JOSÉ MARCOS STELZER ENTRINGER

Influência da adição de ânions cloreto, fluoreto e sulfato nas propriedades físico-químicas da zircônia sintetizada pelo método Pechini

SÃO PAULO

2012

JOSÉ MARCOS STELZER ENTRINGER

Influência da adição de ânions cloreto, fluoreto e sulfato nas propriedades físico-químicas da zircônia sintetizada pelo método Pechini

Trabalho apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

SÃO PAULO

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Entringer, José Marcos Stelzer
Influência da adição de ânions cloreto, fluoreto e sulfato nas propriedades físico-químicas da zircônia sintetizada pelo metodo Pechini / J.M.S. Entringer. -- São Paulo, 2012.
104 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Zircônia (Síntese) I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

FOLHA DE APROVAÇÃO

José Marcos Stelzer Entringer

Influência da adição de ânions cloreto, fluoreto e sulfato nas propriedades físico-químicas da zircônia sintetizada pelo método Pechini

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia. Área de concentração: Engenharia de Materiais

Aprovado em:

Banca Examinadora

Profª. Drª._____

Instituição:_____Assinatura:_____

Prof. Dr._____

Instituição:_____Assinatura:_____

Prof. Dr._____

Instituição:_____Assinatura:_____

Prof. Dr._____

Instituição:_____Assinatura:_____

Prof. Dr._____

Instituição:_____Assinatura:_____

DEDICATÓRIA

Às mulheres da minha vida:

Nali, Adriana, Júlia e Helena

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido o maior dos dons: a Vida!

Ao meu orientador Prof. Dr. Douglas Gouvêa por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo (Ifes) *campus* Vitória por ter me dado apoio incondicional para a realização do doutorado.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), em especial ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT), por me receber, acolher e fornecer os meios necessários para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por ter me fornecido uma bolsa de doutorado por dois anos.

Ao meu amigo Alex dos Santos Borges e a Marcelo Rosmaninho pelas análise de Raman realizadas na UFMG.

Ao meu amigo Kinglston Soares e a Gabriel Vieira Martins pelas análises de TG e DSC realizadas no Ifes *campus* Vitória,

À minha família, em especial à minha esposa Adriana, por todo carinho, compreensão e apoio.

À minha grande amiga Anna Carolina Borges da Silva pelo acolhimento, apoio e amizade incondicional que me permitiram uma temporada tranqüila em SP.

Aos meus amigos e colegas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais: Ricardo, Gilberto, Fausto, Silvio, Jorge, Edilene, Carola, Flávia, Ítalo, Caroline, Marta, Deise, Douglas, Hugo, Girley, Eduardo e Vitor, muito obrigado por tudo, principalmente pela amizade.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho.

" Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe Eu só levo a certeza de que muito pouco eu sei, eu nada sei... Cada um de nós compõe a sua história, e cada ser em si, carrega o dom de ser capaz e ser feliz."

(Almir Sater)

RESUMO

ENTRINGER, J. M. S. **Influência da adição de ânions cloreto, fluoreto e sulfato nas propriedades físico-químicas da zircônia sintetizada pelo método Pechini.** 2012. 104 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

Neste trabalho investigou-se a influência da adição dos ânions cloreto, fluoreto e sulfato nas propriedades físico-químicas de nanopós de zircônia sintetizada pelo método Pechini. Análises de fluorescência de Raios-X, difração de Raios-X, espectroscopia no infravermelho, área de superfície específica, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial por varredura, amplitude sônica eletrocinética e dilatometria foram realizadas para caracterizar os pós sintetizados. Os resultados obtidos mostraram que o tratamento térmico realizado para a obtenção dos pós retirou os ânions cloreto e fluoreto da composição química final da zircônia enquanto o ânion sulfato permaneceu. Mesmo sendo retirados os ânions cloreto e fluoreto influenciaram no processo de cristalização da zircônia modificando o tamanho de cristalito obtido. A permanência do ânion sulfato na composição química da zircônia se deve à maior energia de ligação com o cátion Zr^{4+} assim, observou-se uma maior influência deste ânion no processo de cristalização. Isso permitiu a formação de cristalitos menores e a estabilização da fase tetragonal da zircônia. Em todos os casos, as análises mostraram que a influência dos ânions se deu por segregação dos mesmos na superfície da zircônia o que, principalmente no caso do ânion sulfato, tende a reduzir a energia da superfície da zircônia através do aumento da área de superfície específica. Verificou-se também que o ânion sulfato pode ser retirado da superfície da zircônia através da lavagem do pó em meio básico. Esse procedimento permitiu aumentar a área de superfície específica e tende a melhorar sua sinterabilidade.

Palavras-chave: Zircônia, transformações de fases, adição de ânions, método Pechini, energia de superfície.

ABSTRACT

ENTRINGER, J. M. S. **Influece of anions chloride, fluoride, sulfate addition on the zirconia's physicochemical properties synthesized by the Pechini method.** 2012. 104 f. Thesis (Doctoral) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

In this study was investigated the influence of the addition of the chloride, fluoride and sulfate anions in the physico-chemical properties of zirconia nanopowders synthesized by the Pechini method. Analyses of X-ray fluorescence, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, specific surface area, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, electrokinetic sonic amplitude and dilatometry were performed to characterize the synthesized powders. The results showed that the heat treatment performed to obtain the powders removed the chloride and fluoride anions from the final chemical composition of the zirconium whereas the sulfate anion anion remained. Despite the chloride and fluoride anions removal, they influenced the crystallization process of the zirconium, modifying the size of the crystallite obtained. The permanence of the sulfate anion in the chemical composition of the zirconia is due to the higher binding energy with the Zr^{4+} cation, thus it was observed a greater influence of that anion in the crystallization process. That allowed the formation of smaller crystallites and the stabilization of the tetragonal phase of the zirconia. In all of the cases, the analyses showed that the influence of the anions occurred by their segregation on the surface of the zirconia which, particularly in the case of the sulfate anion, tends to reduce the surface energy of the zirconium by increasing the specific surface area. It was also found that the sulfate anion can be removed from the surface of the zirconia by washing the powder in a basic medium. That procedure increased the specific surface area and it tends to improve its sinterability.

Keywords: Zirconia, phase transformations, anions addition, Pechini's method, surface energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Gemas de zircônia cúbica..... 08
Figura 2 - Elementos de moagem de zircônia..... 08
Figura 3 - Almofarizes de zircônia para desaglomeração e trituração de pós cerâmicos..... 09
Figura 4 - Cadinhos de zircônia resistentes a ataques químicos e temperaturas elevadas..... 09
Figura 5 - Próteses de zircônia para uso em odontologia..... 09
Figura 6 - Três polimorfos da zircônia..... 10
Figura 7 - Mecanismos de estabilização de suspensões..... 17
Figura 8 - Esquema que representa uma partícula em solução com os contra-íons na superfície formando a camada de Stern..... 19
Figura 9 - Variação do potencial elétrico em função da distância da superfície da partícula..... 20
Figura 10 - Diferença entre o número de interações de uma partícula no interior de um líquido e de uma partícula na superfície do mesmo..... 21
Figura 11 - Ciclo de tratamento térmico para obtenção dos pós de zircônia..... 30
Figura 12 - Esquema de uma célula de reflectância difusa (DRIFT)..... 34
Figura 13 - Curva de perda de massa % (—) e calorimetria diferencial por varredura (—)..... 43
Figura 14 - Curva de perda de massa (%): (—) Resina pura, (—) Resina com 10% Cl^{1-}, (—) Resina com 10% F^{1-} e (—) Resina com 10% SO_4^{2-}..... 44
Figura 15 - Curva de DSC: (—) Resina pura, (—) Resina com 10% Cl^{1-}, (—) Resina com 10% F^{1-} e (—) Resina com 10% SO_4^{2-}..... 45
Figura 16 - Percentual de sulfato adicionado na resina em função do percentual de sulfato obtido após a queima..... 48
Figura 17 - Difratogramas para a zircônia aditivada com cloreto: (—) ZrO_2 0% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 0,5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 1% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 2% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 10% Cl^{1-}..... 49
Figura 18 - Difratogramas para a zircônia aditivada com fluoreto: (—) ZrO_2 0% F^{1-}; (—) ZrO_2 0,5% F^{1-}; (—) ZrO_2 1% F^{1-}; (—) ZrO_2 2% F^{1-}; (—) ZrO_2 5% F^{1-}; (—) ZrO_2 10% F^{1-}..... 50

Figura 19 - Detalhe dos difratogramas para a zircônia aditivada com fluoreto no intervalo de 2θ de 27 a 33º. (—) ZrO_2 0% F^{1-} ; (—) ZrO_2 10% F^{1-}..... 51

Figura 20 - Difratogramas para a zircônia aditivada com sulfato: (—) ZrO_2 0% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 0,5% SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 1% SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 2% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 10% SO_4^{2-}..... 52

Figura 21 - Diâmetro médio do cristalito obtido a partir dos difratogramas. (—) ZrO_2 aditivada com SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 aditivada com Cl^{1-} ; (—) ZrO_2 aditivada com F^{1-}..... 54

Figura 22 - Área de superfície específica dos pós de zircônia, sintetizados a partir do carbonato de zircônio (IV), em função da porcentagem molar de ânions adicionados. (—) ZrO_2 aditivada com SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 aditivada com Cl^{1-} ; (—) ZrO_2 aditivada com F^{1-}..... 55

Figura 23 - Variação da área de superfície específica em função da porcentagem molar de ânion. (—) ZrO_2 aditivada com SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 aditivada com Cl^{1-} ; (—) ZrO_2 aditivada com F^{1-}..... 57

Figura 24 - Tamanho estimado das partículas dos pós de zircônia. (—) ZrO_2 aditivada com SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 aditivada com Cl^{1-} ; (—) ZrO_2 aditivada com F^{1-}..... 58

Figura 25 - Micrografia da zircônia pura..... 59

Figura 26 - Micrografia da zircônia com 0,5% de cloreto..... 59

Figura 27 - Micrografia da zircônia com 0,5% de fluoreto..... 60

Figura 28 - Micrografia da zircônia com 0,5% de sulfato..... 60

Figura 29 - Micrografia da zircônia com 2% de cloreto..... 61

Figura 30 - Micrografia da zircônia com 2% de fluoreto..... 61

Figura 31 - Micrografia da zircônia com 2% de sulfato..... 62

Figura 32 - Micrografia da zircônia com 10% de cloreto..... 63

Figura 34 - Micrografia da zircônia com 10% de sulfato..... 63

Figura 35 - Espectros no infravermelho: (—) ZrO_2 0% SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 0,5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 1% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 2% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 10% SO_4^{2-}..... 64

Figura 36 - Espectros no infravermelho: (—) ZrO_2 0% Cl^{1-} ; (—) ZrO_2 0,5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 1% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 2% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 10% Cl^{1-}..... 65

Figura 37 - Espectros no infravermelho: (—) ZrO_2 0% F^{1-} ; (—) ZrO_2 0,5% F^{1-}; (—) ZrO_2 1% F^{1-}; (—) ZrO_2 2% F^{1-}; (—) ZrO_2 5% F^{1-}; (—) ZrO_2 10% F^{1-}..... 65

Figura 38 - Possíveis coordenações da hidroxila na superfície da zircônia..... 66

Figura 39 - Espectros no infravermelho: (—) ZrO_2 0% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 0,5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 1% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 2% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 10% SO_4^{2-}..... 67

Figura 40 - Espectros no infravermelho: (—) ZrO_2 0% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 0,5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 1% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 2% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 10% Cl^{1-}..... 68

Figura 41 - Espectros no infravermelho: (—) ZrO_2 0% F^{1-}; (—) ZrO_2 0,5% F^{1-}; (—) ZrO_2 1% F^{1-}; (—) ZrO_2 2% F^{1-}; (—) ZrO_2 5% F^{1-}; (—) ZrO_2 F^{1-}..... 68

Figura 42 - Espectros Raman para a resina com cloreto: (—) ZrO_2 0% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 0,5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 1% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 2% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 10% Cl^{1-}..... 70

Figura 43 - Espectros Raman para a zircônia aditivada com fluoreto. (—) ZrO_2 0%; (—) ZrO_2 0,5% F^{1-}; (—) ZrO_2 1% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 2% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 10% Cl^{1-}..... 71

Figura 44 - Espectros Raman para a resina com sulfato: (—) ZrO_2 0% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 0,5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 1% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 2% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 10% SO_4^{2-}..... 72

Figura 45 - Potencial zeta e condutividade em função do pH para a zircônia pura..... 74

Figura 46 - Potencial zeta e condutividade em função do pH para a zircônia com 2% em mol de sulfato..... 75

Figura 47 - Potencial zeta e condutividade em função do pH para a zircônia com 10% em mol de sulfato..... 76

Figura 48 - Espectros no infravermelho. (—) ZrO_2 pura ; (—) ZrO_2 2% SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 2% SO_4^{2-} lavada em pH=10,0..... 77

Figura 49 - Área de superfície específica para a zircônia pura; aditivada com 2% em mol de sulfato; aditivada com 2% em mol de sulfato lavada (L) em pH = 10,0; aditivada com 2% em mol de sulfato moída (M) em água DI e aditivada com 2% em mol de sulfato lavada e moída (LM) em pH = 10,0..... 78

Figura 50 - Curvas de dilatometria para: (—) ZrO_2 pura; (—) ZrO_2 com 2% em mol de sulfato e (—) ZrO_2 com 2% em mol de sulfato lavada em pH = 10,0 e moída (LM)..... 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas propriedades da zircônia..... 07
Tabela 2 - Comparação entre os parâmetros de rede para os três polimorfos do ZrO_2. 10
Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese da zircônia pelo método Pechini..... 27
Tabela 4 - Composição química do carbonato de zircônio (IV) utilizado como precursor obtida por FRX..... 41
Tabela 5 - Composição química do nitrato de zirconila utilizado como precursor obtida por FRX..... 42
Tabela 6 – Resultados de análise de fluorescência de raios X para os pós aditivados com fluoreto..... 46
Tabela 7 – Resultados de análise de fluorescência de raios X para os pós aditivados com cloreto..... 47
Tabela 8 – Resultados de análise de fluorescência de raios X..... 47
Tabela 9 - Percentual volumétrico relativo entre as fases monoclínica e tetragonal para a zircônia pura e para a zircônia com 10% em mol dos aditivos..... 53
Tabela 10 - Vibrações Raman de polimorfos da zircônia..... 72
Tabela 11 - Densidade dos corpos de prova antes (1) e após (2) o ensaio de dilatometria..... 80

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÂO **15**
2. OBJETIVO **16**
3. REVISÃO BIBLIOGRÀFICA **18**
3.1. Zircônia **18**
3.2. Transformação de fases **21**
3.3. Segregação **23**
3.4. Métodos de síntese da zircônia **24**
3.4.1. Método da fusão alcalina **24**
3.4.2. Método sol-gel **25**
3.4.3. Método Pechini **25**
3.5. Dispersão de pós cerâmicos **27**
3.6. Energia de superfície **32**
3.7. Aditivos **35**
4. MATERIAIS E MÉTODOS **38**
4.1. Metodologia de síntese **38**
4.1.1. Síntese utilizando carbonato de zircônio (IV) hidratado **39**
4.1.2. Síntese utilizando nitrato de zirconila **40**
4.1.3. Determinação da concentração de ZrO_2 na resina **40**
4.1.4. Tratamento térmico da resina **41**
4.2. Lavagem dos pós **42**
4.3. Prensagem dos pós **43**
4.4. Caracterização **43**
4.4.1. Determinação da área de superfície específica (método BET) **43**
4.4.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) **44**
4.4.3. Difração de Raios-X (DRX) **45**
4.4.4. Fluorescência de Raios-X (FRX) **46**
4.4.5. Amplitude sônica eletrocinética (ESA) **47**
4.4.6. Espectroscopia Raman **49**
4.4.7. Termogravimetria (TG) **50**
4.4.8. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) **50**
4.4.9. Dilatometria **51**

4.4.10. microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... **51**
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 53
5.1. Caracterização dos precursores por FRX..... 53
5.2. Caracterização das resinas..... 54
5.2.1. TG e DSC da resina pura..... **54**
5.2.2. TG e DSC das resinas aditivadas..... **56**
5.3. Caracterização dos pós..... 58
5.3.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)..... **58**
5.3.2. Difração de Raios-X (DRX)..... **61**
5.3.3. Análise da área de superfície específica (ASE-BET)..... **66**
5.3.4. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... **70**
5.3.5. Análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR)..... **76**
5.3.6. Análise de espectroscopia Raman..... **81**
5.3.7. Análise da amplitude sônica eletrocinética (ESA)..... **85**
5.4. Caracterização dos pós lavados..... 89
6. CONCLUSÕES..... 94
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 96

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos acompanham a humanidade desde os primórdios. As características desses materiais entre elas a estabilidade sob condições ambientais severas, a capacidade de isolamento térmico e elétrico e a resistência à deformação tornaram-nos importantes aliados na construção da civilização. Com o avanço da ciência e da tecnologia essas propriedades vêm sendo reconhecidas, aperfeiçoadas e novas aplicações para os materiais cerâmicos têm surgido.

