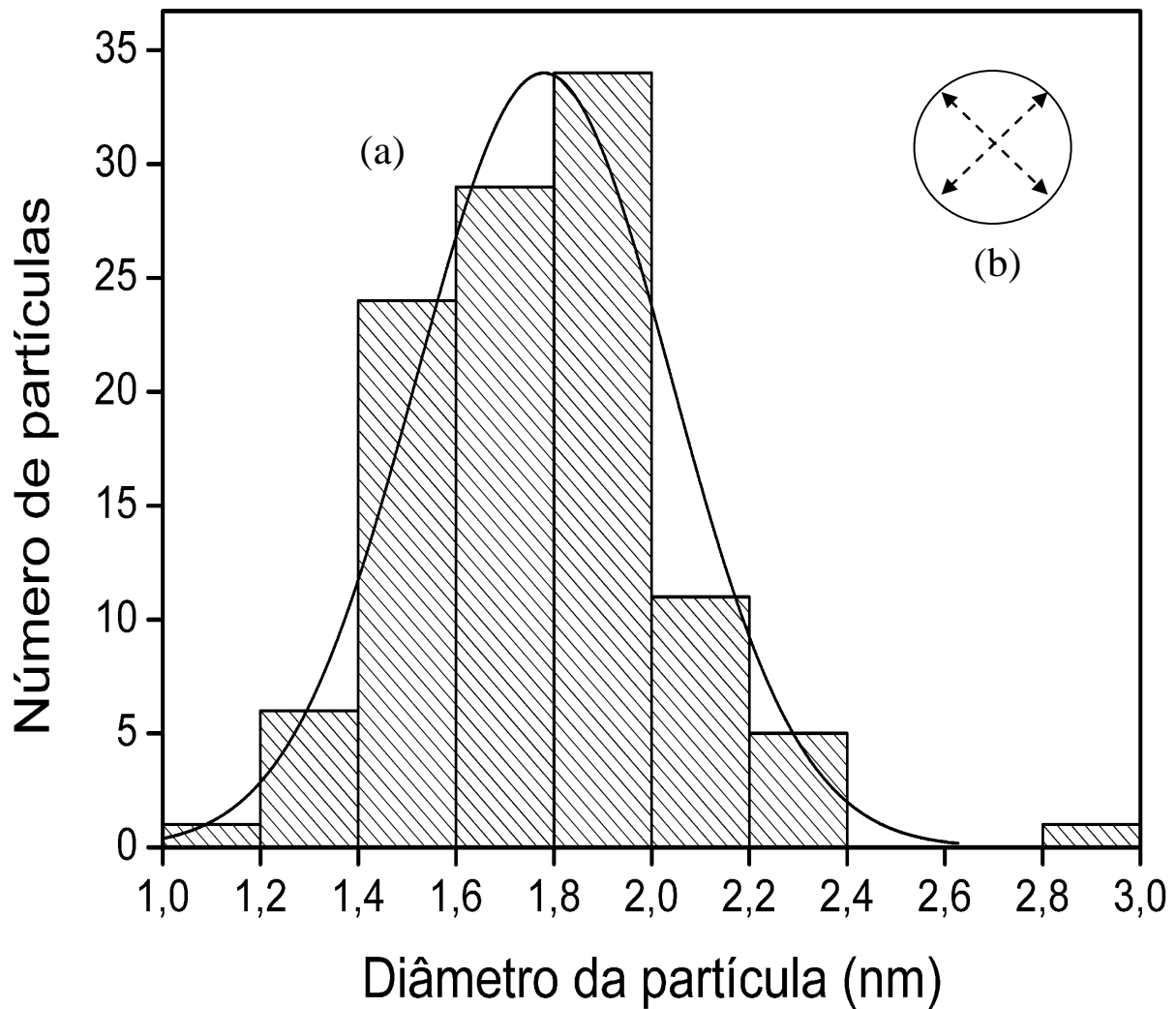


Figura 28. (a) Distribuição do diâmetro de partícula do pó de zircônia obtido por MET, (b) representação de como foram feitas as medidas do diâmetro da partícula.

A Figura 29 é uma imagem obtida por MET, onde se pode observar os planos cristalinos do material, evidenciando que as nanopartículas de zircônia hidratada são cristalinas e não amorfas. Os picos largos no difratograma exibido na Figura 26 devem-se, portanto, ao reduzido tamanho de domínio coerente e não a uma possível natureza amorfa da amostra.

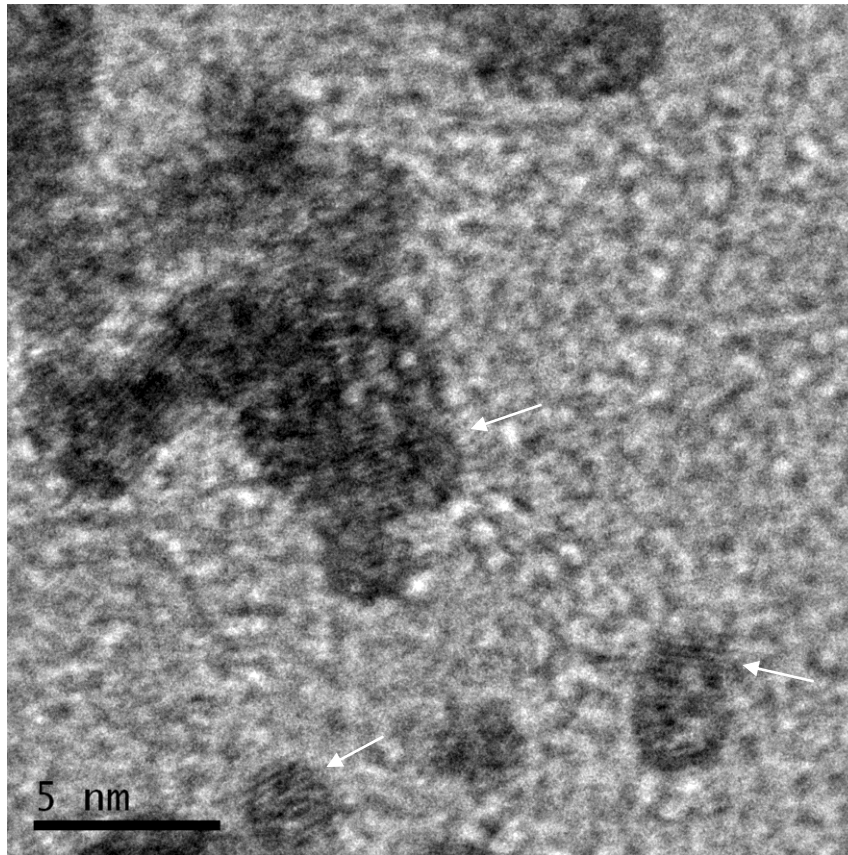


Figura 29. Imagem de campo claro das partículas de zircônia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As setas indicam os planos cristalinos.

A natureza nanocristalina das partículas de zircônia hidratada foi confirmada pela análise dos padrões de difração de elétrons (SAED^f). Na Figura 30 é mostrado um padrão de difração com *spots* bem definidos. Este padrão foi analisado usando o *software* ProcessDiffraction⁹³, resultando em um conjunto de distâncias interplanares (2,535 Å, 1,465 Å, 0,957 Å e 0,702Å) compatíveis com uma rede de Bravais tetragonal (planos (0 0 1), (1 0 0), (1 1 1) e (2 0 1)), com parâmetros de rede $a = 1,464(4)$ Å e $c = 2,535(6)$ Å. Estes parâmetros de rede podem variar de acordo com a quantidade de água na amostra, dependendo das condições de vácuo durante a análise de MET. Os parâmetros de rede determinados na análise SAED apresentam valores relativamente pequenos para um óxido cerâmico e, portanto, devem ser sujeitos a uma confirmação por experimentos complementares.

^f Da sigla em inglês para *Selected Area Electron Diffraction*.

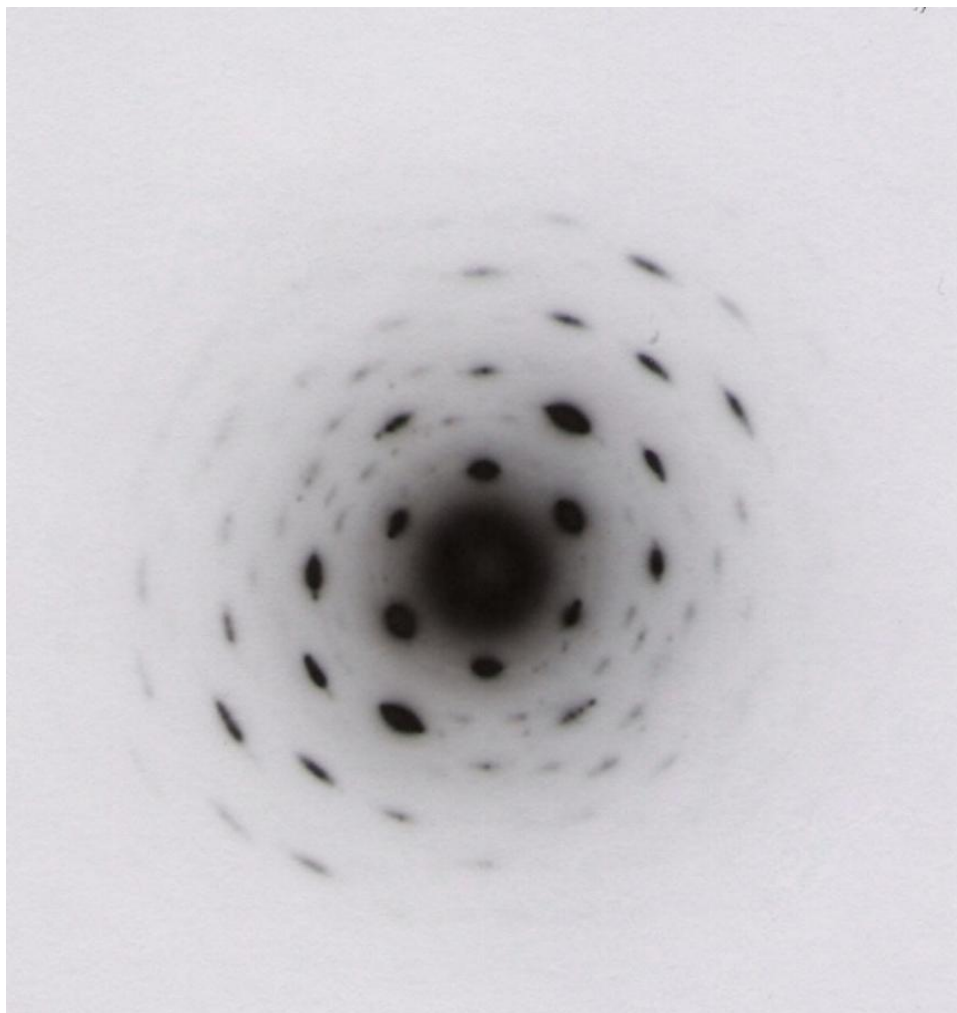


Figura 30. Padrão de difração de elétrons das partículas de zircônia obtido por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

4.6 – Efeito do Oxigênio Terminal

O tungstato de zircônio (α -ZrW₂O₈) apresenta uma estrutura aberta constituída de um arranjo tridimensional de poliedros de ZrO₆ e poliedros de WO₄. Para cada WO₄, três oxigênios são compartilhados com Zr, enquanto o quarto está ligado apenas ao W e é chamado de oxigênio terminal. Para o tungstato de zircônio submetido a amorfização induzida por pressão, resultados anteriores de XPS[§], mostram que não há mais o oxigênio terminal na fase amorfa⁶².