As pesquisas permitiram desenvolver métodos mais eficazes de síntese, obter novos materiais e estabilizar e controlar as fases tecnologicamente importantes dos materiais cerâmicos. Mais recentemente, os trabalhos estão focados na obtenção e estudo de partículas nanométricas já que com a diminuição do tamanho das partículas e o conseqüente aumento de área específica, há importantes modificações nas propriedades físico-químicas do material.

Dentre os materiais cerâmicos o dióxido de zircônio (ZrO_2), também conhecido como zircônia, é um dos mais importantes do ponto de vista científico e industrial na atualidade. A utilização da zircônia pela humanidade em sistemas avançados tais como sensores de oxigênio, refratários e produção de energia, se tornou possível graças a pesquisa científica que permitiu o melhor aproveitamento das suas propriedades. Dentre os avanços adquiridos destaca-se a estabilização de fases da zircônia através da utilização de aditivos.

A introdução de aditivos é muito utilizada para influenciar as propriedades dos materiais cerâmicos e seus efeitos não se restringem ao interior da estrutura cristalina (*bulk*) já que a segregação dos dopantes (aditivos) para a superfície também é um caminho para modificar e controlar a estrutura cristalina [1]. Os aditivos utilizados para estabilizar as fases da zircônia são, normalmente, cátions tais como: Mg^{2+}, Ca^{2+} e Y^{3+}.

A motivação deste trabalho não é, porém, a adição de cátions. Resolveu-se analisar se os ânions, que estão sempre presentes durante a síntese de pós cerâmicos, também são capazes de influenciar as propriedades físico-químicas da zircônia. Assim, investigou-se a influência da adição dos ânions fluoreto (F^{1-}),

cloreto (Cl^{1-}) e sulfato (SO_4^{2-}) nas propriedades físico-químicas de nanopós de zircônia sintetizados pelo método Pechini.

2. OBJETIVO

Investigar a influência da adição dos ânions fluoreto (F^{1-}), cloreto (Cl^{1-}) e sulfato (SO_4^{2-}) no tamanho das partículas e na estabilidade dos polimorfos relacionados às propriedades físico-químicas de superfície de nanopós de zircônia sintetizados pelo método Pechini.

Para atingir esse objetivo desenvolveu-se o trabalho utilizando-se as seguintes etapas:

1. Preparação da resina precursora pelo método Pechini.
2. Adição dos ânions nas concentrações de 0,5%; 1%; 2%; 5% e 10% em mol.
3. Pirólise dos precursores poliméricos para obtenção dos pós em duas etapas: 450ºC por 4 horas e 500ºC por 15 horas.
4. Caracterização dos pós obtidos com:
    i. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR),
    ii. Potencial Zeta,
    iii. Fluorescência de Raios X (FRX),
    iv. Espectroscopia Raman,
    v. Área de Superfície Específica (ASE),
    vi. Difração de Raios X (DRX),
    vii. Dilatometria,
    viii. Microscopia eletrônica de varredura (MEV),
    ix. Termogravimetria (TG),
    x. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).

5. Moagem dos pós de ZrO_2 puro e ZrO_2 2% SO_4^{2-} em pH = 10,0 com posterior lavagem.
6. Prensagem dos pós de ZrO_2 puro, ZrO_2 2% SO_4^{2-} e ZrO_2 2% SO_4^{2-} lavado e moído em pH = 10,0 para análise de dilatometria.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Zircônia

O dióxido de zircônio cuja fórmula é ZrO_2, também conhecido como zircônia, ocorre raramente na natureza tendo sido descrita pela primeira vez em 1892 por Joseph Baddeley a partir de descobertas no Sri Lanka. Em sua homenagem o mineral que contém ZrO_2 foi denominado Badeleíta (*Baddeleyite*). Esse mineral pode ser encontrado também no Brasil especialmente em Minas Gerais e São Paulo [2].

Devido a escassez natural de zircônia normalmente o ZrO_2 é sintetizado a partir do silicato de zircônio (IV) ($ZrSiO_4$) encontrado na natureza no mineral denominado Zircão[2].

A zircônia apresenta grande estabilidade física e química o que permite sua utilização em várias áreas tais como: catálise, sensores de oxigênio, joalheria, próteses médicas e odontológicas, refratários entre outras. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas da zircônia.

Tabela 1 - Algumas propriedades da zircônia [3].

Propriedades	Valores médios
Densidade	5,68 g/cm^3
Ponto de fusão	2715 ºC
Ponto de ebulição	4300ºC
Índice de refração	2,13
Dureza vickers	8,8 (Mohs)
Módulo de elasticidade	205 GPa

A elevada dureza e o índice de refração da zircônia permitem que a variedade denominada zircônia cúbica seja utilizada na joalheria como substituto do diamante (Figura 1).

Figura 1 - Gemas de zircônia cúbica

A densidade, o ponto de fusão e a dureza da zircônia aliadas às excelentes propriedades mecânicas, como por exemplo, o elevado módulo de elasticidade são requisitos desejáveis para a confecção de peças e equipamentos que trabalham em condições severas tais como temperaturas elevadas, grande abrasão e ataque químico. As Figuras 2, 3 e 4 apresentam equipamentos confeccionados com zircônia que trabalham nessas condições.

Figura 2 - Elementos de moagem de zircônia.

Figura 3 - Almofarizes de zircônia para desaglomeração e trituração de pós cerâmicos.

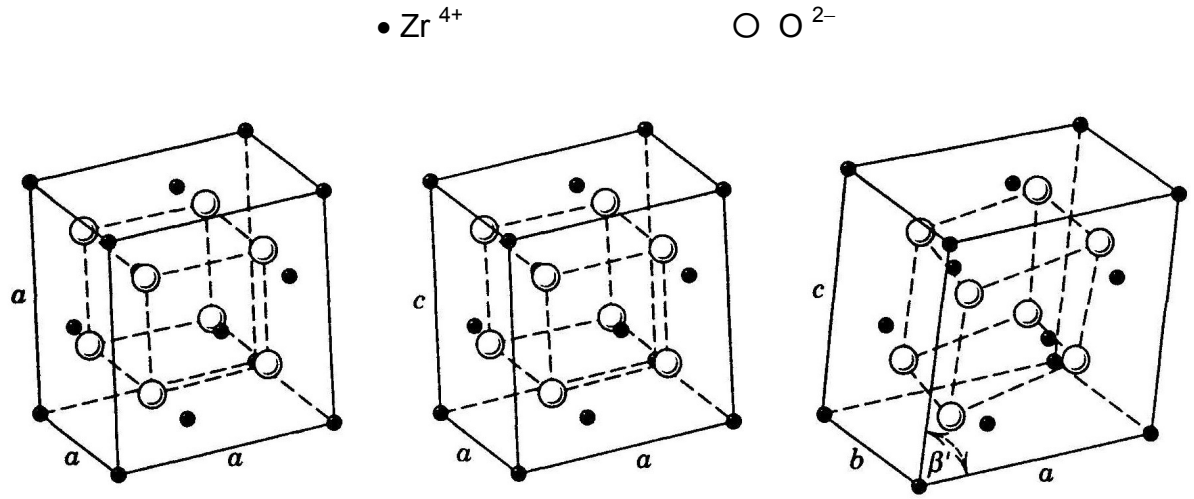
Figura 4 - Cadinhos de zircônia resistentes a ataques químicos e temperaturas elevadas.

Outra característica importante da zircônia é a biocompatibilidade. Materiais cerâmicos vêm sendo utilizados na confecção de próteses dentárias e ortopédicas com sucesso. Dentre esses materiais a zircônia se destaca pelas suas excelentes propriedades mecânicas e capacidade de se integrar aos ossos dos pacientes [4]. A Figura 5 ilustra a utilização da zircônia na produção de próteses.

Figura 5 - Próteses de zircônia para uso em odontologia.

3.2. Transformação de fases

A zircônia apresenta polimorfismo com três formas cristalinas distintas: zircônia cúbica (c), zircônia tetragonal (t) e zircônia monoclínica (m) (Figura 6). A fase m é estável desde a temperatura ambiente até ~1240°C. Entre ~1240°C e ~2370°C a fase estável é a t. Acima de 2370°C até o ponto de fusão (~2680°C) a fase c é estável. As estruturas das fases são apresentadas na Figura 6.



i) Cúbica ii) Tetragonal iii) Monoclínica

Figura 6 - Três polimorfos da zircônia [5].

Observa-se que há modificações entre os parâmetros de rede para as três fases. A Tabela 2 apresenta um resumo desses parâmetros.

Tabela 2 - Comparação entre os parâmetros de rede para os três polimorfos do ZrO_2.

Sistema Cristalino	Relação entre as arestas	Ângulos Interaxiais	Número Coordenação*
Cúbico	todas iguais	todos iguais a 90 º	8
Tetragonal	c ~ 1,02a	todos iguais a 90 º	8
Monoclínico	a ≠ b ≠ c	β' < 90º	7

***Em relação ao átomo de Zr.**

A fase cúbica da zircônia apresenta estrutura de fluorita. Esta estrutura é comum em compostos binários nas quais o cátion é grande o suficiente para que o número de coordenação seja 8.

Embora a fase cúbica seja estável em altas temperaturas para a zircônia pura é possível estabilizá-la com a adição de óxidos de metais tais como: CaO, MgO e Y_2O_3 [6, 7, 8, 9 e 10]. Castro *et al.* [11] demonstraram que a adição de MgO entre 10 e 40% em mol promoveram a formação de solução sólida de Mg na zircônia e a fase cúbica foi estabilizada. A estabilização da fase cúbica é importante do ponto de vista tecnológico porque permite a produção de sensores de oxigênio. A adição de cátions, em quantidades adequadas, com valências menores que a do Zr^{4+}, promove o surgimento de vacâncias de oxigênio na estrutura da zircônia cúbica que permite a condução de íons O^{2-} [12]. Além disso, a estabilização da fase cúbica da zircônia fornece um substituto para o diamante na indústria de pedras preciosas.

A transformação de fase t $\rightarrow$ m também apresenta aplicações tecnológicas importantes. Com pequenas adições dos cátions anteriormente citados é possível estabilizar a fase tetragonal à temperatura ambiente tornando-a metaestável. A transformação t $\rightarrow$ m provoca uma expansão volumétrica na rede cristalina da ordem de 4,7%. Quando essa mudança de fase é estimulada por uma formação de trinca a energia absorvida associada com a expansão volumétrica pode ser utilizada para impedir a propagação da trinca aumentado a resistência do corpo cerâmico [5].

A transformação de fases da zircônia também está relacionada com a energia de superfície. Como foi dito anteriormente a fase tetragonal da zircônia é estável em temperaturas elevadas e se transforma na fase monoclínica com o resfriamento. Essa transformação tem sido explicada através da diferença entre a energia de superfície da fase monoclínica e da fase tetragonal. Essa hipótese foi investigada diretamente por Pitcher *et al.* [13] utilizando um calorímetro de alta temperatura com banho de óxido fundido. Os autores mediram o excesso de entalpia da zircônia nanocristalina nas formas tetragonal, monoclínica e amorfa e concluíram que, com o aumento da área de superfície/interface, a zircônia monoclínica apresenta aumento da energia de superfície mais rápido que a zircônia tetragonal. Também concluíram que a zircônia amorfa possui a menor energia de superfície e se torna

energeticamente favorável em relação às fases cristalinas para grandes áreas de superfície específica[13] .

3.3. Segregação

A composição química e as propriedades relacionadas com as interfaces de um material são diferentes das encontradas no interior do retículo cristalino (*bulk*). Essas diferenças são influenciadas por um fenômeno termodinâmico conhecido como segregação. Esse fenômeno descreve o enriquecimento da superfície em elementos e níveis de concentração diferentes daqueles do *bulk* devido ao excesso de energia das interfaces [14].

Nowotny *et al.* estudaram a segregação na zircônia e chegaram às seguintes conclusões: I) a segregação resulta num substancial enriquecimento da superfície e das camadas interfaciais dos contornos de grão em solutos colocados intencionalmente (dopantes) e não-intencionalmente (impurezas); II) a segregação influencia significativamente as propriedades eletroquímicas da zircônia; III) a segregação de impurezas na zircônia estabilizada com ítria (YSZ) dificulta o transporte de oxigênio; IV) a avaliação da segregação, juntamente com outras propriedades como estrutura e microestrutura, é um aspecto fundamental para a caracterização da zircônia [14].

Allemann et al. estudaram o crescimento de grão da zircônia dopada com diferentes cátions. Concluíram que o crescimento de grão pode variar por um fator de até 10^4 devido à dopagem com cátions e que o mecanismo que controla a segregação de cátions é a difusão. O estudo demonstrou também que impurezas influenciaram o crescimento de grão através da formação de uma segunda fase nos contornos. Nesse caso, o controle do crescimento de grão depende da mobilidade, morfologia e da quantidade de precipitação [15].

Esteves *et al.* analisaram o efeito da adição de fluoreto ao óxido de estanho sintetizado pelo método Pechini. Os autores observaram que a adição de fluoreto causou um decréscimo no tamanho de grão e, conseqüentemente, um aumento na área de superfície específica. Os dados de difração de raio-X (DRX) não demonstraram a formação de solução sólida assim, os autores concluíram que o

fluoreto segregou para a superfície do SnO_2 o que comprova que tal fenômeno não ocorre somente com cátions [16].

Neste trabalho foram observados resultados semelhantes aos de Esteves *et al.* [16] especialmente no que diz respeito à influência da adição de sulfato na resina de zircônia. Os resultados apresentados mais à frente demonstram que a segregação do sulfato influenciou diretamente as propriedades de tamanho de grão e estabilidade dos polimorfos da zircônia.

3.4. Métodos de síntese da zircônia

Apresenta-se a seguir o principal método industrial de obtenção do dióxido de zircônio (IV) (zircônia) que visa produzir grandes quantidades de zircônia para utilização na indústria de refratários, sensores de oxigênio e catalisadores, entre outras. Também são apresentados dois dos métodos laboratoriais de síntese da zircônia que visam produzir pequenas quantidades de ZrO_2 com elevada pureza e com o máximo possível de controle sobre o tamanho das partículas obtidas. Esses métodos normalmente são utilizados em laboratórios de pesquisa onde o controle sobre as características físico-químicas do material sintetizado é fundamental para sucesso das investigações científicas.

3.4.1. Método da fusão alcalina

O método industrial mais utilizado para se obter a zircônia se inicia pela fusão alcalina do silicato de zircônio (IV) ($ZrO_2 \cdot SiO_2$). O minério é aquecido com NaOH a 600ºC:

$$ZrO_2 \cdot SiO_2 + 4\ NaOH \rightarrow Na_2ZrO_3 + Na_2SiO_3 + 2\ H_2O \qquad (1)$$

O zirconato de sódio (Na_2ZrO_3) sofre posterior hidrólise:

$$Na_2ZrO_3 + 3\ H_2O \rightarrow Zr(OH)_4 + 2\ NaOH \qquad (2)$$

A desidratação do hidróxido ($Zr(OH)_4$) leva à obtenção da zircônia (ZrO_2) [17].

São apresentados a seguir alguns dos mais importantes métodos laboratoriais de síntese de pós cerâmicos utilizados para a obtenção de zircônia. Esses métodos

são preferidos porque permitem obter pós com grande homogeneidade química e controle no tamanho das partículas obtidas.

3.4.2. Método sol-gel

O método de síntese sol-gel envolve, fundamentalmente, reações de hidrólise e policondensação. Esse método consiste em promover a hidrólise de compostos moleculares, normalmente alcóxidos metálicos, contendo o íon de interesse [18]. A facilidade com que os alcóxidos reagem com a água explica a extensa utilização desses precursores no método sol-gel. A reação genérica de hidrólise de um alcóxido é dada pela Equação 3:

$$\underset{\textbf{Alcóxido metálico}}{M\text{—}OR} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\textbf{Hidróxido metálico}}{M\text{—}OH} + \underset{\textbf{Álcool}}{ROH} \qquad (3)$$

As partículas do hidróxido metálico se organizam formando uma rede tridimensional que retêm água no seu interior, ou seja, ocorre a formação de um gel.