[§] Da sigla em inglês para *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*.

Portanto, para verificar em que medida a presença do oxigênio terminal no α -ZrW₂O₈ pode ser determinante na obtenção da zircônia hidratada pela lixiviação com uma solução de NaOH, o mesmo experimento foi feito com uma amostra de tungstato de zircônio amorfo preparado a 7,7 GPa. Esta amostra foi preparada por Camila A. de Figueirêdo, no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF/UFRGS.

Os padrões de difração de raios X do α -ZrW₂O₈ processado a 7,7 GPa, do pó precipitado da lixiviação do α -ZrW₂O₈ em uma solução aquosa de NaOH e o padrão do pó precipitado da lixiviação do tungstato de zircônio α -ZrW₂O₈ em uma solução aquosa de NaOH são apresentados na Figura 31. Nota-se que o padrão de difração do pó precipitado na lixiviação do α -ZrW₂O₈ (Figura 31b) apresenta picos na mesma posição que o padrão do pó precipitado da lixiviação do tungstato de zircônio α -ZrW₂O₈ (Figura 31c), porém mais largos indicando que o tamanho de domínio é menor.

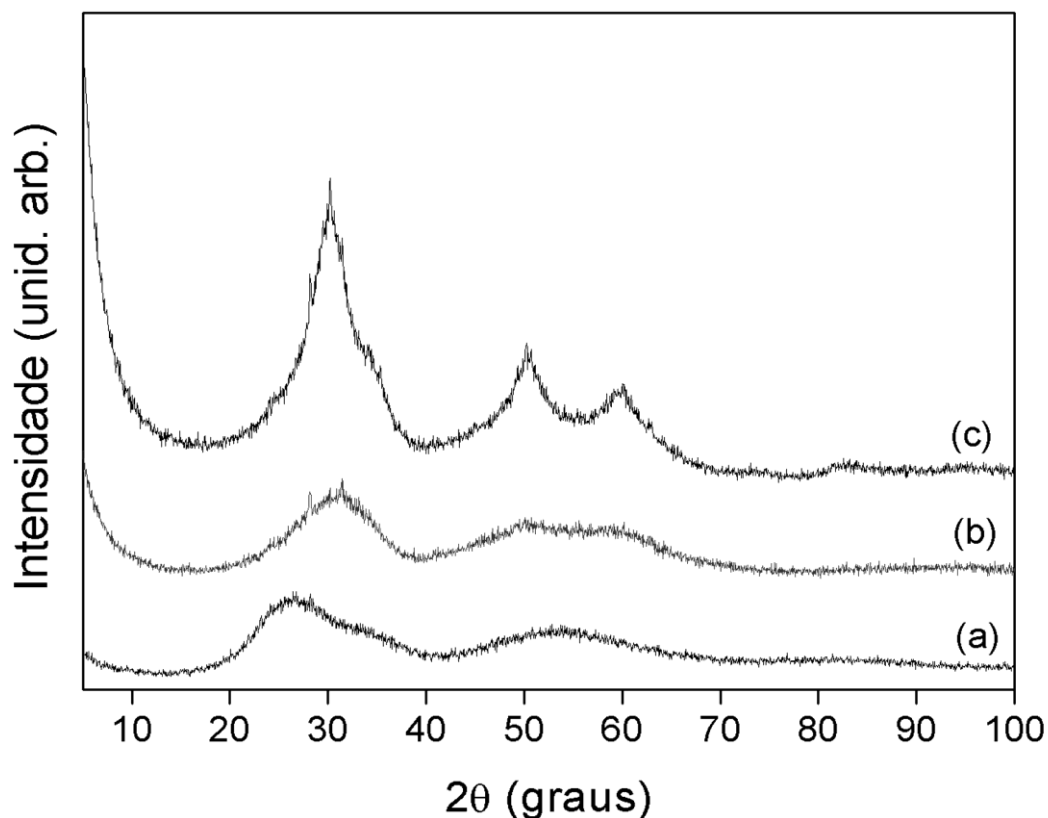
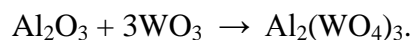


Figura 31. Padrão de difração de raios X: a) ZrW₂O₈ amorfizado a 7,7 GPa, b) pó precipitado da lixiviação com solução aquosa de NaOH do ZrW₂O₈ amorfo, c) precipitado obtido da lixiviação do tungstato de zircônio (α -ZrW₂O₈).

Para verificar se o comportamento observado com ZrW_2O_8 é comum a outros tungstatos, uma amostra de tungstato de alumínio foi submetida ao mesmo processo de lixiviação.

A amostra de tungstato de alumínio, $Al_2(WO_4)_3$, foi preparada misturando-se alumina (Al_2O_3) e trióxido de tungstênio (WO_3). A mistura foi moída, compactada e colocada no forno a $1000^\circ C$ por 12h de modo a formar o tungstato de alumínio de acordo com a reação



A amostra de tungstato de alumínio foi analisada por difração de raios X (Figura 32a), e é compatível com o apresentado na literatura⁹⁴.

O tungstato de alumínio foi lixiviado em uma solução de NaOH 1M, a quente por 5h. O precipitado foi lavado com água, filtrado, centrifugado e depois seco a $120^\circ C$ por 12h, seguindo o mesmo procedimento adotado para a lixiviação do tungstato de zircônio. O pó resultante da lixiviação também foi analisado por difração de raios X, Figura 32b.

Na análise destes difratogramas percebe-se que na lixiviação do tungstato de alumínio, em uma solução de NaOH 1M, praticamente todos os íons de tungstênio são removidos, ficando apenas alumina (Al_2O_3) (Figura 32c). Com estes resultados podemos concluir que a lixiviação dos íons tungstênio dos tungstatos não é limitada ao ZrW_2O_8 . No entanto apenas a lixiviação do α - ZrW_2O_8 levou à formação de partículas nanométricas. A formação de alumina na lixiviação do tungstato de alumínio em uma solução aquosa de NaOH pode ser compreendida pelo fato de que a energia livre de Gibbs de formação da alumina é muito negativa^h.

^h Energia livre de *Gibbs* padrão de formação a 298K⁹⁴:

$\Delta G_{Al_2O_3} = -1580 \text{ kJ/mol}$

$\Delta G_{ZrO_2} = -1023,1 \text{ kJ/mol}$

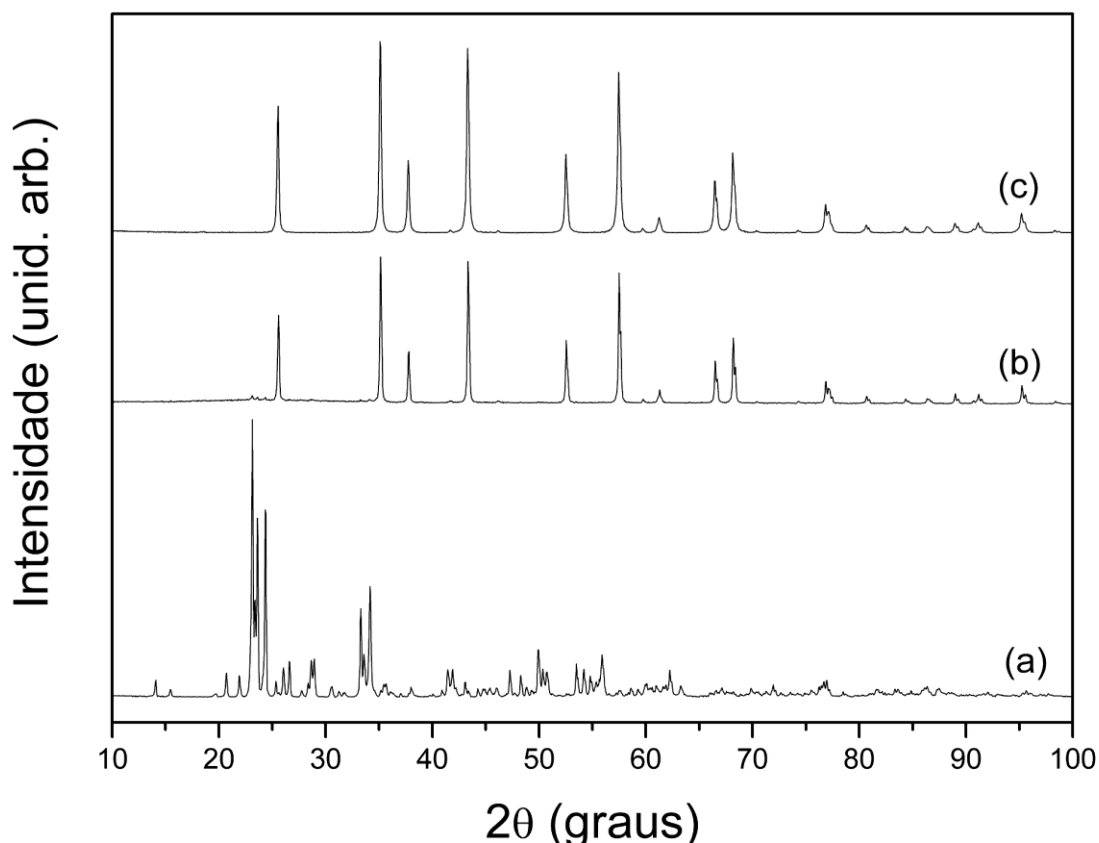


Figura 32. Padrão de difração de raios X do a) tungstato de alumínio $[\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3]$ obtido neste trabalho, b) pó precipitado da lixiviação com solução aquosa de NaOH do $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, c) alumina (Al_2O_3).

4.7 – Análise de difração de raios X – Tratamento Térmico da $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A análise dos difratogramas apresentados na Figura 33 revelou indícios de crescimento de domínios coerentes a partir de, aproximadamente, 600°C. Picos de Bragg da fase tetragonal (t- ZrO_2) aparecem apenas após tratamento a 800°C por 24h. Na faixa de temperatura entre 850°C e 900°C são observados apenas os picos da fase tetragonal. Elevando a temperatura até 1200°C, há coexistência das fases monoclinica e tetragonal. A 1300°C quase só resta a fase monoclinica. As pequenas marcas verticais representam as posições esperadas dos picos de Bragg da fase tetragonal (900°C) e da fase monoclinica (1300°C) da zircônia. A alta temperatura necessária para promover a cristalização da zircônia hidratada nanocristalina em t- ZrO_2 não encontra paralelo na literatura. Enquanto precursores amorfos iniciam a cristalização em t- ZrO_2 a temperaturas entre 400°C e 600°C, a zircônia hidratada obtida pela

lixiviação do tungstato de zircônio foi aquecida a 850°C por 24h quando começou a exibir picos de Bragg bem definidas da fase t – ZrO₂.

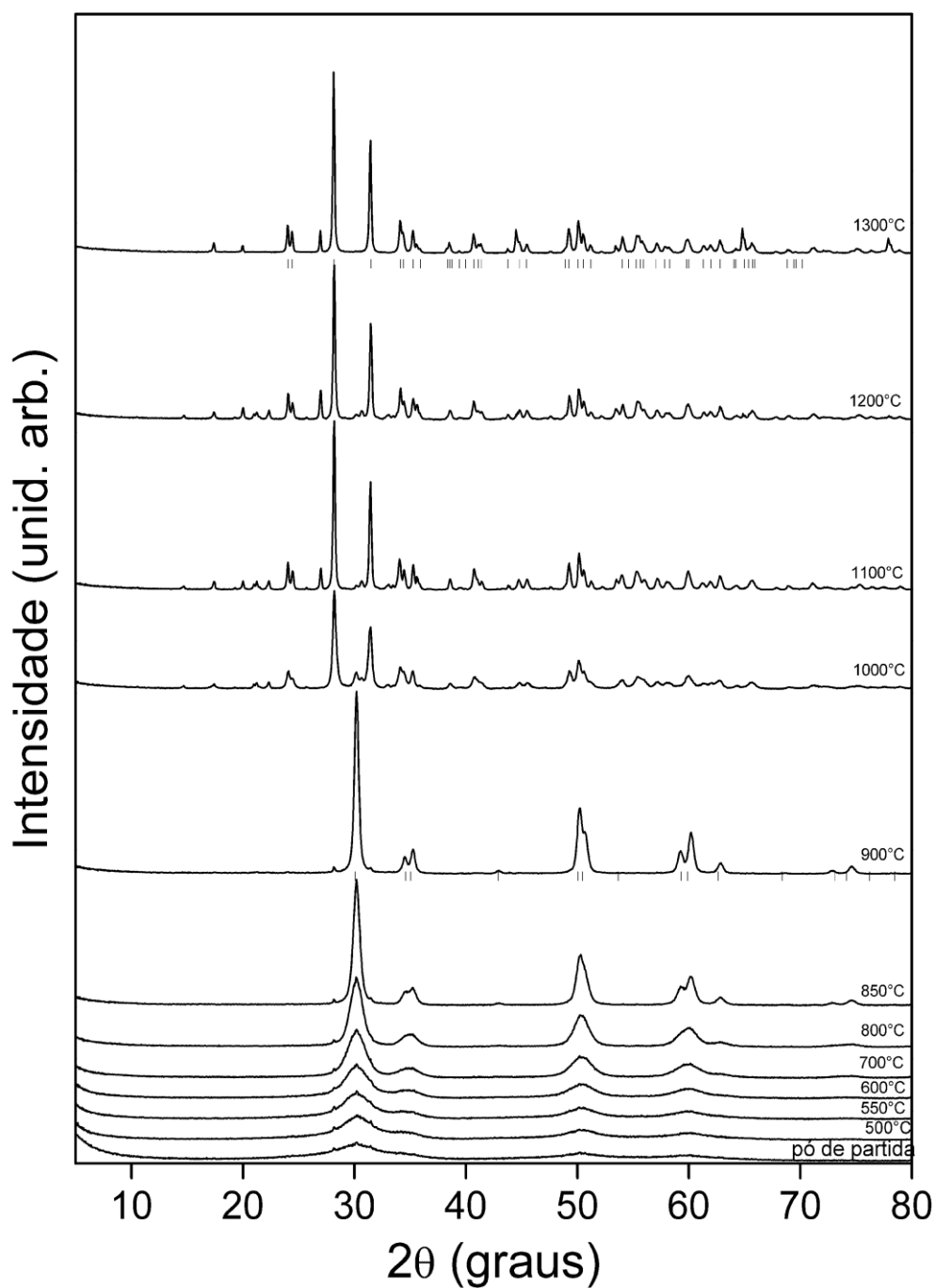


Figura 33. Difratoogramas do pó de ZrO₂ tratado em diferentes temperaturas. Os pequenos traços verticais correspondem aos picos da fase tetragonal (900°C) e monoclinica (1300°C).

Esses resultados diferem dos já publicados, particularmente na faixa de temperatura onde ocorrem as transições de fase da zircônia. Nossos resultados sugerem uma maior estabilidade frente a tratamentos térmicos da zircônia obtida a partir do pó de tungstato de zircônio^{22,40,41}.

Os difratogramas apresentados na Figura 33 foram utilizados para a determinação do diâmetro do domínio coerente da zircônia hidratada, t - ZrO₂ e m - ZrO₂ a partir da análise do alargamento dos picos de difração. Os cálculos foram feitos usando os picos em torno de $2\theta = 30,2^\circ$ para a zircônia hidratada e t - ZrO₂ e $2\theta = 28,2^\circ$ para m - ZrO₂. Os resultados desta análise são mostrados na Figura 34. Na temperatura ambiente, o domínio coerente é extremamente reduzido (1,47 nm) e, com o aumento da temperatura do tratamento térmico, atinge aproximadamente 132 nm. Conforme já mencionado, o tamanho do domínio coerente, antes do tratamento térmico, é similar ao diâmetro das nanopartículas obtidos por MET.

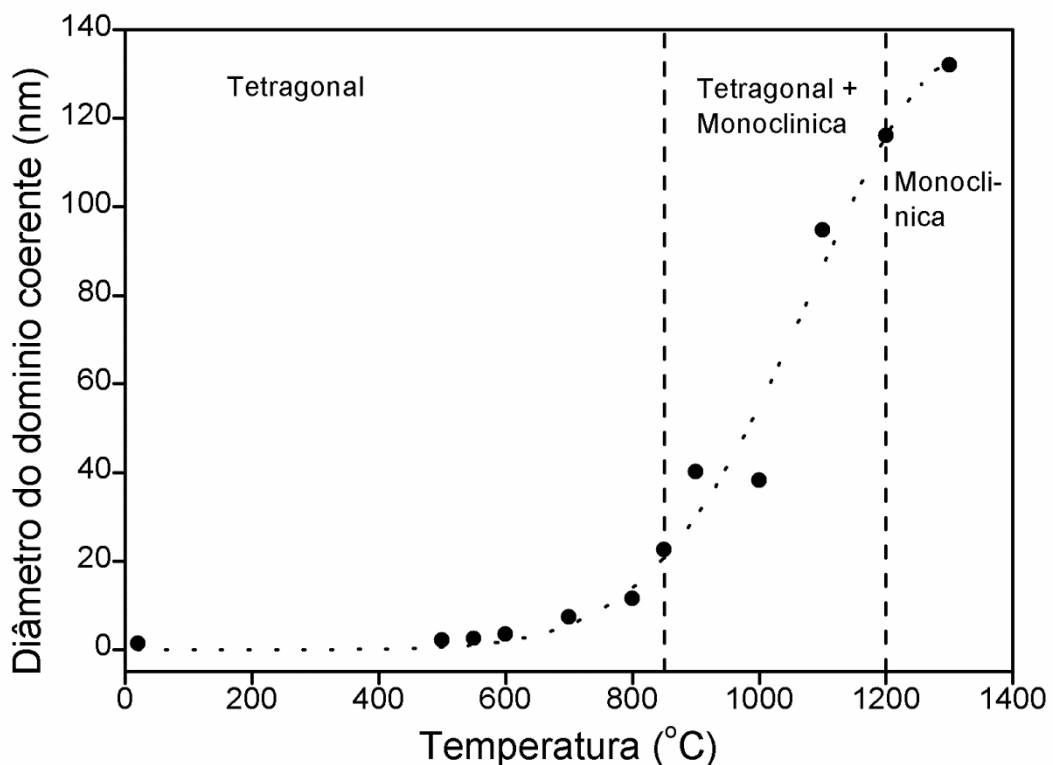


Figura 34. Variação do diâmetro de domínio coerente das partículas de zircônia com a temperatura de tratamento térmico.

Dado o diâmetro extremamente reduzido das partículas de zircônia obtidas a partir da lixiviação do tungstato de zircônio, iremos nos referir a elas, neste trabalho, como zircônia

ultrananocristalina, em analogia com o termo empregado para diamantes com tamanho de grão de 2 a 5 nm *ultrananocrystalline diamond*⁹⁵. Deve-se salientar que, de acordo com a revisão da literatura, trata-se do menor diâmetro de partícula de zircônia já referido até agora.

4.8 – Análise de microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica

A zircônia hidratada produzida a partir do tungstato de zircônio exibe a tendência de formar aglomerados micrométricos de partículas nanocristalinas. Isto pode ser observado nas imagens obtidas por MEV (elétrons secundários), Figuras 35 e 36, e por microscopia óptica (MO), na Figura 37.