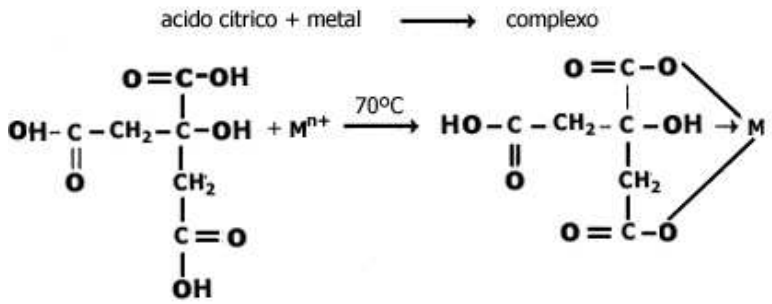
Guglielmi e Cartulan [19] estudaram precursores para utilização no método sol-gel de obtenção de pós cerâmicos. Os autores destacaram a importância dos alcóxidos para esse método e analisaram várias propriedades físico-químicas desses compostos entre elas: capacidade de oligomerização, volatilidade, interação com alcoóis e com outros alcóxidos além da capacidade de hidrólise. Os autores destacaram ainda que há precursores que não são alcóxidos tais como sais inorgânicos e orgânicos dos cátions de interesse. Nesse caso a formação do hidróxido metálico se dá pelo controle de pH a fim de tornar o meio básico e permitir a formação do hidróxido metálico.

Trakarnpruk e Sukkaew [18] sintetizaram $Ni/MgOZrO_2$ através de uma variação do método sol-gel utilizando sais inorgânicos, ácido cítrico como agente quelante e KOH para controle de pH.

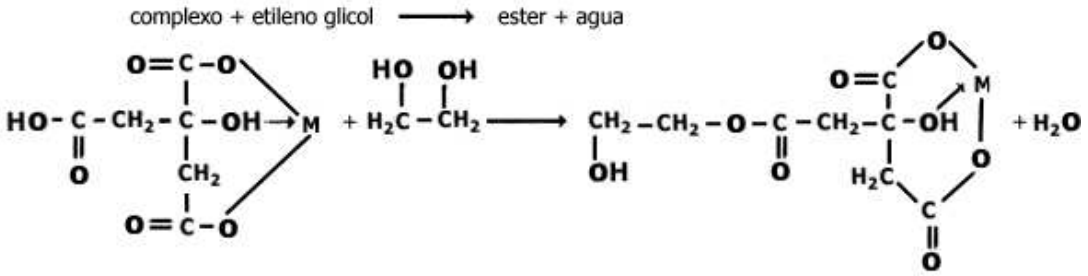
3.4.3. Método Pechini

O método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi desenvolvido por M. P. Pechini e patenteado pelo Escritório de Patentes dos Estados Unidos em 1967 [20]. O método consiste em complexar os cátions de interesse com um agente quelante que é um ácido policarboxílico.

Posteriormente, adiciona-se um agente polimerizante, normalmente um poliálcool, capaz de reagir com grupos funcionais do agente quelante produzindo uma resina polimérica. O agente quelante mais utilizado é o ácido cítrico enquanto o agente polimerizante preferido é o etilenoglicol. O agente quelante é um sal do cátion de interesse são misturados e homogeneizados com ligeiro aquecimento até que ocorra completa solubilização. A seguir adiciona-se o poliálcool e aquece-se a mistura até que ocorra a reação de esterificação entre os grupos hidroxila do poliálcool e os grupos carboxila restantes do ácido policarboxílico resultando num poliéster (resina). A resina é então queimada em temperaturas da ordem de 400ºC para que toda a matéria orgânica seja transformada em dióxido de carbono e água e se obtenha o óxido desejado. As reações que ocorrem quando são utilizados ácido cítrico como agente quelante e etilenoglicol como agente polimerizante são dadas pelas Equações 4 e 5:



(4)



(5)

O método Pechini permite obter pós com elevada homogeneidade química e elevada área de superfície que permitem investigar a influência de aditivos nas propriedades físico-químicas de pós nanométricos.

O método Pechini é muito utilizado na síntese de pós cerâmicos no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) da USP. Para citar alguns exemplos: Castro [21] utilizou o método Pechini para sintetizar alumina no estudo da transição

$\gamma \rightarrow \alpha$ do Al_2O_3, Marcos [22] utilizou o método Pechini para sintetizar zircônia no estudo dos efeitos de superfície na síntese e estabilização do ZrO_2, Brito [23] utilizou o método Pechini para síntese de titanato de bário no estudo da físico-química de superfície de nanopós de $BaTiO_3$ e Gouvêa [24] sintetizou dióxido de estanho utilizando o método Pechini para estudar o efeito da segregação do manganês na morfologia dos pós e na sinterização do SnO_2.

3.5. Dispersão de pós cerâmicos

O processamento de pós cerâmicos normalmente inclui etapas onde os mesmos são dispersos num líquido formando uma suspensão coloidal. Assim, é importante analisar como será o comportamento das partículas nessa suspensão. Além disso, a análise do comportamento das partículas em suspensão pode fornecer informações valiosas sobre a composição da superfície das mesmas. Essas informações tornam possível modificar a superfície das partículas com o objetivo de facilitar o processamento das mesmas.

Neste trabalho a análise do comportamento dos pós de zircônia numa dispersão com pH variável é utilizada para permitir a troca de espécies químicas ligadas à superfície por outras que tendem a permitir maior facilidade de processamento.

Partículas em suspensão num determinado fluido movimentam-se aleatoriamente e chocam-se umas com as outras. Esse fenômeno é conhecido como movimento browniano e se deve ao choque das moléculas do fluido com as partículas em suspensão. É possível que as partículas se aglomerem, quando entram em contato umas com as outras, devido às interações de natureza elétrica que existem entre elas. Essas interações são conhecidas como forças de van der Waals e são originadas pela formação de dipolos induzidos ou permanentes nas partículas. Também é possível que as partículas não apresentem tais dipolos e assim não se aglomerem [25].

As suspensões nas quais as partículas não formam aglomerados são chamadas de estabilizadas e são importantes do ponto de vista do processamento e utilização das mesmas. As tintas, os medicamentos, as barbotinas, entre outros, são

exemplos de suspensões nas quais as partículas devem ficar em suspensão o maior tempo possível. Há basicamente três tipos de estabilização de suspensões, ou seja, três tipos de mecanismos que visam evitar a formação de aglomerados [25] (Figura 7).

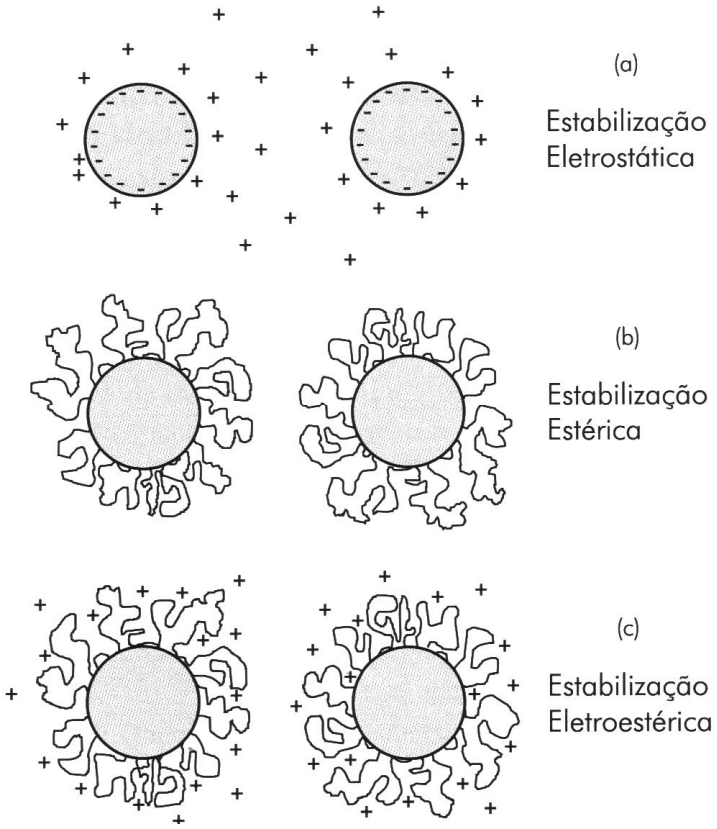


Figura 7 - Mecanismos de estabilização de suspensões [25].

Uma suspensão pode ser estabilizada através de cargas na superfície das partículas decorrentes da interação com o meio ou da variação de pH do mesmo (Figura 7a), da adsorção de polímeros com cadeias longas na superfície das partículas que dificultam a aproximação das mesmas (Figura 7b) e da ação combinada dos mecanismos anteriores através da adsorção de polieletrólitos que produzem impedimento espacial combinado com barreira eletrostática (Figura 7c) [25].

Neste trabalho, como será visto posteriormente, mediu-se a mobilidade eletroforética dos pós de zircônia em solução aquosa neutra, ácida e básica. Isso está relacionado ao mecanismo de estabillização eletrostática que é analisado a seguir.

As partículas de óxidos cerâmicos possuem cargas superficiais originadas por planos de átomos expostos e ligações químicas incompletas [5]. Quando essas partículas são inseridas numa solução aquosa há interação entre a superfície e as moléculas de água (Equação 6).

$$M^{c+}{}_{x}O_{y}\ (aq) + y\ H_2O\ (l) \rightarrow x\ M(OH)c\ (aq) \qquad (6)$$

Os grupos –OH ligados à superfície dos óxidos são capazes de reagir com íons hidrogênio (H^+) em meio ácido e com íons hidroxila (OH^-) em meio básico (Equações 7 e 8).

$$MOH\ (aq) + H^+\ (aq) \rightarrow MOH^{2+}\ (aq) \qquad (7)$$

$$MOH\ (aq) + OH^-\ (aq) \rightarrow MO^-\ (aq) + H_2O\ (l) \qquad (8$$

As Equações acima evidenciam a tendência das partículas apresentarem cargas positivas em meio ácido e cargas negativas em meio básico, ou seja, o potencial elétrico da superfície da partícula depende do pH. O valor do pH no qual a superfície apresenta a mesma afinidade por H^+ ou OH^- é denominado ponto isoelétrico ou ponto de carga zero já que esta será a carga da superfície das partículas nesse caso.

Uma outra reação possível quando cátions metálicos entram em contato com a água é a hidrólise que tende a alterar a carga do cátion devido à formação de um íon complexo e também modificar o pH do meio. A Equação 9 apresenta a hidrólise promovida pelo Al^{3+} para ilustrar essa possibilidade [26].

$$Al^{3+}\ (aq) + 6\ H_2O\ (l) \rightarrow [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}\ (aq) + H^+\ (aq) \qquad (9)$$

O potencial elétrico da superfície das partículas (ψ_0) atrai íons de carga contrária (contra-íons) presentes na solução. Esses contra-íons se adsorvem na superfície das partículas formando uma camada de espessura limitada denominada camada de Stern (Figura 8).

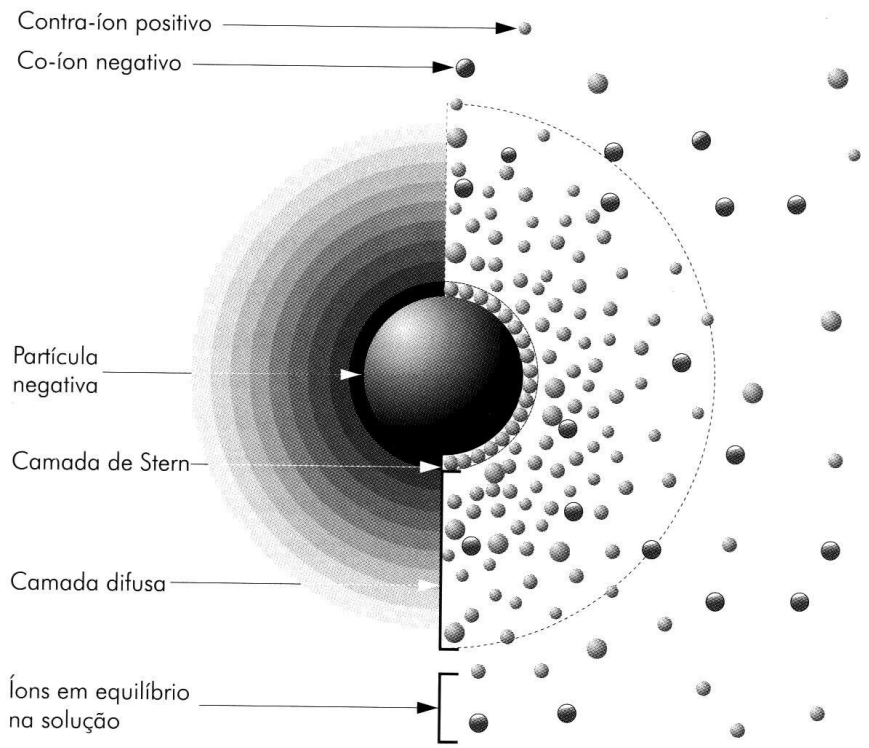


Figura 8 - Esquema que representa uma partícula em solução com os contra-íons na superfície formando a camada de Stern [25].

A limitação espacial para a adsorção dos contra-íons não neutraliza totalmente o potencial de superfície das partículas. Há apenas uma redução parcial do potencial ψ_0 para o potencial de Stern ψ_δ. Essa redução linear de potencial é ilustrada na Figura 9.

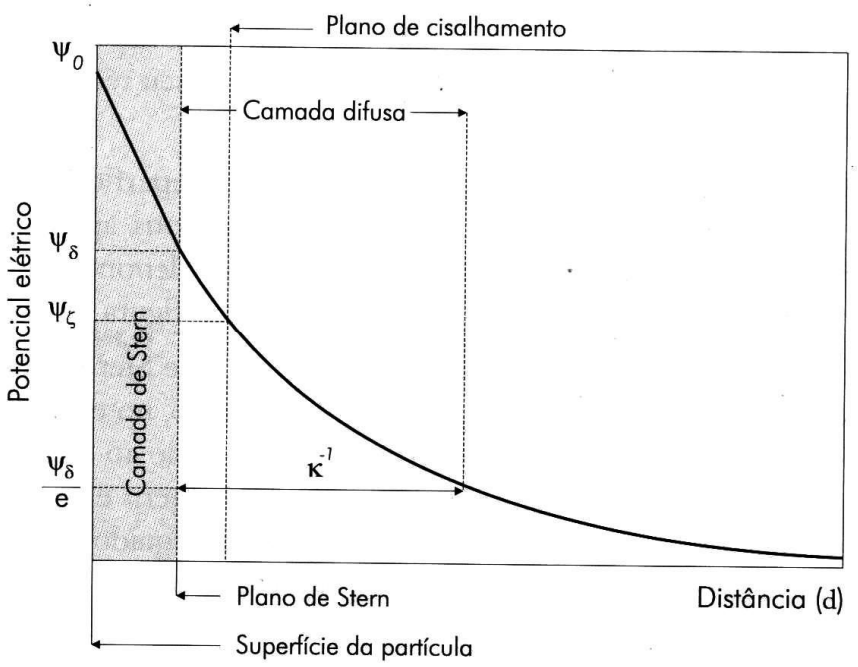


Figura 9 - Variação do potencial elétrico em função da distância da superfície da partícula [25].

Os contra-íons que estão imediatamente após a camada de Stern são mais fracamente atraídos pelo potencial da superfície da partícula devido à repulsão dos contra-íons da própria camada de Stern. A concentração de contra-íons se reduz gradativamente em função da distância originando a denominada camada difusa. A Concentração de co-íons aumenta gradativamente com a distância. Assim, o potencial elétrico decai suavemente na região da camada difusa até se anular no interior do líquido devido à concentração igual de co-íons e contra-íons [25].

O potencial de Stern de uma partícula é estimado a partir da determinação do potencial elétrico no plano de cisalhamento que representa o limite de separação entre os contra-íons que conseguem se manter aderidos à superfície e os que não se mantém aderidos quando a partícula se movimenta devido à aplicação de um campo elétrico alternado. Esse potencial no plano de cisalhamento é denominado potencial zeta (ψ_ξ). Neste trabalho o potencial zeta para a zircônia em suspensão foi estimado a partir de medidas eletroacústicas.