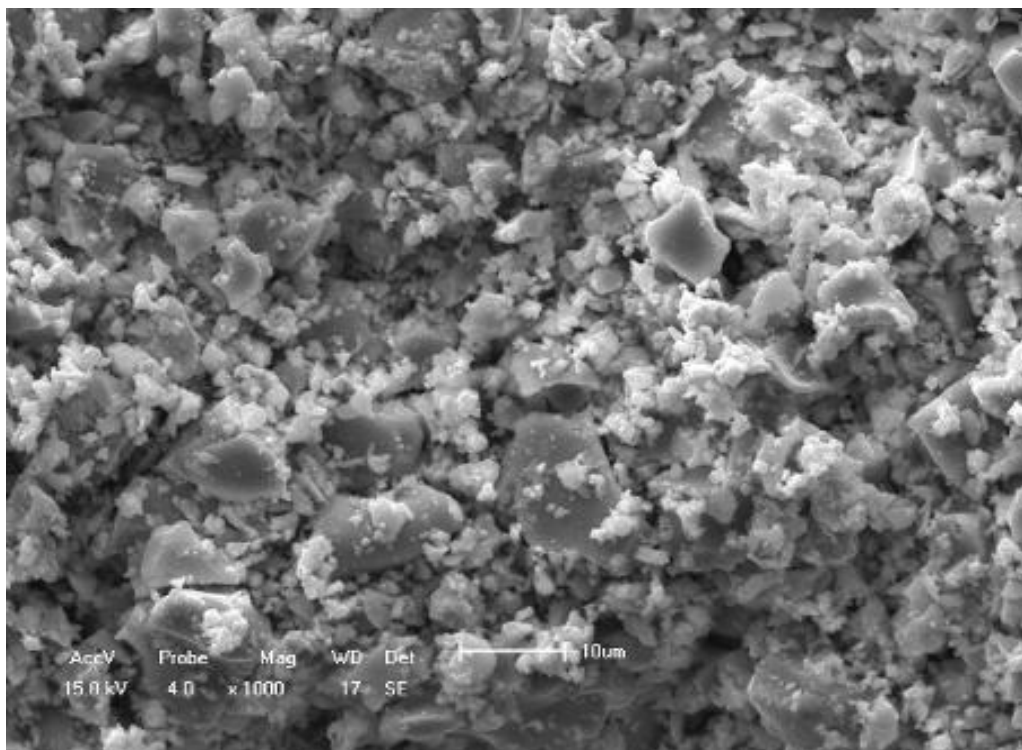


Figura 35. Aglomerados de ZrO_2 , micrométricos, livre de poros. (Imagem obtida por MEV com ampliação de 1000x).

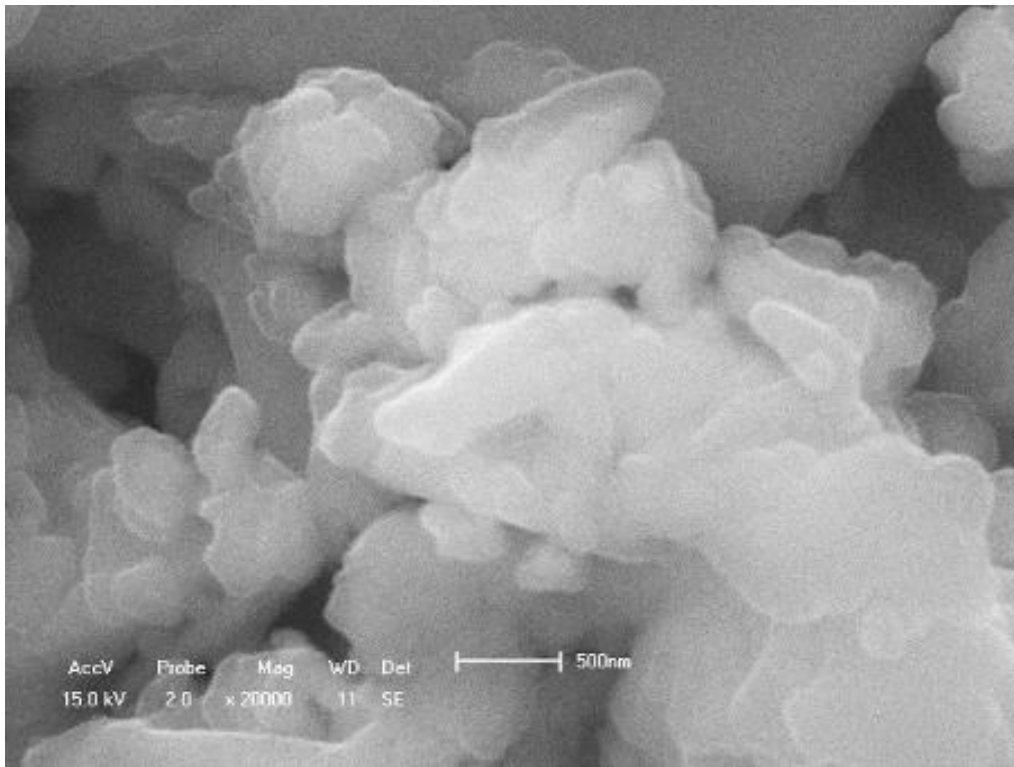


Figura 36. Aglomerados pequenos de ZrO₂ . Imagem obtida por MEV com ampliação de 20000x.

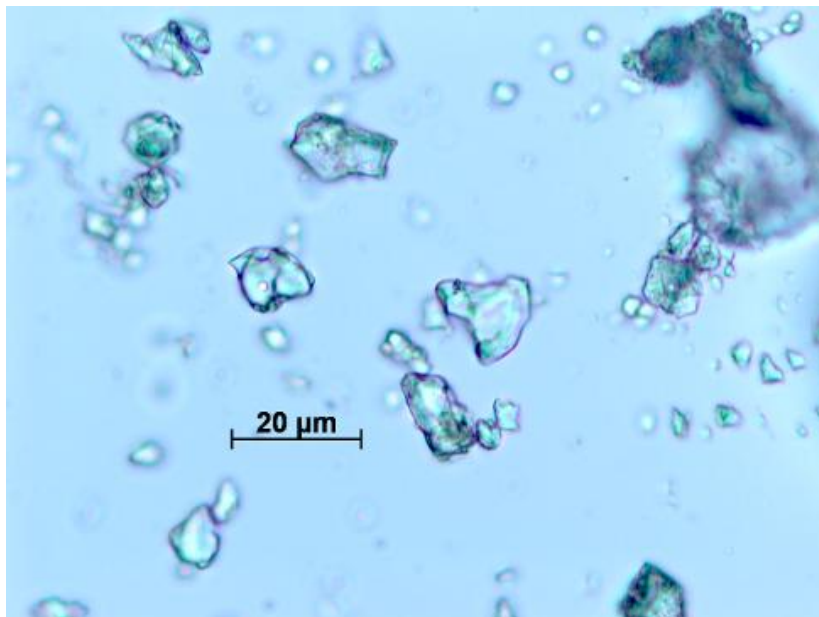


Figura 37. Imagem dos aglomerados de ZrO₂ por microscopia óptica (luz transmitida).

As micrografias apresentadas nas Figuras 35, 36 e 37, exibem o que parecem ser aglomerados totalmente densificados, livres de poros, alguns deles transparentes à luz visível. De fato, dado o tamanho do cristalito extremamente pequeno da zircônia hidratada, a redução da energia de superfície pode ser suficiente para promover a sinterização, mesmo a temperatura ambiente. Esta observação, junto com o fato de que a zircônia hidratada perde água em condições moderadas (pelo aquecimento a 60°C sob vácuo de 10⁻⁵ mbar), isto é, sem crescimento de grão, pode permitir a obtenção de corpos cerâmicos totalmente densificados transparentes, feitos com zircônia anidra, com tamanho de cristalito muito pequeno, sinterizada a temperatura ambiente.

A zircônia (ZrO₂), devido a suas propriedades químicas e mecânicas, como alta dureza, estabilidade térmica, inatividade química e alto índice de refração (~2,2) é considerada um excelente material inorgânico para a produção de nanocompósitos orgânicos-inorgânicos com alto índice de refração⁹⁶.

Nanocompósitos inorgânicos-orgânicos transparentes tem larga aplicação como guia de ondas ópticas, materiais ópticos não lineares, materiais fotossensíveis e em particular, como substrato flexível transparente ou camadas funcionais para dispositivos optoeletrônicos⁹⁶. A transparência destes nanocompósitos é determinada pelo espalhamento das nanopartículas na matriz, que pode ser estimado pela seguinte equação⁹⁶:

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left\{ -4 \left(\frac{\pi \eta_m}{\lambda} \right)^4 d_p^3 \phi_p l \left[\frac{(\eta_p/\eta_m)^2 - 1}{(\eta_p/\eta_m)^2 + 2} \right]^2 \right\} \quad (4)$$

onde η_p e η_m são o índice de refração das partículas e da matriz, respectivamente, d_p e ϕ_p são o diâmetro e a fração de volume das partículas da matriz, e l é o comprimento do caminho óptico. Partículas inorgânicas com índice de refração muito diferente do índice de refração dos polímeros, provocam um espalhamento excessivo. Entretanto, partículas com alto índice de refração são necessárias para um nanocompósito com alto índice de refração⁹⁶.

As nanopartículas de ZrO₂ produzidas neste trabalho constituem uma excelente alternativa para a produção de um compósito cerâmico em matriz polimérica, com alto índice de refração e elevada transmitância. Isto constitui um interessante tema de estudo futuro em continuação a este trabalho.

5 – CONCLUSÕES

Nanopartículas de zircônia hidratada foram produzidas pela lixiviação do tungstato de zircônio (α – ZrW_2O_8) em uma solução de NaOH, 1M em ebulição por 5h. A natureza cristalina das nanopartículas foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X.

As nanopartículas exibem um tamanho médio de 1,8 nm em razoável acordo com o tamanho de domínio coerente de 1,5 nm, determinado pelas análises dos padrões de raios X. O tamanho extremamente pequeno do cristalito é provavelmente responsável pelas altas temperaturas necessárias para promover a conversão da zircônia hidratada $ZrO_2 \cdot 2H_2O$, em t – ZrO_2 (850°C) e m – ZrO_2 (1000°C) e, também a formação de aglomerados livres de poros de tamanho micrométrico. As temperaturas de transição para as fases t- ZrO_2 e m- ZrO_2 são significativamente superiores àquelas reportadas na literatura.

A lixiviação dos íons de tungstênio dos tungstatos não é limitada ao tungstato de zircônio (ZrW_2O_8), como demonstrou o experimento com $Al_2(WO_4)_3$, mas apenas com o primeiro foram obtidas partículas cristalinas nanométricas.

Para se obter um controle na formação de aglomerados de nanopartículas de zircônia hidratada serão necessários estudos complementares. De fato, depois que for encontrada uma rota para a dispersão das nanopartículas, suspensões de zircônia hidratada ultrananocristalina podem ser usadas, entre outras aplicações, para preparar nanocompósitos polímero-cerâmicos com alto índice de refração.

Além disso, a deposição controlada de suspensões de zircônia hidratada nanocristalina por ultracentrifugação, seguida pela remoção da água de hidratação sob temperaturas moderadas, poderá permitir a obtenção de corpos sinterizados em baixas temperaturas de zircônia anidra, sem crescimento de grão, com tamanho médio do cristalito na faixa de poucos nanômetros.

Desta forma, o trabalho descrito nesta tese poderá ter continuidade em estudos visando controlar a formação dos aglomerados de nanopartículas de zircônia hidratada no processo de lixiviação do tungstato de zircônio, de modo a permitir sua incorporação em uma matriz polimérica ou mesmo visando sua deposição controlada e a obtenção de um corpo cerâmico de zircônia com tamanho de partícula inferior a 5 nm.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kanade, K.G., Baeg, J.O., Apte, S.K., Prakash, T.L., Kale, B.B.; Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia by hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, **2008**, 43, 723.
2. Tadokoro, S.K.; *Síntese de Pós de Zircônia Estabilizada com Tamanho Nanométrico de Partículas*. Dissertação de Mestrado na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, IPEN, **2000**.
3. Duran, P., Villegas, M., Capel, F., Recio, P., Moure, C.; Low-temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP powders. *Journal of the European Ceramic Society*, **1996**, 16, 945.
4. Perottoni, C.A.; *Tese de Doutorado: Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões*. Instituto de Física – UFRGS, julho de **2000**.
5. Callister Jr., W.D.; *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC. 2002.
6. Zanotto, E.D.; Pandolfelli, V.C.; Classificação de Materiais Cerâmicos. *Cerâmica*, **1992**, 255, 16A.
7. Andreola, R.; *Conformação de Molas Cerâmicas por Modelagem por Injeção em Baixa Pressão*, *Dissertação de Mestrado* – Programa de Pós-Graduação em Materiais (PGMAT), UCS, **2007**.
8. Disponível em: http://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/imagens/0/0d/Aula_19.pdf. Acesso em 28/10/2009.
9. Bressiani, J.C., Bressiani, A.H.A.; Cerâmicas à base de zircônia. *Inf. INT*, **1988**, 20(41).
10. Stevens, R.; Zirconia and zirconia ceramics. *Magnesium Elektron*, **1986**, 113.
11. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/zircônio.pdf> . Acesso em 28/10/2009.
12. Mineiro, S.L.; *Processamento e Caracterização Física e Mecânica de Cerâmicas de Zircônia – Ítria Total e Parcialmente Nanoestruturadas*. Tese de Doutorado – Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, INPE, **2008**.
13. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2008/zircônio.pdf>. Acesso em 28/10/2009.

14. Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J.; Phase Transformations in Materials: in Materials Science and Technology. Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
15. Hannink, R.H.J., Kelly, P.M., Muddle, B.; Transformation toughening in zirconia containing ceramics. *Journal American Ceramic Society*, **2000**, 83(3), 461.
16. Levin, E.M., McMurdle, H.F.; CD-Phase Equilibria Diagrams for Ceramic Systems, NIST, *The American Ceramic Society*, **1975**.
17. Evans, A.G., Heuer, A.H.; Transformation toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack – Tip Stress Fields. *Journal American Ceramic Society*, **1980**, 63(5-6), 241.
18. Garvie, R.C.; Thermodynamic Analysis of the Tetragonal to Monoclinic Transformation in a Constrained Zirconia Microcrystal. Part 2: The Presence of an Applied Stress. *Journal of Material Science*, **1985**, 20(10), 3479.
19. Ficha Cristalográfica JCPDS – PDF#42-1164.
20. Disponível em: <http://www.kyocera-componentes.com.br/kitchen/index.htm>. Acesso em 01/10/10.
21. Munir, Z., Anselmi-Tamburini, U., Kim, S.; Enhanced Low-Temperature Protonic Conductivity in Fully Dense Nanometric Cubic Zirconia. *Applied Physics Letters*, **2006**, 89, 163116.
22. Zyuzin, D.A., Moroz, E.M., Ivanova, A.S., Shmakov, A.N.; Structure Characteristics of Disordered Zirconium. *Crystallography Reports*, 2003, 48(3), 413.
23. Disponível em: www.portaldasjoias.com.br/Junho_03/Gemologia/gemologia.htm .
24. Milani, R.; *Nitreção a Plasma de Zircônia Parcialmente Estabilizada*. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Materiais (PGMAT), UCS, **2009**.
25. Pohlmann, A.R., Petter, G.O., Balzaretto, N.M., Guterres, S.S.; *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*, II Mostra CNANO, UFRGS, **2008**.
26. Bossardi, K.; *Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco*. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM), UFRGS, **2007**.
27. Campos, C.E.M.; *Estudo das Propriedades Físicas de Nanomateriais Produzidos por Síntese Mecânica*. Tese de Doutorado em Física, UFSC, **2005**.
28. Gleiter, H.; Nanocrystalline Materials. *Progress in Materials Science*, **1989**, 33, 223.
29. Winterer, M.; *Nanocrystalline Ceramics: Synthesis and Structure*. Springer-Verlag Berlin

Heidelberg New York, **2002**.

30. Joo, J., Yu, T., Kim, Y.W., Park, H.M., Wu, F., Zhang, J.Z., Hyeton, T.; Multigram Scale Synthesis and Characterization of Monodisperse Tetragonal Zirconia Nanocrystals. *Journal American Chemical Society*, **2003**, 125, 6553.
31. Pitcher, M.W., Ushakov, S.V., Navrotsky, A.; Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia. *Journal American Ceramic Society*, **2005**, 88(1), 160.
32. Garvie, R.C.; The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. *The Journal of Physical Chemistry*, **1965**, 69(4), 1238.
33. Garvie, R.C.; Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals. *The Journal of Physical Chemistry*. v. 82(2), p. 218-224, 1978.
34. Mitsuashi, T., Ikegami, T., Watanabe, A., Matsuda, S.; Thermodynamics of Zirconia System with a possibility of Intelligent Characters. *Proc. Int. Conf. Intell. Mater.*, **1992**, 1, 155.
35. Suresh, A., Mayo, M.J., Porter, W.D., Rawn, C.J.; Crystallite and grain-size-dependent phase transformations in yttria-doped zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, **2003**, 86(2), 360.
36. Stefanic, G., Music, S.; Factors influencing the stability of low temperature tetragonal ZrO₂, *Croatia Chemical Acta*, **2002**, 75(3), 727.
37. Wu, N.L., Wu, T.F., Rusakova, I.A.; Thermodynamic stability of tetragonal zirconia nanocrystallites, *Journal of Materials Research*, v.16(3), p.666-669, 2001.
38. Molodetsky, I., Navrotsky, A., Paskowitz, M.J., Leppert, V.J., Risbud, S.H.; Energetics of X-ray-amorphous zirconia and the role of surface energy in its formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2000**, 262/91-3, 106.
39. Ranade, M.R., Elder, S.H., Navrotsky, A.; Energetics of nanoarchitected TiO₂-ZrO₂ and TiO₂-MoO₃ composite material. *Chemistry of Materials*, **2002**, 14(3), 1107.
40. Petrunin, V.F., Popov, V.V., Hongzhi, Z., Korovin, S.A.; Stability of High-Temperature Phases of Ultrafine Zirconia. *Glass Physics and Chemistry*, **2005**, 31(4), 459.
41. Liang, L., Yao X., Xianglin H., Dong W., Yuhua S., Zhihong L., Zhonghua W.; Small-angle X-ray scattering study on the microstructure evolution of zirconia nanoparticles during calcination. *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**, 179, 956.
42. Dell'Agli, G., Colantuono, A., Mascolo, G.; The effect of mineralizers on the crystallization of zirconia gel under hydrothermal conditions. *Solid State Ionics*, **1999**, 123,87.

43. Jaenicke, S., Chuah, G. K., Raju, V., Nie, Y.T.; Structural and Morphological Control in the Preparation of High Surface Area Zirconia. *Catal. Surv. Asiatic.*, **2008**, 12, 153.
44. Yamaguchi, T.; Application of ZrO₂ as a catalyst and a Catalyst Support. *Catalysis Today*, 1994, 20, 199.
45. Tanabe, K., Yamaguchi, T.; Acid-Base Bifunctional Catalysis by ZrO₂ and its Mixed Oxides. *Catalysis Today*, 1994, 20(2), 185.
46. Rezaei, M., Alav, S.M., Sahebdehfar, S., Zi-Feng Y.; Mesoporous nanocrystalline zirconia powders: A promising support for nickel catalyst in CH₄ reforming with CO₂. *Materials Letters*, **2007**, 61, 2628.
47. Inoue, M., Sato, K., Nakamura, T., Inui, T.; Glycothermal Synthesis of Zirconia – rare Earth Oxide Solid Solutions. *Catalysis Letters*, **2000**, 65, 79.
48. Tsuzuki, T., McCormick, P.G.; Mechanochemical synthesis of nanoparticles. *Journal of Materials Science*, **2004**, 39, 5143.
49. Hishinuma, K. *et al.*; Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia III. *American Ceramics Society*, **1988**, 24, 201.
50. Somiya, S. *et al.*; *Hydrothermal Growth of Crystals, Progress in Crystal Growth and Characterization of Material*; Oxford: Pergamon Press, **1991** v. 21, p. 195.
51. Somiya, S., Ray, R.; Hydrothermal Synthesis of Fine Oxide Powders. *Bulletin Materials Science*, **2000**, 23(6), 453.
52. Koch, C.C.; *Mechanical Milling and Alloying, in: Materials Science and Technology: a comprehensive treatment*, GW: Wiley-VCH, vol. 15, **1991**, p.193.
53. Yang, H., McCormick, P.G.; Mechanically activated reduction of nickel oxide with graphite. *Metall. Mater. Trans. B*, **1998**, 29, 449.
54. Li, H.P., Wang, J., Stevens, R.; The effects of hydroxide gel drying on the characteristics of co-precipitated zirconia-hafnia powders. *Journal Materials Science*, **1993**, 28(2), 553.
55. Segal, D.; *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Material*. Ed. Cambridge University Press, New York, **1989**.
56. Jerônimo, P.C.A.; *Sensores Ópticos de Matriz Sol-Gel com Interesse na Análise Farmacêutica e Clínica – Tese de Doutorado apresentada a Faculdade de Farmácia da Universidade de Porto*, **2005**.
57. Gleiter, H.; Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives. *Nanostructured Materials*, **1992**, 1(1), 1.