3.6. Energia de superfície

Os átomos constituintes de um material possuem energias diferentes dependendo da posição que ocupam. Para um líquido as partículas que estão no interior estão totalmente cercados por outras partículas enquanto as que estão na superfície (interface) possuem coordenação parcial (Figura 10).

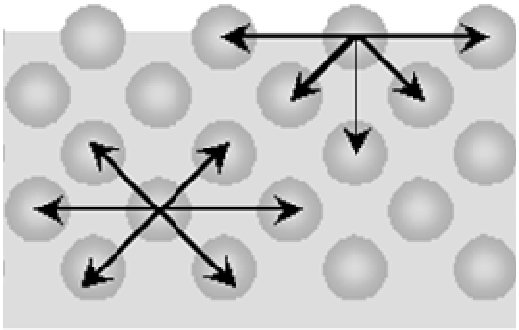


Figura 10 - Diferença entre o número de interações de uma partícula no interior de um líquido e de uma partícula na superfície do mesmo.

No caso dos sólidos há algumas diferenças importantes especialmente a baixas temperaturas. A superfície de um sólido pode sofrer deformações sem que os arranjos atômicos se modifiquem, ou seja, um sólido pode suportar tensões de cisalhamento que um líquido não suporta. Outra diferença importante entre líquidos e sólidos é que, enquanto a energia de superfície de um líquido é isotrópica, a dos sólidos é anisotrópica. Assim, gotas de líquidos tendem a apresentar forma esférica, os cristais dos sólidos, por outro lado, tendem a ser multifacetados com energias diferentes nas diferentes faces cristalográficas [5].

Apesar dessas diferenças, a Figura 10 pode ser utilizada como modelo aproximado do que ocorre também num sólido. Ou seja, átomos que estão no interior da rede cristalina (*bulk*) terão menos energia do que aqueles que estão na superfície. Isso ocorre porque os átomos da superfície apresentam ligações distorcidas ou rompidas [5]. Uma consequência importante disso é a heterogeneidade das propriedades físico-químicas nas proximidades das interfaces. Medidas de propriedades tais como resistividade elétrica e expansão térmica, feitas na superfície do material vão apresentar resultados diferentes daqueles obtidos para o interior da rede.

Como foi dito, cristais normalmente crescem com superfícies facetadas as quais tendem a apresentar diferentes energias de superfície devido à diferenças nas ligações e na densidade atômica. As ligações químicas levam a uma redução de energia potencial, assim, átomos com menor número de ligações químicas possuem mais energia. Essa energia adicional é denominada energia de superfície. Os planos de menor energia e, consequentemente, os mais estáveis são aqueles com o empacotamento mais denso de átomos. A forma de um cristal corresponde àquela que tende a minimizar a energia de superfície.

A energia de superfície é o acréscimo na energia livre por unidade de área da nova superfície formada (Equação 10) [5].

$$\gamma_e = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n_i} \tag{10}$$

Onde γ_e é a energia de superfície por unidade de área, *G* é a energia livre de Gibbs da superfície, *A* é a área da superfície, T é a temperatura, *P* é a pressão e n_i é o número de mols da espécie *i*.

Uma vez que um material quimicamente homogêneo possui energia de superfície constante, a variação na energia livre da superfície terá que ser acompanhada pela variação na área da superfície. Assim, um material com elevada área superficial apresentará elevada energia de superfície.

O trabalho realizado para expandir a superfície de um determinado material tem que ser igual ao acréscimo na energia de superfície (Equação 11).

$$\Delta P dV = \gamma dA \tag{11}$$

Onde ΔPdV é o trabalho de expansão e γdA é o acréscimo na energia livre. Calculando o trabalho para uma superfície esférica temos (Equação 12).

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{2}{r}\right) \tag{12}$$

Onde r é o raio da partícula. Para superfícies não esféricas obter-se-á (Equação 13):

$$\Delta P = \frac{\gamma}{2}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (13)$$

Isso explica, por exemplo, o comportamento observado na sinterização de um material onde ocorre o crescimento de grãos de modo a reduzir a energia livre de superfície. O efeito do diâmetro da partícula é uma importante razão para se usar, preferencialmente, partículas finas no processamento de cerâmicas já que elas apresentam grande reatividade [5].

No caso da zircônia há vários trabalhos que mostram a relação entre a estabilização de fases e o controle da energia livre de superfície. As estruturas metaestáveis que são estáveis a altas temperaturas podem existir em condições ambiente se a energia livre de superfície for reduzida.

Castro *et al*. [11] estudaram o excesso de interface e a estabilidade polimórfica para partículas nanométricas de zircônia-magnésia. Os autores observaram que frações molares de MgO entre 0,05 e 0,10 produziram uma redução na energia livre de superfície do ZrO_2. Tal redução foi causada porque o Mg não formou solução sólida nessas concentrações e provocou um excesso de superfície. Isso causou a estabilização termodinâmica da fase tetragonal em relação à fase monoclínica. Frações molares de MgO entre 0,10 e 0,40 produziram soluções sólidas e estabilizaram a fase cúbica.

Garvie [27] estudou a ocorrência de zircônia tetragonal metaestável devido ao efeito do tamanho do cristalito. O autor obteve a zircônia tetragonal por dois métodos: I) precipitação a partir de uma solução aquosa alcalina e II) calcinação do nitrato de zirconila a 400ºC. Segundo o autor a obtenção de fase tetragonal se deveu ao excesso de superfície já que obteve pós com áreas superficiais específicas de 194 e 15,6 m^2/g respectivamente. Os pós obtidos foram aquecidos e os cristalitos tetragonais cresceram até um máximo de 300 Å e se converteram em monoclínicos. Assim, o autor sugere que há um tamanho crítico de cristalito acima do qual a fase tetragonal não pode existir.

Norman *et al*. [28] estudaram o papel dos ânions sulfato e carbonato na estabilização da zircônia devido à variação da área de superfície específica. Os

autores concluíram que o ânion carbonato, devido à sua menor estabilidade térmica, é retirado durante o tratamento térmico. O sulfato, devido à sua maior estabilidade térmica, permanece na superfície da zircônia, aumenta a área e estabiliza a fase tetragonal. Os autores afirmam que tais efeitos se devem ao aumento na separação Zr–Zr provocada pelo sulfato e que dificulta a formação de ZrO_2.

3.7. Aditivos

A utilização de cátions tais como Ca^{2+}, Mg^{2+} e Y^{3+} como aditivos para a estabilização das fases tetragonal e cúbica da zircônia é alvo de inúmeros trabalhos científicos. Por outro lado, a utilização de ânions como aditivos da zircônia é menos explorada. Esta seção apresenta alguns artigos que utilizaram ânions como aditivos e que são referências importantes neste trabalho.

Esteves *et al*. [16] estudaram o efeito da adição de fluoreto nas propriedades do óxido de estanho obtido pelo método Pechini. Os autores ressaltaram que o uso de aditivos pode alterar o tamanho de grão, a densidade superficial de carga e, consequentemente, as propriedades interfaciais dos materiais cerâmicos. O fluoreto foi adicionado na forma de HF sobre os pós calcinados nas concentrações de 1, 5 e 10% em mol de fluoreto. Realizou-se medidas de ASE, FTIR, DRX, ESA e TG. Os resultados mostraram que há saturação da superfície dos pós para concentrações de fluoreto acima de 5% em mol. A adição de fluoreto produz pós com maior área de superfície específica que o SnO_2 puro devido à redução no tamanho de grão. Os difratogramas de raio X mostraram que o fluoreto segregou para a superfície dos grãos.

Norman *et al.* [28] investigaram o papel dos ânions na estabilização da área superficial da zircônia. Os autores analisaram a influência dos ânions sulfato e carbonato nas propriedades do hidróxido de zircônia (IV) durante a calcinação. Sulfato de zircônio (IV) foi tratado com solução aquosa de amônia para remover parcialmente e completamente o ânion sulfato. Em seguida o hidróxido de amônio obtido foi dividido em duas partes. Uma delas foi colocada em contato com sulfato de amônio e a outra com hidrogenocarbonato de amônio. As amostras foram colocadas para secar, calcinadas em diferentes temperaturas e analisadas por

adsorção gasosa, termogravimetria, FTIR e difração de raio-X. As análises de área de superfície específica mostraram que quanto maior o teor de sulfato maior a área superficial obtida e que a adição de carbonato reduziu a área superficial. As análises de espectro FTIR apresentaram vibrações correspondentes à presença de ânions sulfatos formando pontes e quelatos. Os dados de difração de raio-X mostraram que o material contendo sulfato apresenta pequeno tamanho de cristalito e alto teor de fase tetragonal após calcinação a 500ºC e 700ºC além disso, observou-se que a calcinação a 950ºC remove o sulfato e diminui o teor de fase tetragonal. Os autores propuseram que devido ao fato do sulfato apresentar maior estabilidade térmica do que o carbonato quando coordenados ao zircônio (IV) a formação do óxido de zircônio (IV) durante a calcinação ocorre mais cedo se o carbonato estiver presente. Assim, a presença de sulfato retarda a sinterização e aumenta a área superficial. Além disso, a presença de pontes de sulfato aumenta a separação Zr – Zr de 3,3 a 3,7 Å quando as pontes são de hidroxila, para 3,5 a 4,3 Å quando as pontes são de sulfato o que retarda a nucleação e cristalização reduzindo o crescimento do cristalito.

Navío *et al*. [29] investigaram os efeitos da sulfatação na cristalização e no aspecto morfológico do dióxido de zircônio (IV). ZrO_2 amorfo foi preparado pelo método sol-gel e submetido a calcinação em temperaturas entre 250 a 875°C durante 4 h sob fluxo de ar. Posteriormente, os pós foram tratados com solução de ácido sulfúrico 1 mol/L na proporção de 3 mL de solução por grama de pó durante uma hora sob agitação. O material resultante foi filtrado e secado a 110°C durante a noite. As análises de espectro infravermelho apresentaram vibrações correspondentes ao estiramento SO o que significa que espécies sulfatadas foram incorporadas à superfície do ZrO_2 após o tratamento com H_2SO_4. Os difratogramas de raio-X mostraram que o material permaneceu amorfo para temperaturas inferiores a 350°C e que a adição de sulfato não interferiu nos padrões de difração das amostras amorfas. No material tratado acima de 350°C observou-se que a fase monoclínica é estabilizada pela adição de sulfato. As análises de área de superfície específica apresentaram decréscimo no valor da área com a adição de sulfato. Os autores sugerem que tal fato está associado ao fechamento de poros quando o ácido sulfúrico é adicionado. Quanto ao aspecto morfológico os autores não observaram diferenças apreciáveis devido à adição de sulfato. Os autores concluem

que as características do dióxido de zircônio sintetizado depende da rota de síntese e da natureza dos precursores utilizados.

Ahmed *et al*. [30] caracterizaram a estrutura da zircônia sulfatada e sua atividade catalítica na desidratação de etanol. O método de síntese utilizado foi a precipitação alcalina a partir de nitrato de zirconila seguida da adição de polivinilálcool para formar um gel. A adição de sulfato foi realizada através de soluções aquosas de ácido sulfúrico a fim de obter concentrações de 5, 10, 15, 20, 25 e 30% em peso de sulfato. Os precipitados secos foram calcinados na presença de ar a 400, 500, 600 e 700ºC durante 6 h. Análises de DRX mostraram a presença de fase tetragonal e monoclínica. O teor de fase tetragonal diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação. A área de superfície específica variou com o teor de sulfato aumentando com o aumento do teor do ânion. Quando a concentração de sulfato ultrapassou 15% em peso a área começou a decrescer. Os autores afirmaram que isso ocorreu porque para concentrações de sulfato maiores que 15% em peso o ânion migrou para o interior da estrutura cristalina. O teor de sulfato e a temperatura de calcinação influenciaram também na ação catalítica da zircônia sendo o máximo de atividade catalítica obtido para a zircônia com 15% em peso de sulfato calcinada a 500ºC. Essa zircônia foi a que apresentou maior teor de fase tetragonal e maior área de superfície específica. Estudos para determinar a acidez da zircônia mostraram que a superfície da mesma apresentou grupos com caráter ácido segundo Lewis e Bronsted/Lowry.

Ali e Zaki [31] caracterizaram fases metaestáveis de zircônia obtidas a partir do hidróxido de zircônio (IV) calcinado na presença de ar em temperaturas no intervalo de 400 a 1000ºC. Os pós foram impregnados com ânions sulfato e fosfato. Os autores descreveram a estabilização da fase tetragonal e/ou cúbica devido à presença dos aditivos. Eles afirmaram que os ânions, especialmente o fosfato, dificultam a formação de fase monoclínica. Os aditivos permitiram a obtenção de pós com elevada área de superfície específica e, portanto, com elevada energia livre de superfície o que está relacionado com a estabilização de fases metaestáveis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Metodologia de síntese

Os reagentes utilizados na síntese da zircônia pelo método Pechini estão listados abaixo (Tabela 3):

Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese da zircônia pelo método Pechini.

Reagentes	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Carbonato de zircônio (IV) hidratado	$ZrO_2 \cdot CO_2 \cdot xH_2O$	Alfa-Aesar	*
Nitrato de zirconila hidratado	$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	Alfa-Aesar	99,9%
Ácido cítrico monohidratado	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Synth	99,5%
Etileno-glicol (PA)	$C_2H_6O_2$	CAAL	99,0%
Ácido nítrico (PA)	HNO_3	Synth	65%
Ácido sulfúrico (PA)	H_2SO_4	Synth	96,5%
Ácido clorídrico (PA)	HCl	Synth	37,2%
Ácido fluorídrico (PA)	HF	Synth	48,0%

* **Não informada pelo fabricante**

Utilizou-se dois precursores contendo Zr^{4+}, o carbonato de zircônio hidratado e o nitrato de zirconila. A razão para isso foi comparar os resultados obtidos para a zircônia sintetizada a partir de um reagente com pureza menor (carbonato de zircônio (IV)) com os obtidos quando a síntese partiu de um precursor com maior pureza (nitrato de zirconila).

4.1.1. Síntese utilizando carbonato de zircônio (IV) hidratado

A ordem de adição dos reagentes e as proporções utilizadas foram as mesmas encontradas no trabalho de Marcos [22].

O carbonato de zircônio (IV) hidratado é pouco solúvel em água por isso inicia-se o processo dissolvendo-o em ácido nítrico concentrado. Utilizou-se 4 mols de ácido para cada mol do sal. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento brandos utilizando-se chapa aquecedora com agitador magnético até completa dissolução do sal o que pode ser determinado pelo término da emissão de dióxido de carbono.

O ácido cítrico foi dissolvido em água deionizada considerando-se o coeficiente de solubilidade do ácido cítrico que é 133g/100g H_2O (20ºC). A massa de ácido cítrico utilizada obedeceu a relação de 3 mols de ácido para cada mol de Zr^{4+}, proporção necessária para a complexação. A solução de ácido cítrico foi adicionada lentamente sobre a solução de carbonato dissolvido em ácido nítrico. Manteve-se agitação e aquecimento brandos (~ 60ºC).

Adicionou-se, a seguir, o etilenoglicol na proporção em massa de 6 partes de ácido para 4 partes de etilenoglicol. Essa proporção é a necessária para a formação do poliéster. A adição foi feita sob agitação e aquecimento. Após todo o etilenoglicol ter sido adicionado, iniciou-se um aumento progressivo no aquecimento. Quando a temperatura atingiu 95ºC observou-se o desprendimento de bolhas de vapor d'água o que caracterizou o início da reação de polimerização. O desprendimento de dióxido de nitrogênio começou quando o termômetro marcava 100ºC. Quando o desprendimento de NO_2 diminuiu sensivelmente desligou-se a chapa aquecedora e manteve-se a agitação, neste ponto a temperatura atingida foi 105ºC. Obteve-se um sistema translúcido de cor âmbar e sem precipitados.

4.1.2. Síntese utilizando o nitrato de zirconila

A maior diferença em relação à síntese anterior se deve ao fato do nitrato de zirconila ser solúvel em água. Assim, não é necessária a etapa inicial de dissolução em ácido nítrico.

O nitrato de zirconila foi dissolvido em água deionizada na proporção de 10 g/ 100 g de H_2O.