58. Costa, T.M.H.; *Compactação em Alta Pressão de Pós Nanométricos de Gel de Sílica e de Alumina γ* – Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais, PGCIMAT, UFRGS.
59. Gillis-D'Hamers, I., Vrancken, K.C., Vansant, E.F., De Roy, G.; Fourier – transform infrared photo-acoustic spectroscopy study of the free hydroxyl group vibration. Dependence on the pretreatment temperature. *Journal Chemical Society. Faraday Transform*, **1992**, 88(14), 2047.
60. Biazon, C.L.; *Utilização de Adsorventes durante o Processo de Microextração em Fase Sólida de Flavours de Cerveja*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, programa de Pós Graduação em Química, UFRGS.
61. Hanzl, E.R.; *Novas Rotas de Síntese de Óxidos de Titânio e Mistos Titânio-Zircônio Mesoestruturados Via Método Sol-Gel por Template com Surfactantes*. Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2009.
62. Catafesta, J.; *Expansão Térmica Sintonizável do ZrW_2O_8* . Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, **2007**.
63. Chang, L.L.Y., Scroger, M.G., Phillips, B.; Condensed phase relations in systems ZrO_2 - WO_2 - WO_3 and HfO_2 - WO_2 - WO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**, 50(4), 211.
64. Graham, J., Wadsley, A.D., Weymuth, J.H., Williams, L.S.; A new ternary oxide, ZrW_2O_8 . *J. Am. Ceram. Soc.*, **1959**, 42(11), 570.
65. Kameswari, U., Sleight, A.W., Evans, J.S.O.; Rapid synthesis of ZrW_2O_8 and related phases, and structure refinement ZrW_2MoO_8 . *Inter. J. Inor. Mater.*, **2000**, 2, 333.
66. Martinek, C., Hummel, F.A.; Linear thermal expansion of three tungstates. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1968**, 51(4), 227.
67. Mary, T.A., Evans, J.S.O., Vogt, T., Sleight, A.W.; Negative expansion from 0.3 to 1050 kelvin in ZrW_2O_8 . *Science*, **1996**, 272(5258), 90.
68. Sleight, A.W.; Isotropic negative thermal expansion. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1998**, 28, 29.
69. Figueirêdo, C.A.; *Estrutura e propriedades elásticas das fases alpha e gama do ZrW_2O_8* . Dissertação de Mestrado. PGMAT, Universidade de Caxias do Sul, 2007.
70. Missell, F.P., Jornada, J.A.H. da, Perottoni, C.A.; Material para reduzir protusão térmica dos pólos em gravação magnética, PI 0604612 – 6 A2, 19 out 2006.
71. Catafesta, J., Zorzi, J.E., Perottoni, C.A., Gallas, M.R., Jornada, J.A.H. da; Tunable linear thermal expansion coefficient of amorphous zirconium tungstate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006,

89(7), 2341.

72. Fleming, D.B., Johnson, D.W., Lemaire, P.J.; Article comprising a temperature compensated optical fiber refractive index. US Patent 5694503, 02 dez. 1997.

73. Holzer, H., Dunand, D.; Phase transformation and thermal expansion of Cu/ZrW₂O₈ metal matrix composites. *J. Mater. Res.*, **1999**, 14(3), 780.

74. Ylmaz, S.; Phase transformations in thermally cycled Cu/ZrW₂O₈ composites investigated by synchrotron x-ray diffraction. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2002, 14, 365.

75. Sleight, A.W.; Isotropic negative thermal expansion. *Annu. Ver. Matr. Sci.*, **1998**, 28, 29.

76. Perottoni, C.A., Zorzi, J.E., Jornada. J.A.H. da; Entropy increase in the amorphous-to-crystalline phase transition in zirconium tungstate. *Solid State Commun.*, **2005**, 134, 319.

77. Goldstein, Joseph, (Org.); *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3^a Ed., New York; Springer, **2003**.

78. Dedavid, B.A., Gomes, C.I., Machado, G.; *Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras*. EDIPUCRS, Porto Alegre, **2007**.

79. Silverstein, Robert Milton, Webster, Francis X., Kiemle, David J.; Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7^a Ed. Rio de Janeiro: LTC, **2006**.

80. Ionashiro, M.; *Fundamentos da Termogravimetria, Análise térmica Diferencial. Calorimetria exploratória diferencial*. Giz Editorial.

81. Roisnel, T., Rodriguez-Carvajal, J.; WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. *Materials Science Forum*, **2001**, 378, 118.

82. The Rietveld Method. Edited by R. A. Young, *IUCr Monographs on Crystallography*. 5, **1993**.

83. Cullity, B.D., Stock, S.R.; *Elements of X-Ray Diffraction*. 3 ed., Prentice Hall, New Jersey, **2001**.

84. Morais, R.F.; *Caracterização por Microscopia eletrônica de transmissão do Aço SAE 5115 microligado ao nióbio para cementação em altas temperaturas*. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais – PPGEM, UFRGS, 2002.

85. Padilha, A.F., Ambrózio, F.F.; *Técnicas de Análise Micro Estrutural*. Hemus (Leopardo Editora), **2004**.

86. Campos, S.S.; *Precipitação fina de carbonetos em aço comercial microligado ao nióbio e titânio, com processamento industrial de laminação para tiras a quente*. Programa de Pós-

Graduação em Ciência e Engenharia de Matérias, UFSCAR, **1998**.

87. Kestenback, H.J., Bota, W.J.; *Microscopia Eletrônica de Transmissão*. ABM, **1994**.

88. Andrew, K.W., Dyson, D.J., Keon, S.R.; *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*, 2nd Ed. Plenum Press, New York, **1971**.

89. Svehla, S.; *Vogel's Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganis Analysis*. P. 510, 5th Ed. Longman Group Limited, New York, **1979**.

90. Huang, C., Tang Z., Zhang Z.; Differences between Zirconium Hydroxide ($Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$) and Hydrous Zirconia ($ZrO_2 \cdot nH_2O$). *Journal American Ceramic Society*, **2001**, 84(7), 1637.

91. Huang, C., Tang, Z., Zhang, Z., Gong, J.; Study on a New, Environmentally Benign Method and Its Feasibility of Preparing Nanometer Zirconia Powder. *Materials Research Bulletin*, **2000**, 35, 1503.

92. Davidson, G.; *Spectroscopic Proprieties of Inorganic and Organometallic Compounds*. Vol. 35, p. 243, RSC: Manchester, UK, 2002.

93. Lábár, J.L.; Consistent Indexing of a (set of) Single Crystal SAED Pattern(s) with the ProcessDiffraction Program. *Ultramicroscopy*, **2005**, 103, 237.

94. Achary, S.N., Mukherjee, G.D., Tyagi, A.K., Vaidya, S.N.; Preparation, thermal expansion, high pressure and high temperature behavior of $Al_2(WO_4)_3$. *Journal of Materials Science*, **2002**, 37, 2501.

95. Shenderova, O.A., Gruen, D.M.; *Ultrananocrystalline Diamond Synthesis, Properties and Applications*. William /Andrew Publishing, New York, USA, **2006**.

96. Chen, C., Yang, X., Chiang, A.S.T.; An aqueous process for the production of fully dispersible t – ZrO_2 nanocrystals. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2009**, 40, 296.

7 – ANEXO

Método da Largura Integral – referência 82.

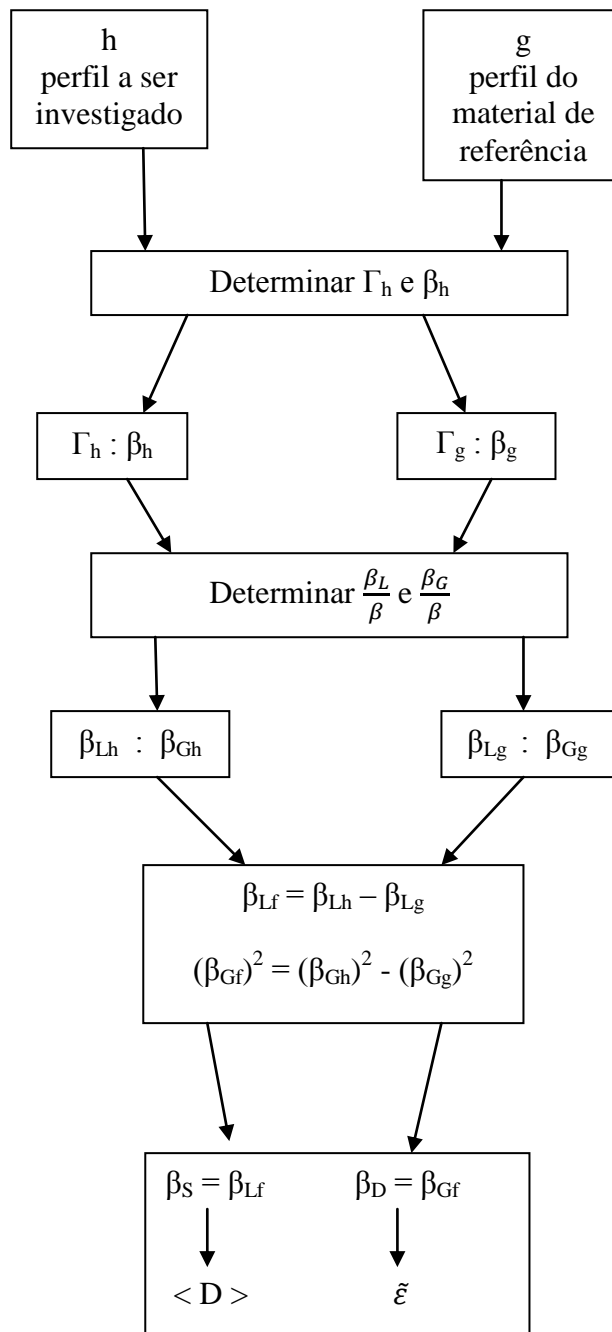


Figura 38. Fluxograma para o cálculo do domínio coerente pelo método da largura integral. Adaptado da referência [82].

Onde :

$$\langle D \rangle_v = \frac{\lambda}{\beta_S \cos \theta}$$

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{1}{4} \beta_D \cot \theta.$$

Os picos foram analisados em um perfil pseudo-Voigt, usando o software *FullProf Suite - Winplotr*, para determinar os seguintes parâmetros:

Γ (FWHM), β (amplitude integral), A (área), $\eta = N_a + N_b \cdot 2\theta$.

Com estes parâmetros foram determinados os seguintes valores:

$$\frac{\beta_L}{\beta} = 0,017475 + 1,500484\eta - 0,534156\eta^2$$

$$\frac{\beta_G}{\beta} = 0,184446 + 0,812692 \cdot \sqrt{(1 - 0,998497\eta)} - 0,659603\eta + 0,44542\eta^2$$

A tabela a seguir apresenta os resultados obtidos usando o método da largura integral para o cálculo do domínio coerente das partículas. Os cálculos foram feitos usando os picos em torno de $2\theta = 30,2^\circ$ para a zircônia hidratada e $t - \text{ZrO}_2$ e $2\theta = 28,2^\circ$ para $m - \text{ZrO}_2$. entre 28° e 33° , apresentados no difratograma da figura 34.

Dados do silício:

Posição (2θ) - 28,398867⁰

Γ (FWHM) - 0,125543

η - 0,383100

β - 0,000917

β_{Lg} - 0,000471

β_{Gg} - 0,000583

Temperatura	Posição (2 θ)	Γ (FWHM)	η	β L h	β G h	β S (rad)	β D (rad)	θ (rad)	< D > (nm)	ε
Ambiente	30,113800	4,945117	0,807754	6.29889	2.133138	0.108365	0.037206	0.262792	1,472	0.034576
500	30,230095	3,432277	0,786032	4.241955	1.556772	0.072969	0.027137	0.263807	2,187	0.025118
550	30,177208	3,021183	0,781365	3.713069	1.384239	0.063739	0.024122	0.263346	2,503	0.022368
600	30,171471	2,502361	0,674433	2.676890	1.383986	0.045654	0.024117	0.263296	3,495	0.022368
700	30,157028	1,964804	0,404489	1.291534	1.486291	0.021476	0.025906	0.263170	7,430	0.024038
800	30,162195	1,363800	0,383815	0.852686	1.052222	0.013816	0.018315	0.2631215	11,548	0.016992
850	30,172508	0,711775	0,402653	0.517661	0.529216	0.007064	0.009317	0.263298	22,586	0.008641
900	30,173548	0,455403	0,389299	0.251346	0.382201	0.003971	0.005949	0.263311	40,181	0.005517
1000	28,196520	0,378881	0,487660	0.280394	0.281973	0.004157	0.004397	0.246055	38,209	0.004376
1100	28,159666	0,197561	0,488472	0.166085	0.149582	0.001675	0.001977	0.274125	94,808	0.001971
1200	28,165180	0,206322	0,411545	0.178510	0.105248	0.001368	0.002342	0.245780	116,118	0.002334
1300	28,123896	0,170127	0,467411	0.139520	0.120240	0.001203	0.001617	0.245426	132,055	0.001614

Imagens do Refinamento feito com o *software* Winplotr.

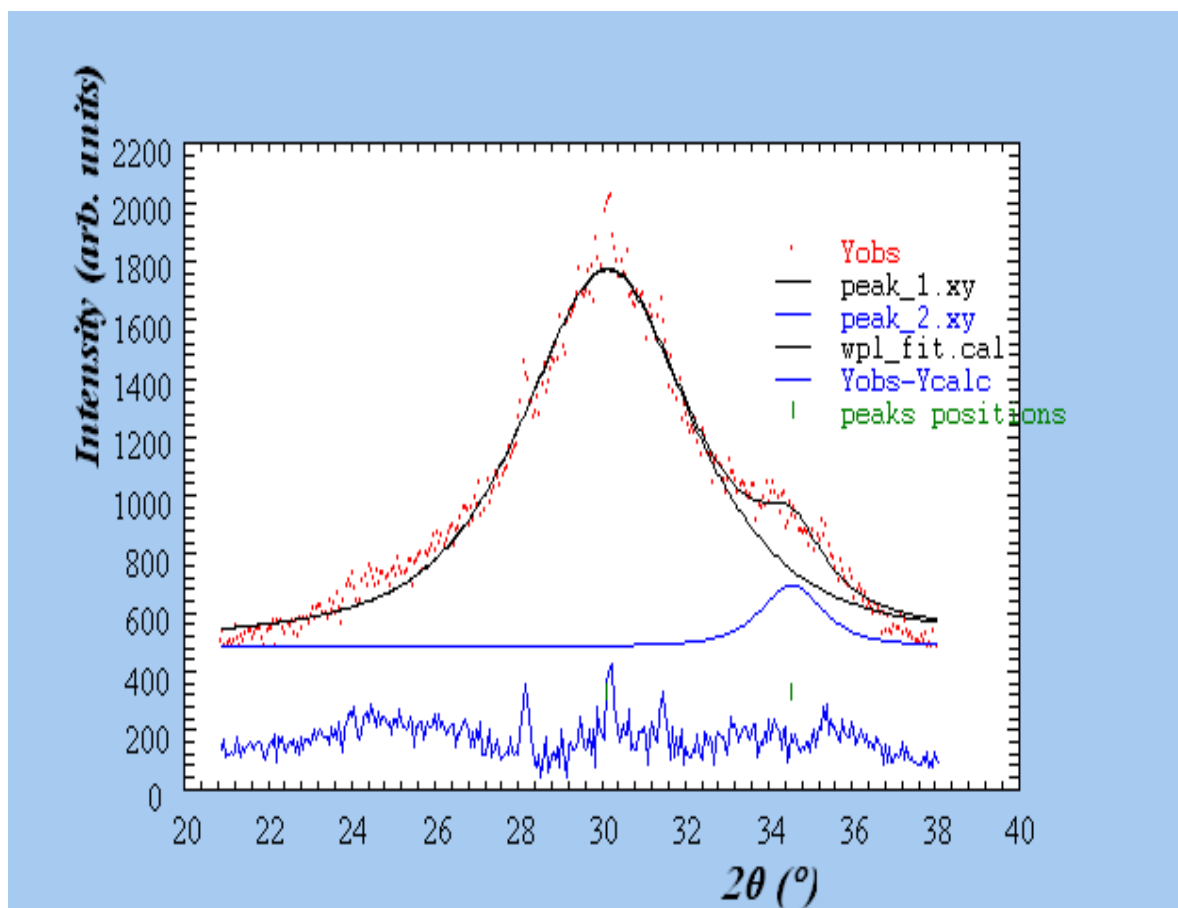


Figura 39. Refinamento para a curva da temperatura ambiente, pico em $2\theta = 30,2^\circ$.

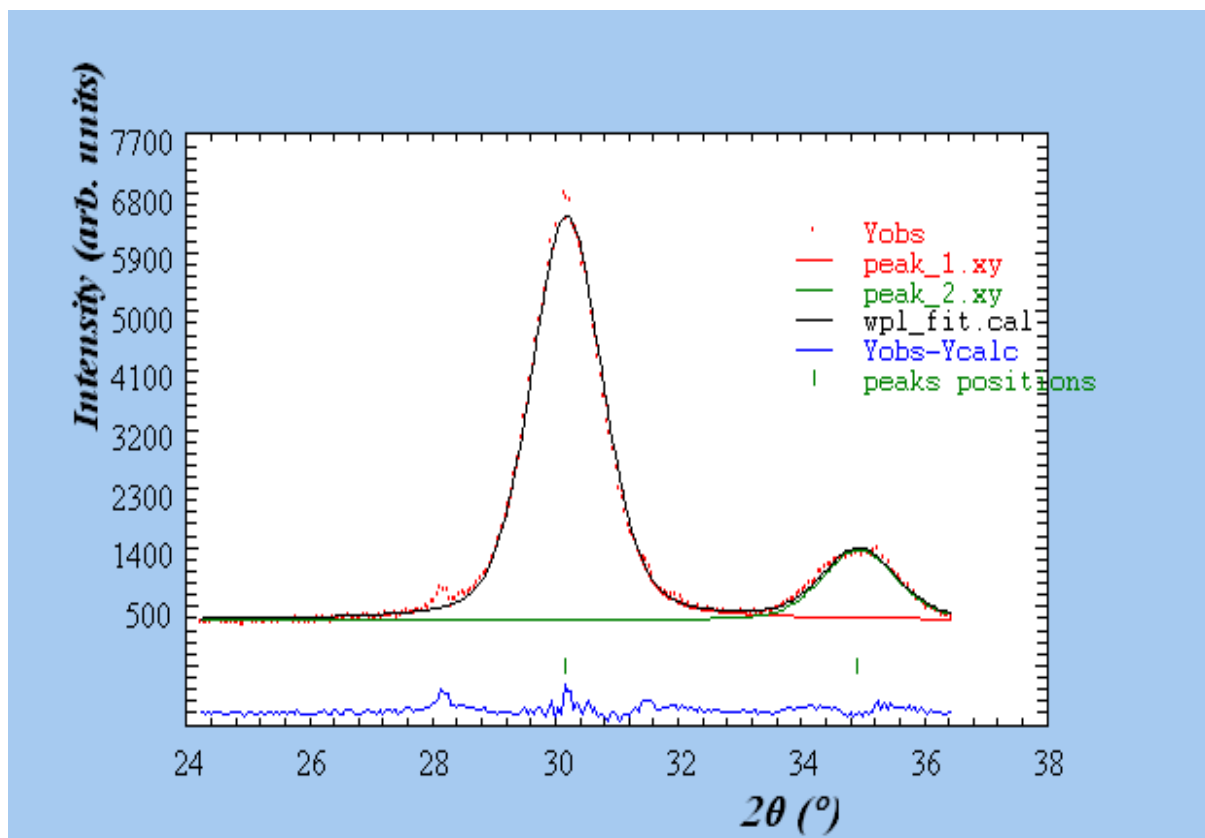


Figura 40. Refinamento para a curva da temperatura de 800°C, pico em $2\theta = 30,2^\circ$.