O ácido cítrico foi dissolvido em água deionizada considerando-se o coeficiente de solubilidade do ácido cítrico que é 133g/100g H_2O (20ºC). A massa de ácido cítrico utilizada obedeceu a relação de 3 mols de ácido para cada mol de Zr^{4+}, proporção necessária para a complexação. A solução de ácido cítrico foi adicionada lentamente sobre a solução de nitrato de zirconila. Manteve-se agitação e aquecimento brandos (~ 60ºC) por 30 minutos.

Adicionou-se, a seguir, o etilenoglicol na proporção em massa de 6 partes de ácido para 4 partes de etilenoglicol. Essa proporção é a necessária para a formação do poliéster. A adição foi feita sob agitação e aquecimento. Após todo o etilenoglicol ter sido adicionado, iniciou-se um aumento progressivo no aquecimento. Quando a temperatura atingiu 95ºC observou-se o desprendimento de bolhas de vapor d'água o que caracterizou o início da reação de polimerização. Observou-se desprendimento de NO_2 quando a temperatura atingiu 105ºC. Obteve-se um sistema translúcido de cor âmbar e sem precipitados.

4.1.3. Determinação da concentração de ZrO_2 na resina

A concentração de zircônia na resina, em ambos os casos, foi determinada por gravimetria. Utilizou-se três cadinhos de alumina que foram colocados na estufa a 120ºC até peso constante. Adicionou-se a cada cadinho 0,2 mL de resina e pesou-se o conjunto cadinho+resina. Os três cadinhos com resina foram levados ao forno com taxa de aquecimento de 2ºC/min até 700ºC temperatura na qual permaneceram por 4h. Após a calcinação os cadinhos foram retirados do forno quando a temperatura era 50ºC e novamente pesados e o rendimento médio obtido foi de 4,92% em massa de zircônia.

Após a determinação da concentração de ZrO_2 foi possível fazer os cálculos necessários para a adição dos ânions nas concentrações desejadas. Em todos os casos adicionou-se os ânions diretamente na resina obtida. As concentrações utilizadas foram 0,5%; 1%; 2%; 5% e 10% em mol em relação ao Zr^{4+}. O ânion sulfato foi adicionado na forma de ácido sulfúrico P.A., o ânion cloreto foi adicionado na forma de ácido clorídrico P.A. e o ânion fluoreto foi adicionado na forma de ácido fluorídrico P.A.

4.1.4. Tratamento térmico da resina

Após as sínteses as resinas obtidas foram tratadas termicamente da mesma forma. Utilizou-se taxas de aquecimento e patamares extraídos do trabalho de Marcos [22] (Figura 11).

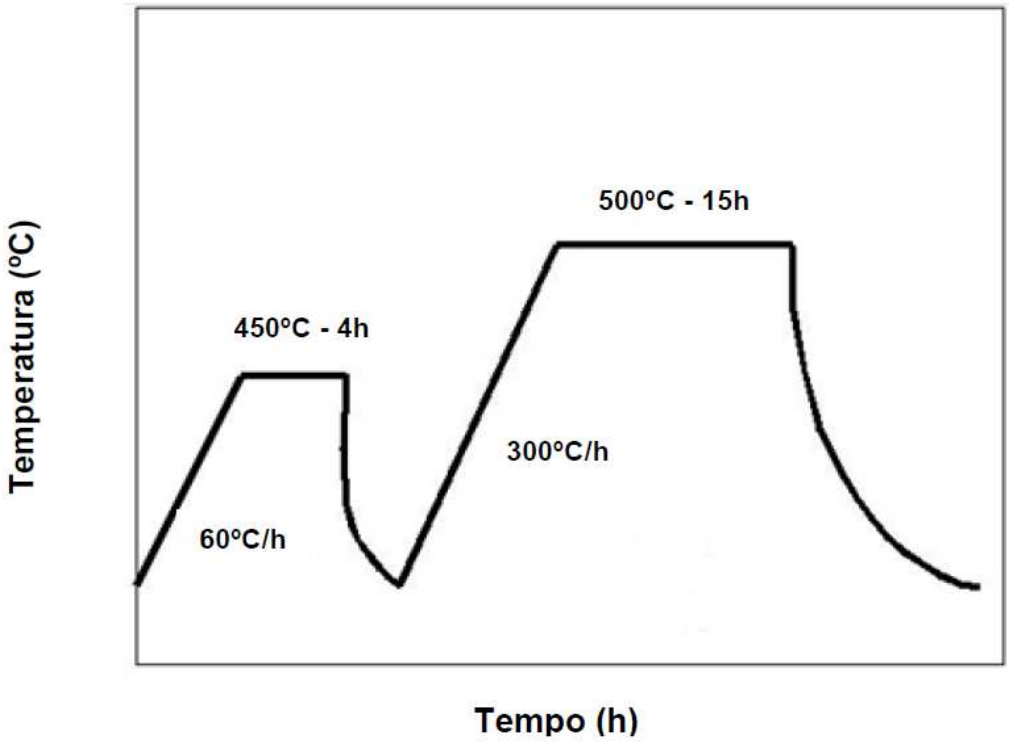


Figura 11 - Ciclo de tratamento térmico para obtenção dos pós de zircônia.

As temperaturas utilizadas na calcinação foram determinadas através da análise termogravimétrica da resina realizada por Marcos [22]. O tratamento térmico consistiu numa pré-queima a 450ºC durante 4h com taxa de aquecimento de 60ºC/h e resfriamento livre. Essa pré-queima tem por objetivo eliminar a matéria orgânica. Após a pré-queima obteve-se um aglomerado acinzentado, esponjoso e frágil que foi

triturado em almofariz de ágata. A seguir o pó resultante foi calcinado a 500ºC durante 15h com taxa de aquecimento de 300ºC/h para eliminar toda a matéria orgânica e formar as fases cristalinas.

4.2. Lavagem dos pós

Os pós de zircônia foram lavados com o objetivo de se verificar a possibilidade de provocar alterações na coposição química da superfície dos mesmos. Os valores de pH utilizados nas lavagens foram determinados por análise de amplitude sônica eletrocinética (ESA) descrita posteriormente neste trabalho.

Os pós foram colocados em frascos de polipropileno de 100 mL na proporção de 2 g de pó para 40 mL de água deionizada (DI). Adicionou-se elementos de moagem de zircônia até metade do frasco. Mediu-se o pH inicial e acrescentou-se NH_3 até atingir o pH desejado para a lavagem. Para determinar a influência da ação química isoladamente, preparou-se frascos contendo o pó e amônia somente. Também para determinar a influência da moagem isoladamente preparou-se frascos contendo o pó, elementos de moagem e água DI. Os sistemas foram levados para a moagem por 5 h. Após o término da moagem mediu-se o pH final e a suspensão foi colocada num béquer até a completa sedimentação do pó. Após a sedimentação a fase líquida foi descartada e o pó lavado com água DI utilizando-se uma pisseta. Repetiu-se esse procedimento 5 vezes tomando-se o cuidado de medir o pH da fase líquida antes de descartá-la na 5ª vez. Quando o pó sedimentou após a 5ª lavagem descartou-se a fase líquida e colocou-se o pó para secar na estufa a 100ºC. A seguir foram feitas análises de espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) dos pós lavados e comparou-se com os espectros dos pós não lavados. Fez-se a mesma comparação para a ASE. Esses resultados são apresentados posteriormente neste trabalho.

4.3. Prensagem dos pós

Os pós de ZrO_2 puro, ZrO_2 com 2% de SO_4^{2-} e ZrO_2 com 2% de SO_4^{2-} lavado e moído, foram prensados a fim de produzir corpos de prova utilizados na análise dilatométrica.

Cada corpo de prova foi produzido com de 1 g de pó triturado em gral de porcelana juntamente com 0,2 mL de água deionizada. A mistura foi prensada uniaxialmente, sob uma pressão de 1,2 toneladas métricas.

Após a prensagem, cada corpo de prova foi colocado na estufa a 100ºC por 1 h e depois submetido à análise dilatométrica. O diâmetro e a altura de cada corpo de prova foi medido antes e depois do ensaio de dilatometria.

4.4. Caracterização

Os pós produzidos foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas: determinação da área de superfície específica por adsorção gasosa (método BET), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), amplitude sônica eletrocinética (ESA), espectroscopia Raman.

4.4.1. Determinação da área de superfície específica (método BET)

O método se baseia na adsorção de um gás na superfície do material quando o sistema está na temperatura de ebulição do gás utilizado. Neste trabalho o gás utilizado foi o nitrogênio e a adsorção ocorreu quando um tubo de vidro contendo N_2 (g) e material particulado foi mergulhado em nitrogênio líquido.

O material particulado, cuja massa foi determinada anteriormente numa balança analítica, foi tratado previamente para retirar toda a umidade de sua superfície. Para isso, utilizou-se o equipamento VacPrep 061 da Micromeritics no qual os pós foram colocados sob pressão de 100 μHg durante 15 h numa temperatura de 250ºC. Após esse tratamento preliminar determinou-se a massa dos pós secos utilizando-se a mesma balança analítica.

A seguir procedeu-se à medição da área de superfície específica que foi realizada num equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser da Micromeritics. A amostra é colocada num tubo de vidro que é acoplado ao aparelho. O equipamento faz vácuo no tubo de vidro contendo a amostra cuja área se deseja analisar e injeta N_2 (g), a seguir o sistema (tubo de vidro + amostra) é mergulhado num frasco Dewar com N_2 (l). Nessas condições parte do N_2 (g) é adsorvida na superfície do pó causando uma variação na pressão interna do recipiente. Essa variação é captada pelo equipamento e é uma das informações necessárias para que a área de superfície específica seja calculada.

O cálculo da área de superfície específica utilizado se baseia no modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) [32 e 33]. Nesse modelo os autores consideraram que a adsorção ocorre em multicamadas e as isotermas de adsorção podem ser decompostas em três regiões características. Na primeira região as moléculas do gás são adsorvidas na superfície do material em pontos energeticamente favoráveis. Nessa primeira região a adsorção ocorre em pequenos valores de pressão relativa e a partir da isoterma obtida se faz o tratamento de BET para determinar a área de superfície específica. Uma vez determinada a área de superfície específica pode-se calcular o diâmetro médio das partículas considerando-as esféricas através da Equação 14 [34]:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho . S_{BET}} \qquad (14)$$

onde D_{BET} é o diâmetro médio das partículas, ρ é a densidade teórica do material, S_{BET} é a área de superfície calculada pelo método BET e 6 é uma constante relacionada com a forma esférica assumida para as partículas. As análises foram realizadas no Laboratório de Processos Cerâmicos da Universidade de São Paulo (PMT - USP).

4.4.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Esse método se baseia na interação da radiação infravermelha com os elétrons das ligações químicas existentes no material. Originalmente esse método de análise foi desenvolvido para identificação de grupos funcionais orgânicos mas

tem sido aplicado com sucesso no estudo de compostos inorgânicos e materiais cerâmicos [34, 35, 36 e 37]. Esse método de análise permite que sejam reconhecidos grupos funcionais ligados na superfície dos materiais.

As análises foram realizadas num equipamento fabricado pela Nicolet modelo Thermo-Nicolet Magna 560 com capacidade de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} (infravermelho médio) e resolução de 4 cm^{-1}. Os pós foram analisados, no modo de transmissão, por reflectância difusa (DRIFT) numa célula Spectra-Tech (Figura 12), no Laboratório de Processos Cerâmicos da Universidade de São Paulo (PMT - USP).

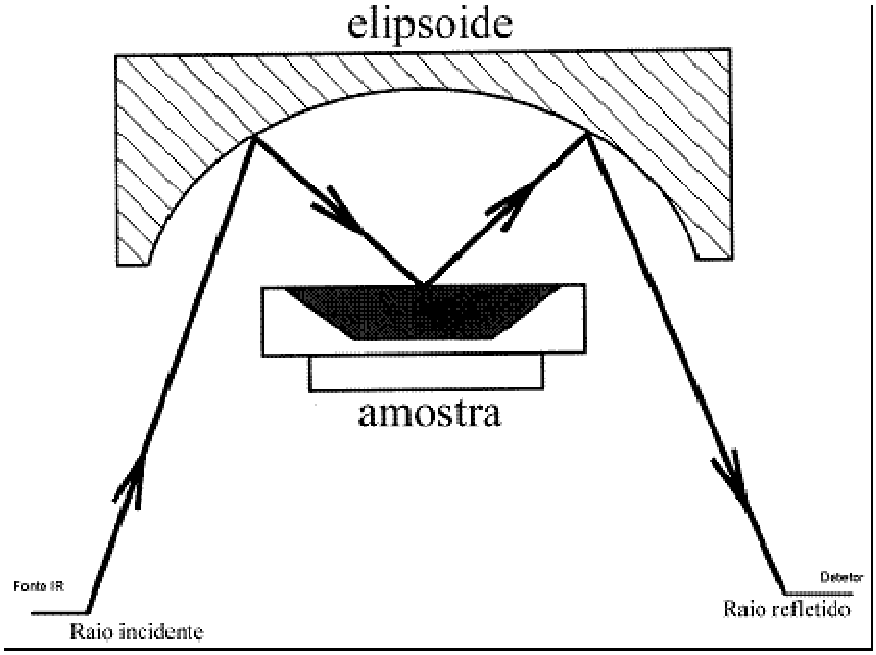


Figura 12 - Esquema de uma célula de reflectância difusa (DRIFT).

O feixe de raios infravermelhos é direcionado para a superfície do material pelo espelho elipsóide, interage com a superfície das partículas e se espalha. Um espelho côncavo concentra os raios espalhados e os direciona para um detector. O sinal é então codificado por transformada de Fourier.

4.4.3. Difração de raios X (DRX)

Essa técnica se baseia na interação dos raios X com a matéria. Os comprimentos de onda da radiação X são da mesma ordem de grandeza que o

espaçamento entre os átomos constituintes dos materiais cristalinos, quando a radiação X incide sobre um material cristalino ocorre difração. As ondas difratadas estão relacionadas com a distância entre os planos da rede cristalina pela Equação 15 conhecida como Lei de Bragg [3]:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \tag{15}$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X, *d* é a distância entre planos adjacentes do cristal, θ é o ângulo entre os raios X e o plano do cristal e *n* é um número inteiro.

Neste trabalho a técnica de difração de raios X foi utilizada para determinar as fases constituintes dos pós de zircônia sintetizados. O aparelho utilizado foi o X´Pert-MPD 1880 Application Cluster (Philips) e as análises foram realizadas com radiação monocromática de Cu-Kα (1.5406 Å) numa tensão de 40 kV e varredura sincronizada no intervalo 2θ de 20° a 80° com passo de 0,02° e exposição de 1 segundo para a avaliação de formação de fase. As análises foram realizadas no Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN).

4.4.4. Fluorescência de raios X (FRX)

Essa técnica também se baseia na interação dos raios X com a matéria. Nesse caso, o fenômeno que interessa é a absorção de parte da energia dos raios X pelos elétrons dos átomos constituintes do material. Essa absorção excita os elétrons que são deslocados para níveis mais elevados de energia. O sistema então se rearranja de modo a retomar os níveis iniciais de energia que são mais estáveis. Para que isso ocorra é necessário que os elétrons emitam o excesso de energia na forma de fótons num fenômeno denominado fluorescência. Como a radiação emitida é diferente para cada elemento químico é possível determinar qual elemento recebeu o feixe inicial de raios X, além disso, é possível determinar quantos átomos de cada elemento estavam presentes. Assim, essa técnica permite, quando se utilizam padrões adequados, determinar a composição química de uma mostra qualitativamente e quantitativamente.

Pode-se determinar quase todos os elementos da tabela periódica em faixas de concentração desde ppm. Dependendo do método de análise utilizado o material pode ser reaproveitado. A análise pode ser feita sobre a superfície de pós, metais, plásticos ou até de líquidos. Neste trabalho as análises foram feitas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da POLI-USP, utilizando o equipamento Philips PW2404.

4.4.5. Amplitude sônica eletrocinética (ESA)

Esse método de análise se baseia na capacidade que os materiais apresentam em modificar sua carga superficial quando são dispersos em meios aquosos ou não aquosos. As cargas elétricas superficiais resultantes dessa interação estão diretamente relacionadas com as características físico-químicas da superfície do material disperso. Assim, a partir da determinação da intensidade e do sinal dessas cargas, é possível estimar quais íons e moléculas estão ligados à superfície do material.

O método de análise consiste na aplicação de um campo elétrico alternado a um sistema contendo partículas dispersas num determinado solvente, normalmente água. O campo elétrico alternando fará com que as partículas dispersas adquiram um movimento oscilatório proporcional à carga elétrica superficial de cada partícula. Esse movimento oscilatório transfere momento para o solvente gerando uma onda acústica [38]. A partir da medição da amplitude dessa onda acústica (*Electrokinetics Sonic Amplitude*; ESA) pode-se determinar a carga superficial das partículas dispersas.