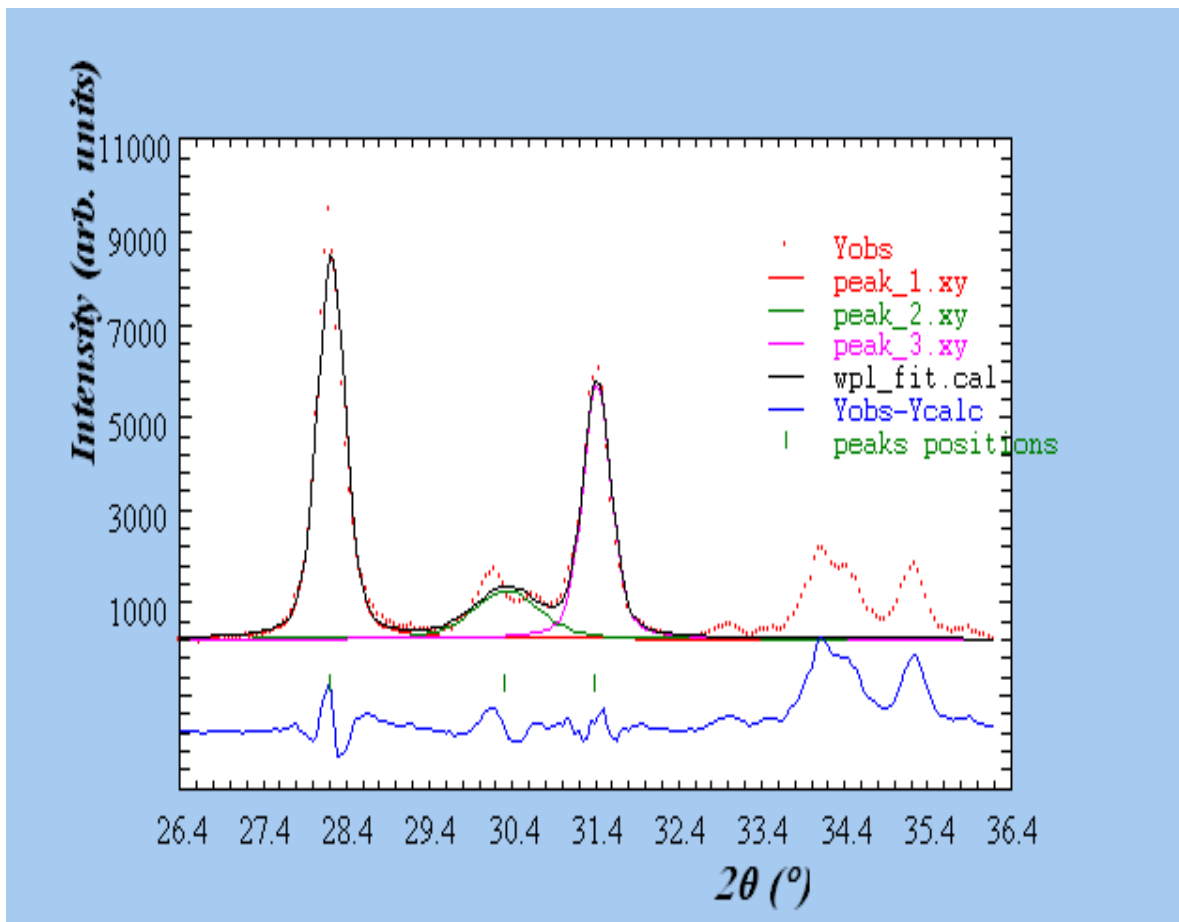


Figura 41. Refinamento para a curva da temperatura de 1000°C , picos em $2\theta = 28,2^\circ$ e $2\theta = 31,4^\circ$

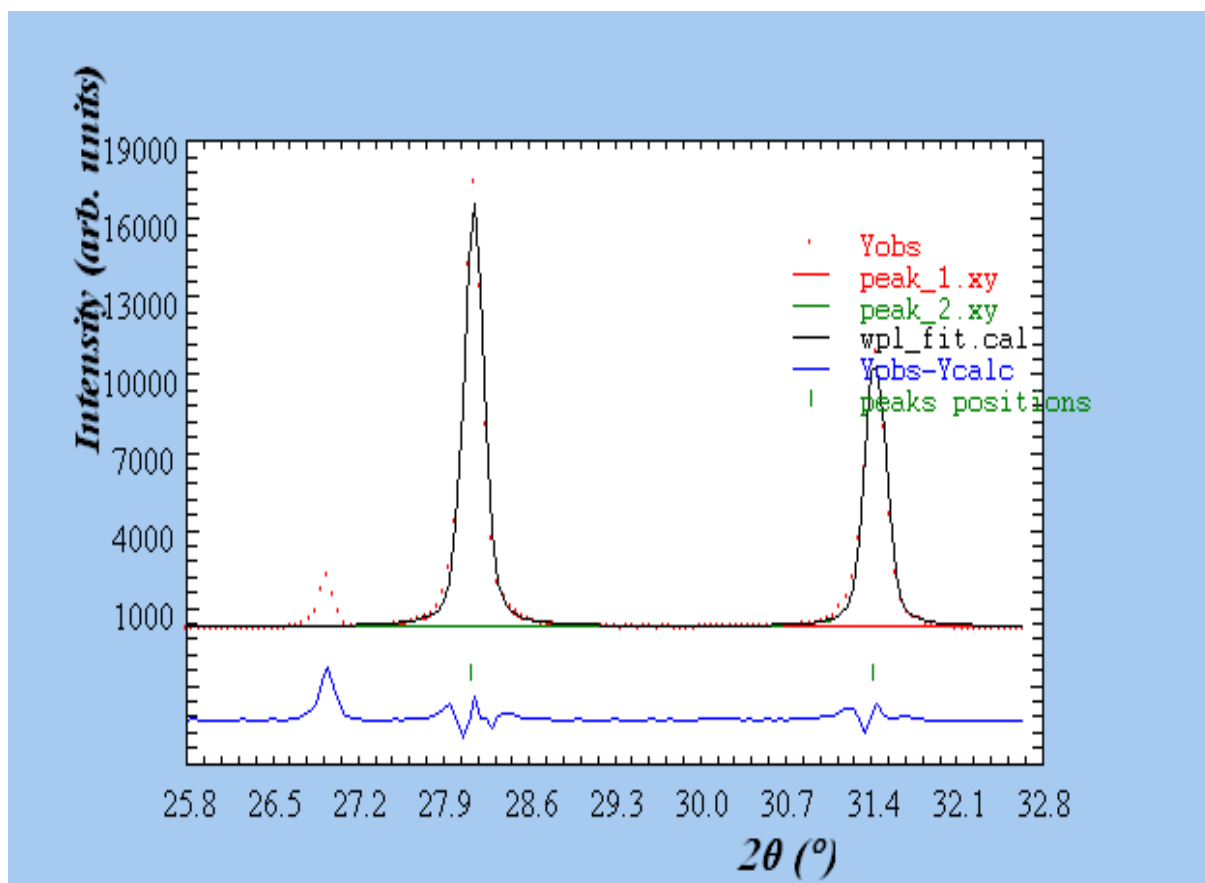


Figura 42. Refinamento para a curva da temperatura de 1300°C , picos em $2\theta = 28,2^\circ$ e $2\theta = 31,4^\circ$.

Difratograma dos precipitados obtidos na lixiviação do tungstato de zircônio com soluções de NaOH 1M, 0,1M

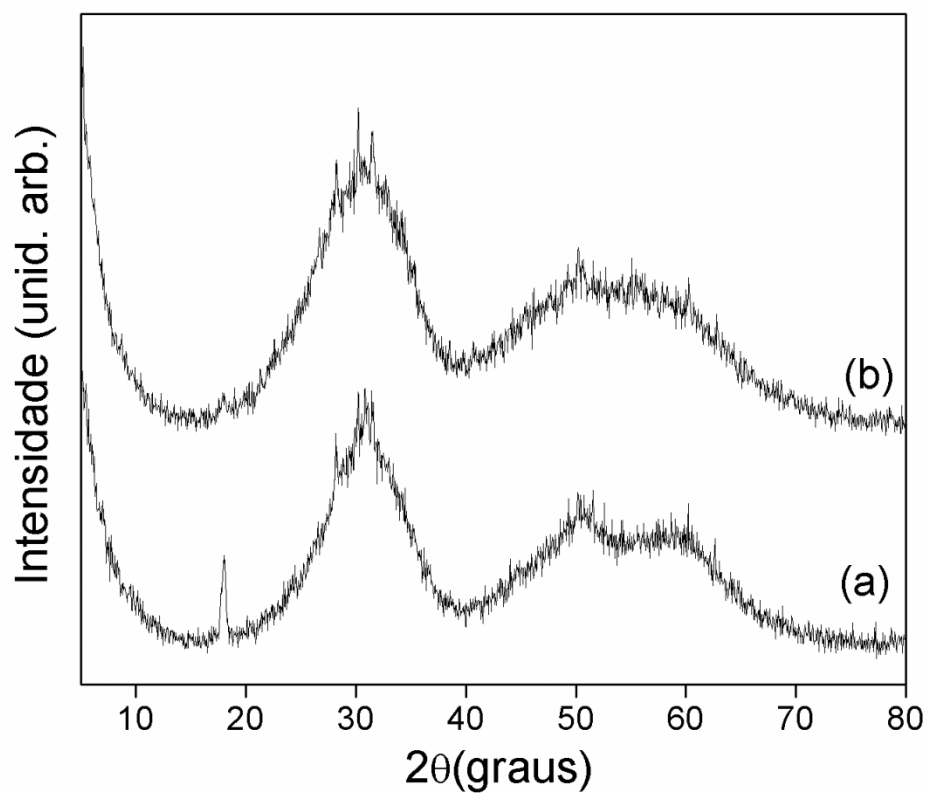


Figura 43. Padrão de difração de raios X do precipitado obtido da lixiviação do tungstato de zircônio em uma solução de NaOH: a) 0,1M e b) 1M.