As medições eletroacústicas podem ser feitas com o sistema sob agitação uma vez que as frequências eletroacústicas são muito superiores que as freqüências obtidas pela agitação das partículas. Além disso, enquanto são determinadas as amplitudes das ondas eletroacústicas, pode-se medir outras variáveis tais como: pH, condutividade iônica e temperatura. Assim, pode-se conhecer as características físico-químicas da superfície das partículas originais e verificar se ocorrem modificações dessas características com a introdução de ácidos, bases ou aditivos ao sistema.

A principal grandeza medida na análise ESA é a mobilidade eletroforética dinâmica que pode ser calculada pela Equação 16 [39]:

$$\mu_d = \frac{ESA}{\phi \, \Delta\rho \, c_1} \tag{16}$$

onde μ_d é a mobilidade eletroforética dinâmica, *ESA* é a amplitude sônica eletrocinética medida pelo equipamento, ϕ é a fração volumétrica de sólidos dispersos no solvente, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre a partícula e o solvente e c_1 é a velocidade do som no solvente.

Uma vez determinada a mobilidade eletroforética dinâmica pode-se calcular o potencial zeta da superfície das partículas. Nesse caso assume-se que o potencial zeta será determinado como o potencial do plano de cisalhamento produzido pelo movimento das partículas devido à aplicação do campo elétrico externo. Além da mobilidade eletroforética dinâmica o cálculo do potencial zeta leva em conta outras grandezas que estão relacionadas pela Equação 17, desenvolvida por O'Bryen [40]:

$$\zeta = \frac{\mu_d \cdot \eta}{\varepsilon} \cdot G(\alpha)^{-1} \tag{17}$$

onde μ_d é a mobilidade eletroforética dinâmica (Equação 6), η é a viscosidade do meio líquido, ε é a permissividade dielétrica do meio e $G(\alpha)^{-1}$ é o fator inercial das partículas.

O fator inercial $G(\alpha)^{-1}$ pode ser calculado a partir da Equação 18 :

$$G(\alpha)^{-1} = \sqrt{\left[1 + \frac{2 \cdot A^3 \cdot B}{D}\right]^2 + \left[\frac{2 \cdot A^2 \cdot B \cdot (1 + A)}{D}\right]^2} \tag{18}$$

Os termos *A*, *B* e *D* genericamente ilustrados na equação acima podem ser descritos matematicamente como se observa abaixo (Equações 19, 20 e 21):

$$A = \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot f \cdot r^2 \cdot \rho}{\eta}} \tag{19}$$

$$B = \left(3 + 2 \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho}\right) \tag{20}$$

$$D = 9 \cdot \left(2 \cdot A^2 + 2 \cdot A + 1\right) \tag{21}$$

onde *f* é a freqüência de alternância do campo elétrico, *r* é o raio das partículas e ρ é a densidade absoluta do material particulado e η é a viscosidade do meio líquido.

Neste trabalho foi utilizado o equipamento ESA 9800 fabricado pela Matec Applied Sciences (Hopkinton - U.S.A). Acoplado a este equipamento um banho termostatizado, modelo TE-184 fabricado pela Tecnal (São Paulo - Brasil), com a função de evitar oscilações térmicas garantindo estabilidade em 25°C para todas as análises. As análises foram feitas no Laboratório de Processos Cerâmicos da Universidade de São Paulo (PMT - USP).

4.4.6. Espectroscopia Raman

Esse método de análise utiliza uma fonte intensa de radiação monocromática que é atualmente fornecida por lasers. Quando a radiação luminosa de frequência ν incide sobre um meio transparente há o espalhamento de parte da radiação incidente. A radiação espalhada é constituída quase que inteiramente de fótons com a mesma frequência da radiação incidente (Espalhamento Rayleigh). Porém, há também radiação com frequências maiores ($\nu + \Delta\nu$) e menores ($\nu - \Delta\nu$) que a incidente. O componente $\Delta\nu$ dessa radiação espalhada é denominado espalhamento Raman e é proporcional à frequência de vibração das ligações existentes no material onde se incidiu a radiação monocromática inicial.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um aparelho Raman Senterra, da Bruker. Utilizou-se laser de 785 nm, potência de 50 mW, objetiva de 20x, tempo de acumulação 15s, número de co-adições 4. O equipamento é um Raman Senterra, da Bruker. As análises foram realizadas no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais (PGQ - UFMG).

4.4.7. Termogravimetria (TG)

Termogravimetria é a técnica na qual a variação da massa de uma amostra é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. A variação da massa da substância analisada normalmente está relacionada à: perda de água (desidratação), dessorção de gases e reações no estado sólido que liberam substâncias voláteis (decomposição térmica de compostos orgânicos, inorgânicos ou biológicos).

O equipamento utilizado foi da marca NETZSCH, modelo SA449F. As condições de análise foram: atmosfera inerte com uso de Argônio como gás de purga, temperatura inicial de 23ºC, temperatura final de 1350ºC e razão de aquecimento de 10ºC/ min. As análises foram realizadas no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Instituto Federal do Espírito Santo (PROPEMM - Ifes).

4.4.8. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Essa técnica se baseia em um monitoramento de eventos que envolvem troca de calor (exotérmicos e endotérmicos) que estão relacionados normalmente aos fenômenos: cristalização, fusão, sublimação, fisiosorção, quimiosorção, desorção, desidratação, combustão, mudança de fase, reação no estado sólido e polimerização. Nesse método, a temperatura da amostra é comparada a uma amostra inerte de referência normalmente de Alumina.

O equipamento utilizado para fazer as análises de DSC neste trabalho foi o mesmo que se utilizou para as análises de TG.

4.4.9. Dilatometria

A Dilatometria é a técnica na qual a mudança nas dimensões de uma amostra é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. A mudança de comprimento da amostra é proporcional ao comprimento inicial, sendo usualmente expressada como $(L_T - L_O) / L_O$, onde L_T é o comprimento à temperatura T e L_O é o comprimento em alguma temperatura padrão, geralmente 25ºC. A quantidade $L_T - L_O$ é freqüentemente abreviada como ΔL, o coeficiente de expansão térmica α, a dada temperatura, é a derivada de $\Delta L / L_O$ pela temperatura.

Neste trabalho as amostras foram medidas a partir de pastilhas a verde preparadas por prensagem uniaxial e submetidas a uma taxa de aquecimento de 5ºC/min de temperatura ambiente até 1400°C. O equipamento utilizado foi um dilatômetro modelo RB-3000-20 fabricado pela BP Engenharia - Campinas/SP Brasil. As análises foram realizadas no Laboratório de Processos Cerâmicos da Universidade de São Paulo (PMT - USP).

4.4.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é comumente usada para estudo de superfície, estruturas, morfologias e forma de materiais a verde e sinterizados. Podem ser estudadas superfícies fraturadas e seções polidas.

As imagens são geradas a partir de um feixe fino de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE - imagem de elétrons retroespalhados) ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Embora não tenha sido usado neste trabalho, é possível também a emissão de Raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície (EDS – sensor de energia dispersiva), possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

Neste trabalho foram analisadas por esta técnica a morfologia das partículas sintetizadas. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Quanta 600 com filamento FEG fabricado pela FEI Company. A análise foi realizada em alto vácuo em operação a 10 kV. As imagens foram de elétrons

secundários. As análises foram feitas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da POLI-USP

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das análises efetuadas com os reagentes precursores, com as resinas pura e aditivadas com os ânions cloreto (Cl^{1-}), fluoreto (F^{1-}) e sulfato (SO_4^{2-}) e com os pós obtidos a partir dessas resinas.

5.1. Caracterização dos precursores por FRX

A composição química dos precursores foi analisada por fluorescência de raio X com o objetivo de se determinar a pureza dos mesmos. A Tabela 4 apresenta a composição química do carbonato de zircônio (IV) utilizado na primeira fase de sínteses.

Tabela 4 - Composição química do carbonato de zircônio (IV) utilizado como precursor obtida por FRX.

Constituinte	% em massa
Na_2O	0,29
MgO	0,10
Al_2O_3	0,02
SiO_2	0,14
SO_3	0,21
Cl	0,14
CaO	0,04
TiO_2	0,08
Y_2O_3	0,07
ZrO_2	50,0
HfO_2	1,05
PF	47,9

A Tabela 5 apresenta a composição química do nitrato de zirconila que foi o precursor utilizado na segunda fase de sínteses.

Tabela 5 - Composição química do nitrato de zirconila utilizado como precursor obtida por FRX.

Constituinte	% em massa
Na_2O	0,05
ZrO_2	99,90

Observa-se que o nitrato de zirconila apresenta uma quantidade de contaminantes muito menor que o carbonato de zircônio (IV) e que o único contaminante detectado na FRX para o nitrato de zirconila se apresenta numa pequena concentração. Ou seja, o nitrato de zirconila é muito mais puro que o carbonato de zircônio (IV) utilizado.

5.2. Caracterização da resina

A seguir são apresentados os resultados de análise termogravimétrica (TG) e de calorimetria diferencial por varredura (DSC) para a resina pura e para a resina aditivada com 10% em mol dos ânions cloreto (Cl^{1-}), fluoreto (F^{1-}) e sulfato (SO_4^{2-}). Esses resultados permitiram ratificar as escolhas feitas para o tratamento térmico da resina que se basearam no trabalho de Marcos [22]. Além disso, as análises de TG e DSC vão ajudar nas argumentações posteriores sobre a influência dos ânions na estabilidade das fases da zircônia.

5.2.1. TG e DSC da resina pura

A Figura 13 apresenta os resultados obtidos para as análises TG e DSC da resina pura.

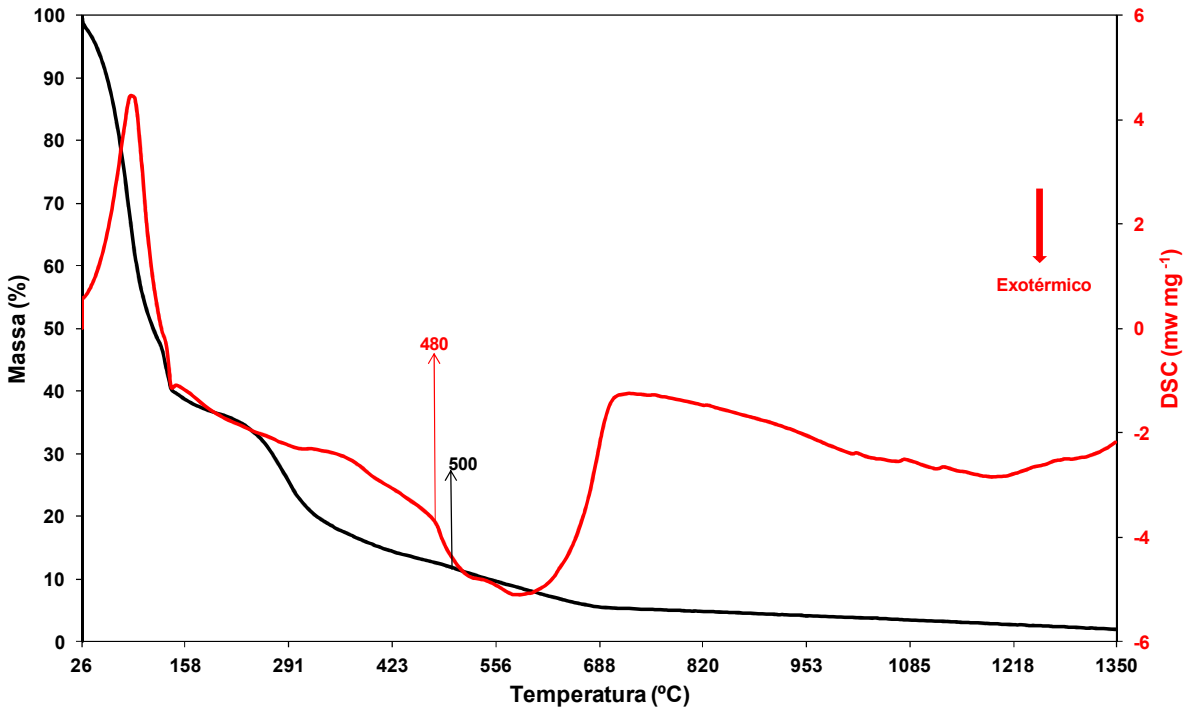


Figura 13 - Curva de perda de massa % (—) e calorimetria diferencial por varredura (—).

A curva da análise TG é semelhante à obtida por Marcos [22]. Observa-se uma grande perda de massa, cerca de 60%, até aproximadamente 150ºC. Essa perda é característica de resinas sintetizadas pelo método Pechini e está relacionada com a perda de água e início da pirólise do poliéster que também produz água além de dióxido de carbono. A partir de 150ºC até cerca de 500ºC deve ocorrer a eliminação de mais matéria orgânica na forma de água e dióxido de carbono até que aproximadamente 88% da massa tenha sido perdida.

A análise DSC apresenta um intenso pico endotérmico em aproximadamente 100ºC que comprova que grande parte da perda de massa nessa faixa de temperatura está relacionada com perda de água por parte da resina. Também pode-se perceber a grande região exotérmica que se inicia em aproximadamente 480ºC que está relacionada com o início da cristalização da zircônia que se estende até cerca de 720ºC.

Esses resultados em conjunto permitem afirmar que o tratamento térmico realizado foi capaz de eliminar praticamente toda a matéria orgânica e formar as fases cristalinas da zircônia.

5.2.2. TG e DSC das resinas aditivadas

A Figura 14 apresenta as curvas de análise TG para as resinas aditivadas. Para facilitar a comparação a curva da resina pura também é apresentada.

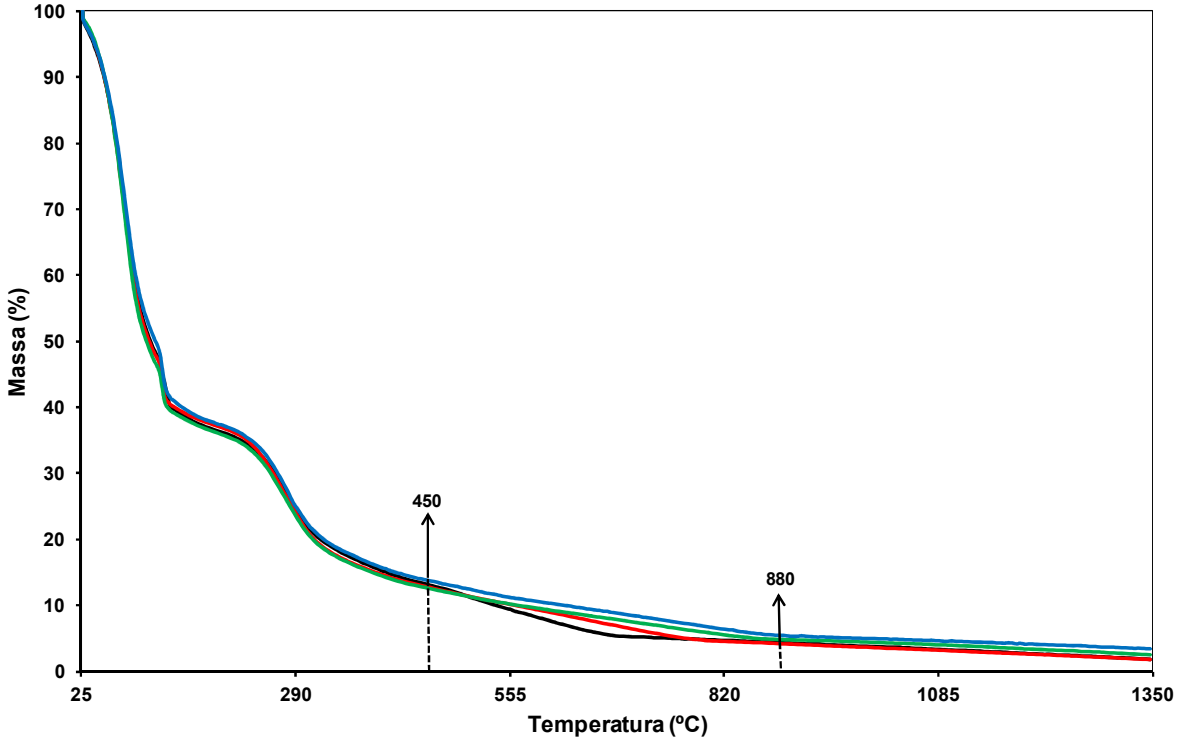


Figura 14 - Curva de perda de massa (%): (—) Resina pura, (—) Resina com 10% Cl^{1-}, (—) Resina com 10% F^{1-} e (—) Resina com 10% SO_4^{2-}.

Pode-se observar que a maior diferença entre as curvas ocorre no intervalo entre 450 e 880ºC, que está em destaque. Nesse intervalo a resina de zircônia perde mais massa que as aditivadas com os ânions. Provavelmente isso ocorre porque a resina sem aditivos perde os produtos da decomposição do poliéster, ou seja, água e dióxido de carbono. As resinas aditivadas com ânions também perdem esses compostos mas, devido à presença dos ânions, há, proporcionalmente, menos água e dióxido de carbono para perder já que parte da massa dessas resinas é formada pelos ânions adicionados. Essa menor perda de massa das resinas aditivadas permite inferir que as ligações entre os ânions cloreto, fluoreto e sulfato com o Zr^{4+} é mais intensa que as dos produtos da pirólise do poliéster. Outra observação interessante é que, dentre as resinas aditivadas, a que contém sulfato perde mais massa nesse intervalo de temperatura. Isso é justificado pelo fato da massa molar do ânion sulfato ser 2,70 vezes maior que a do ânion cloreto e 5,05 vezes maior que

a do ânion fluoreto. Ou seja, para um mesmo número de mols de ânions saindo da superfície, o impacto na perda de massa será muito maior para o ânion sulfato.

É importante lembrar que, de acordo com a análise DSC da resina pura, é nesse intervalo que acontece a cristalização das fases da zircônia. Pode-se inferir que há relação entre a perda de massa devido à saída dos ânions da superfície e o processo de formação da rede cristalina da zircônia.

Para auxiliar nessa análise a Figura 15 apresenta as curvas de DSC para as resinas aditivadas com 10% em mol dos ânions cloreto (Cl^{1-}), fluoreto (F^{1-}) e sulfato (SO_4^{2-}). A curva de DSC da resina pura também é apresentada para facilitar a análise.

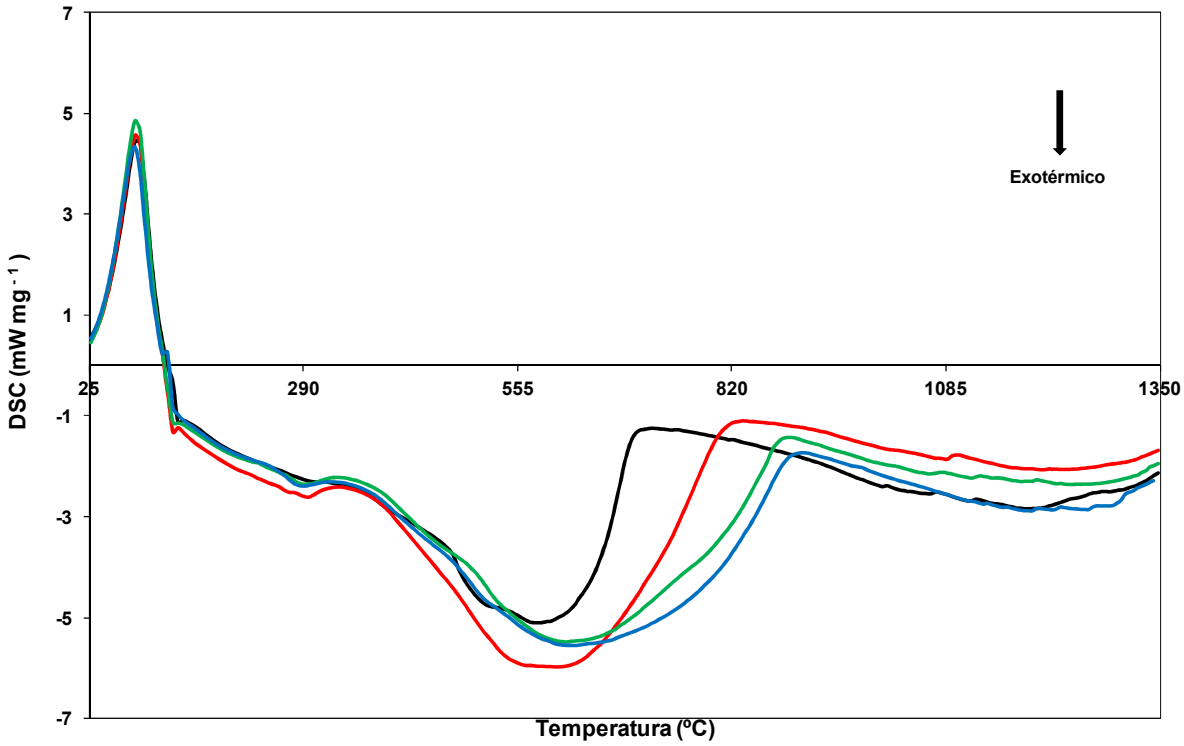


Figura 15 - Curva de DSC: (—) Resina pura, (—) Resina com 10% Cl^{1-}, (—) Resina com 10% F^{1-} e (—) Resina com 10% SO_4^{2-}.

Pode-se observar um comportamento diferente para a resina pura e para a resina aditivada com sulfato. As resinas contendo cloreto e fluoreto têm um comportamento semelhante. A cristalização começa praticamente na mesma temperatura para todas as resinas (cerca de 400ºC) porém, a temperatura do final desse processo bem como a energia liberada varia. Observa-se que a energia de cristalização na presença de sulfato é a mais exotérmica. Os ânions cloreto e

fluoreto apresentam praticamente os mesmos intervalos de temperatura e energia de cristalização. A resina pura apresenta os menores intervalos de temperatura e energia de cristalização.

Esses resultados implicam em dizer que a presença dos ânions modifica o processo de cristalização da zircônia o que, consequentemente, vai influenciar nas características físico-químicas dos pós obtidos. Essas informações irão se adicionar às que serão apresentadas posteriormente neste trabalho a fim de permitir uma análise mais profunda.

5.3. Caracterização dos pós

5.3.1. Fluorescência de raio X

Após a síntese dos pós, utilizando-se carbonato de zircônio (IV) como precursor, determinou-se a composição química por fluorescência de raio X para a zircônia pura e para a zircônia aditivada com os ânions.

Tabela 6 – Resultados de análise de fluorescência de raios X para os pós aditivados com fluoreto.

Elemento (% massa)	**0% F^{1-}**	**0,5% F^{1-}**	**1% F^{1-}**	**2% F^{1-}**	**5% F^{1-}**	**10% F^{1-}**
Zr	91,7	92,7	93,1	93,0	93,1	92,7
Hf	1,81	1,87	1,89	2,54	1,80	1,88
Ti	0,37	0,30	0,37	0,32	0,37	0,39
S	0,35	0,40	0,36	0,39	0,34	0,37
F	–	–	–	–	–	–

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados obtidos para a zircônia pura e para a zircônia aditivada com fluoreto e cloreto.

Tabela 7 – Resultados de análise de fluorescência de raios X para os pós aditivados com cloreto.

Elemento (% massa)	0% Cl^{1-}	0,5% Cl^{1-}	1% Cl^{1-}	2% Cl^{1-}	5% Cl^{1-}	10% Cl^{1-}
Zr	91,7	93,0	92,8	93,8	93,6	93,7
Hf	1,81	1,79	1,83	1,77	1,95	1,70
Ti	0,37	0,35	0,32	0,40	0,33	0,34
S	0,35	0,39	0,37	0,32	0,36	0,40
Cl	–	–	–	–	–	–

Pode-se observar que há presença de contaminantes provenientes do carbonato de zircônio (IV). Outra observação importante é que os ânions fluoreto e cloreto não permanecem nos pós após o tratamento térmico efetuado.

A Tabela 8 abaixo apresenta a composição química da zircônia pura e dos pós aditivados com sulfato.

Tabela 8 – Resultados de análise de fluorescência de raios X.

Elemento (% massa)	0% SO_4^{2-}	0,5% SO_4^{2-}	1% SO_4^{2-}	2% SO_4^{2-}	5% SO_4^{2-}	10% SO_4^{2-}
Zr	91,7	91,4	92,1	93,2	90,8	88,7
Hf	1,81	1,74	1,82	1,86	1,75	1,83
Ti	0,37	0,30	0,33	0,41	0,23	0,34
S	0,35	0,47	0,60	0,89	1,62	2,10

Nesse caso também se observam os contaminantes oriundos do carbonato de zircônio (IV). Mas a observação mais importante é que o ânion sulfato permanece nos pós depois do tratamento térmico e que o teor de enxofre encontrado cresce com o percentual de sulfato adicionado.

Calculou-se o percentual em mol remanescente de sulfato após a queima em função do número de mols de Zr^{4+}. A Figura 16 apresenta a relação obtida entre o percentual em mol de sulfato adicionado e o percentual remanescente após a queima.

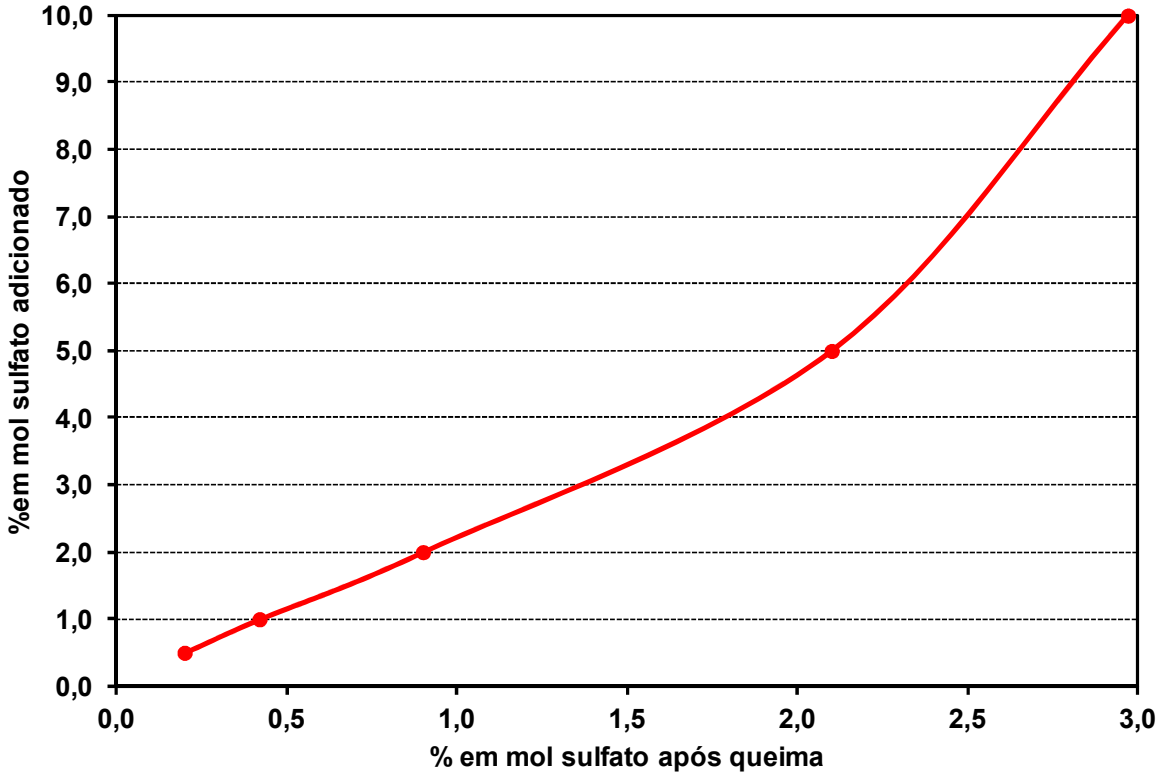


Figura 16 - Percentual de sulfato adicionado na resina em função do percentual de sulfato obtido após a queima.

Observa-se que há uma tendência de que o teor de sulfato obtido após a queima seja diretamente proporcional ao teor adicionado na resina.

O fato dos ânions cloreto e fluoreto não permanecerem na composição química dos pós após o tratamento térmico enquanto o sulfato permanece está relacionado com o que foi observado nas análises de DSC. Como foi visto anteriormente, a energia de cristalização da zircônia contendo sulfato foi mais exotérmica do que a do cloreto e do fluoreto. Isso pode ser explicado pela saída dos ânions cloreto e fluoreto da zircônia. Assim, parte da energia que seria liberada na formação dos cristais é gasta para a quebra das ligações entre o Zr^{4+} e os ânions cloreto e fluoreto. No caso do sulfato, como parte dele permanece na zircônia, há

menos gasto com a quebra das ligações e, consequentemente, maior liberação de energia na cristalização.

5.3.2. Difração de raio X

As análises de difração de raio X foram realizadas com objetivo de se determinar a cristalinidade e as fases obtidas nos pós sintetizados. A análise das fases teve como referência as fichas cristalográficas JCPDS-ICDD 37-1484 (ZrO_2 monoclínica), 42-1164 (ZrO_2 tetragonal) e 27-0997 (ZrO_2 cúbica) que estão disponíveis no Anexo 1.

A Figura 17 apresenta os difratogramas obtidos para a zircônia aditivada com cloreto.

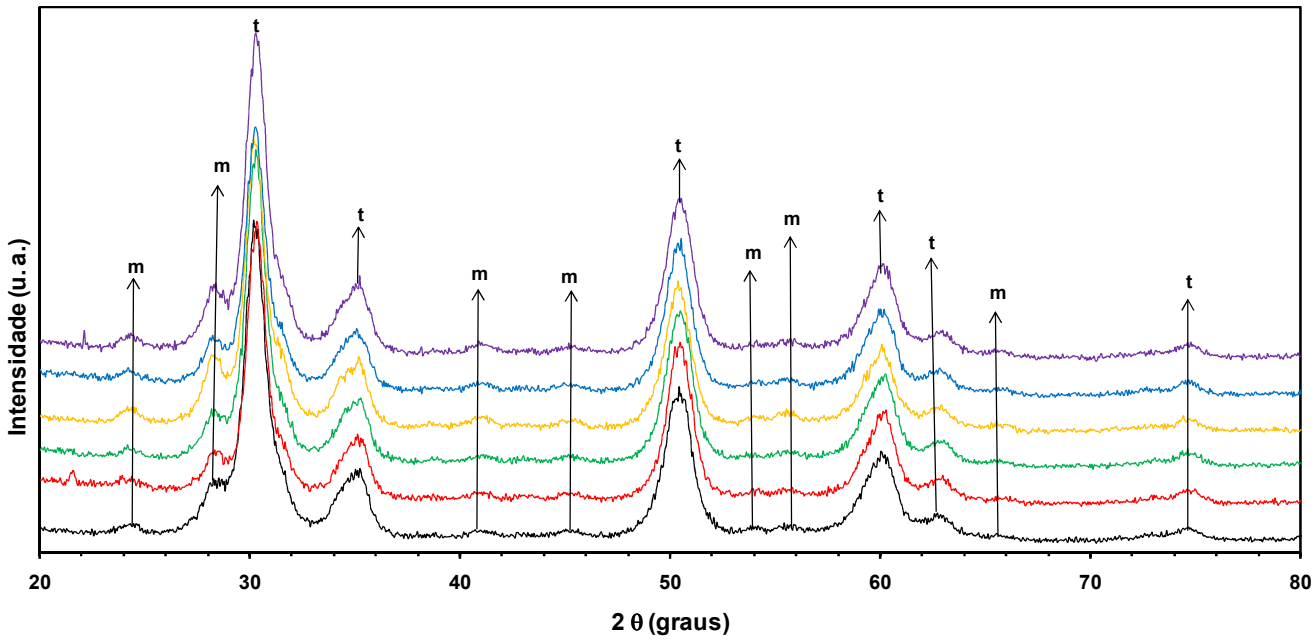


Figura 17 - Difratogramas para a zircônia aditivada com cloreto: (—) ZrO_2 0% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 0,5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 1% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 2% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 10% Cl^{1-}.

Observa-se que há pelo menos duas fases cristalinas presentes e, certamente, uma delas é a fase monoclínica cujas reflexões coincidem com a ficha cristalográfica JCPDS. Com relação à outra fase presente não se pode determinar exatamente qual é porque as reflexões das fases tetragonal e cúbica ocorrem em valores de 2θ praticamente idênticos. Assim, será necessário a análise de espectroscopia Raman, apresentadas posteriormente neste trabalho, para tentar

identificar as fases que estão presentes de fato. Assume-se a princípio que a segunda fase é a tetragonal.

Ainda com relação aos difratogramas dos pós aditivados com cloreto pode-se observar que praticamente não há variação dos ângulos ou da intensidade das reflexões com o aumento da concentração molar de cloreto. Isso está de acordo com as análises de FRX analisadas anteriormente que demonstram a retirada do cloreto da composição dos pós depois do tratamento térmico.

A Figura 18 apresenta os difratogramas para os pós aditivados com fluoreto.

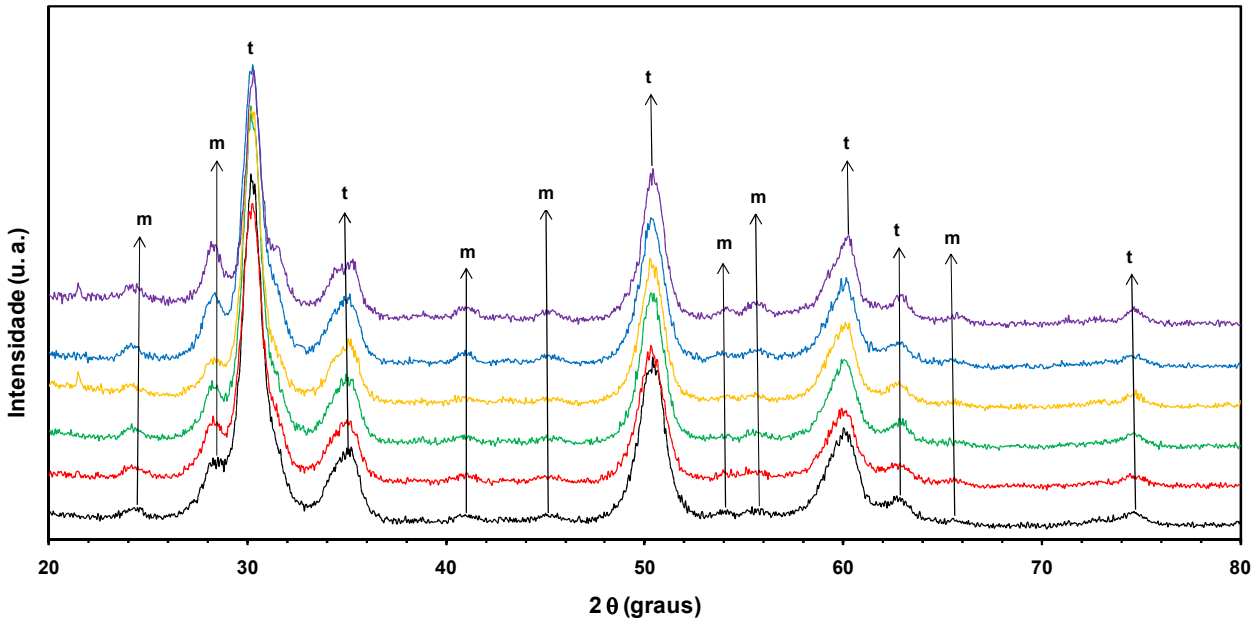


Figura 18 - Difratogramas para a zircônia aditivada com fluoreto: (—) ZrO_2 0% F^{1-}; (—) ZrO_2 0,5% F^{1-}; (—) ZrO_2 1% F^{1-}; (—) ZrO_2 2% F^{1-}; (—) ZrO_2 5% F^{1-}; (—) ZrO_2 10% F^{1-}.

Os difratogramas obtidos para a zircônia aditivada com fluoreto são semelhantes aos obtidos anteriormente para a zircônia aditivada com cloreto. Assim, valem as mesmas análises com relação às fases existentes. Também vale a análise anterior de que os difratogramas praticamente não variam para a maioria dos ângulos de reflexão. Isso também está relacionado com a retirada do fluoreto pelo tratamento térmico dos pós que foi comprovada pelas análises de FRX.

Há porém uma diferença importante que é o aumento da intensidade da reflexão da fase monoclínica (m) para 2θ aproximadamente igual a 28º com o

aumento da concentração de fluoreto. Por outro lado, há uma redução da intensidade da reflexão da fase tetragonal para 2θ aproximadamente igual a 30º. Essa diferença de intensidades fica mais clara na Figura 19.

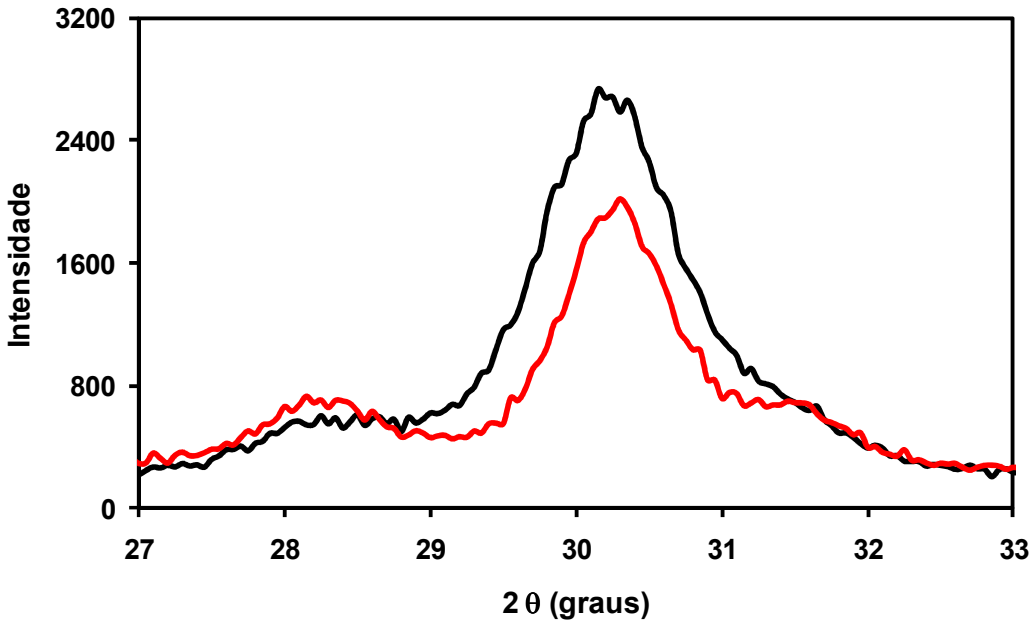


Figura 19 - Detalhe dos difratogramas para a zircônia aditivada com fluoreto no intervalo de 2θ de 27 a 33º. (—) ZrO_2 0% F^{1-} ; (—) ZrO_2 10% F^{1-}.

Provavelmente o cloreto consegue interferir mais durante o fenômeno de cristalização da zircônia de modo a estabilizar a fase tetragonal de forma mais eficiente que o fluoreto. Essa diferença de influência observada nos difratogramas provavelmente afetará a área de superfície específica dos pós já que o tamanho das partículas obtidas está relacionado com a fase presente. Essa análise será feita a seguir.

Pode-se observar que a adição de sulfato diminui a intensidade das reflexões correspondentes à fase monoclínica em praticamente todo o intervalo de 2θ analisado. As reflexões observadas na zircônia aditivada com 10% de sulfato correspondem, praticamente, à fase tetragonal. É importante lembrar que os picos das fases tetragonal e cúbica são muito próximos e que uma análise de espectroscopia Raman será apresentada posteriormente para tentar definir qual delas predomina. Essa estabilização de fases diferentes da monoclínica pela adição de sulfato foi observada por outros trabalhos[30, 31].

A Figura 20 apresenta os difratogramas para os pós aditivados com sulfato.

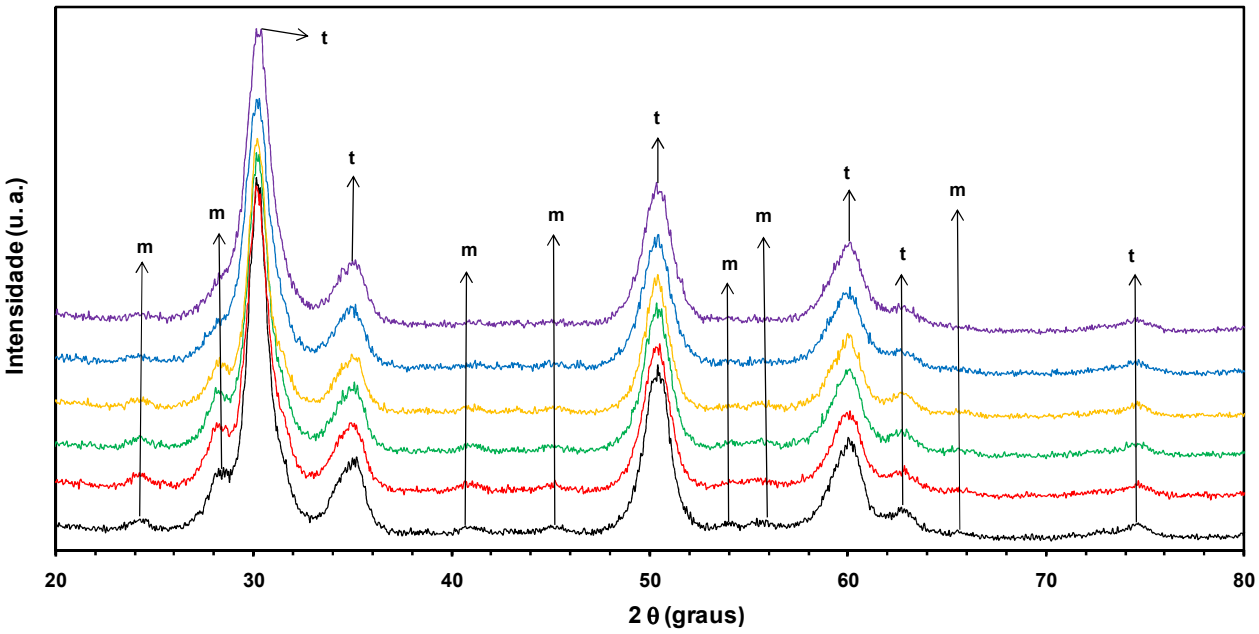


Figura 20 - Difratogramas para a zircônia aditivada com sulfato: (—) ZrO_2 0% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 0,5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 1% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 2% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 10% SO_4^{2-}.

Analisando os difratogramas em conjunto pode-se afirmar que a adição de cloreto praticamente não modifica a proporção entre as fases monoclínica e tetragonal, a adição de fluoreto tende a estabilizar a fase monoclínica e a adição de sulfato tende a estabilizar a fase tetragonal. Para que essa análise fique mais clara calculou-se a proporção volumétrica relativa entre as fases utilizando-se a aproximação abaixo (Equação 20) [41].

$$V_m\,(\%) = \frac{1{,}603\,\mathrm{Im}_m}{1{,}603\,\mathrm{Im}_m + \mathrm{Im}_t} \times 100 \qquad (20)$$

Onde Vm (%) é a porcentagem em volume da fase monoclínica, $\mathrm{Im_m}$ é a intensidade máxima observada para a fase monoclínica e $\mathrm{Im_t}$ é a intensidade máxima observada para a fase tetragonal. O percentual volumétrico da fase tetragonal é dado pela Equação 21.

$$V_t(\%) = 100 - V_m \quad (21)$$

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos utilizando-se as equações acima.

Tabela 9 - Percentual volumétrico relativo entre as fases monoclínica e tetragonal para a zircônia pura e para a zircônia com 10% em mol dos aditivos.

% aditivo	*Vm* (%)	*Vt* (%)
0%	30,3	69,7
10% Cl^{1-}	36,5	63,5
10% F^{1-}	50,1	49,9
10% SO_4^{2-}	29,7	70,3

Os difratogramas podem ser utilizados para estimar o tamanho de cristalito para os pós sintetizados. Essa estimativa pode ser realizada utilizando-se a Equação de Scherrer (Equação 22) [42].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \quad (22)$$

Onde *D* é o diâmetro médio do cristalito (nm), *K* é o fator de forma (0,9 para geometria esférica), λ é o comprimento de onda do raio X (0,15406 nm), β é a largura do pico de máxima intensidade medido na metade da altura (radianos) e θ é o ângulo de Bragg (radianos).

Calculou-se o diâmetro médio do cristalito para todas as concentrações de aditivo. Os resultados são apresentados na Figura 21.

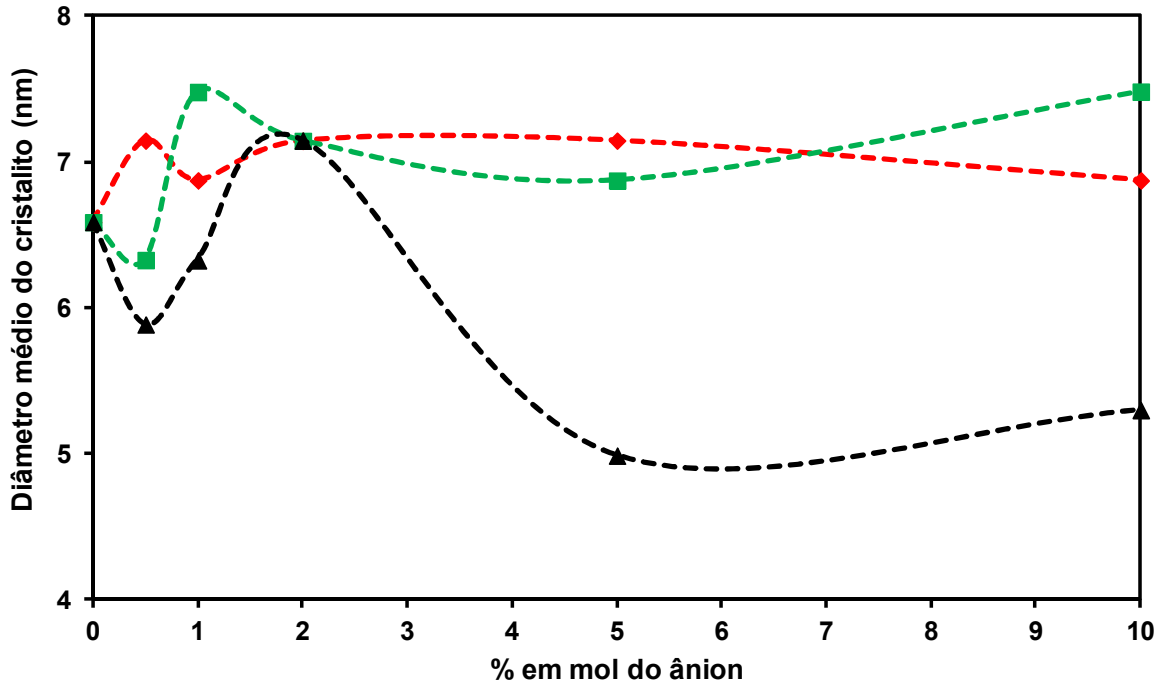


Figura 21 - Diâmetro médio do cristalito obtido a partir dos difratogramas. (—) ZrO_2 aditivada com SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 aditivada com Cl^{1-} ; (—) ZrO_2 aditivada com F^{1-}.

A tendência para os valores obtidos estão de acordo com as análises feitas anteriormente sobre a estabilização de fases. Observa-se que o aumento da concentração de sulfato tende a fazer com que o tamanho do cristalito diminua o que era esperado já que o sulfato estabiliza a fase tetragonal. A fase tetragonal não é estável à temperatura ambiente o que significa que possui maior energia superficial assim, torna-se necessária uma redução no tamanho do cristalito para que se torne estável. O aumento na concentração de cloreto também produz uma pequena redução de tamanho do cristalito o que ajuda a confirmar a hipótese de que, apesar de ser retirado pelo tratamento térmico, o ânion cloreto influencia durante o processo de cristalização dificultando o crescimento das partículas. Quanto ao fluoreto, o aumento do tamanho do cristalito observado com o aumento da concentração desse ânion está de acordo com a estabilização da fase monoclínica. Essa fase possui menor energia de superfície já que é estável na temperatura ambiente assim, apresenta maior tamanho de cristalito.

5.3.3. Análise da área de superfície específica

Os resultados da área de superfície específica de um material são importantes porque estão diretamente relacionados às propriedades físico-químicas

do mesmo. Propriedades como: energia de superfície, a estabilização de fases e a reatividade, entre outras, necessitam dos valores de área de superfície específica para um bom entendimento.

A Figura 22 apresenta a variação da área de superfície específica em função do teor de ânions adicionados para os pós obtidos a partir do carbonato de zircônio (IV).

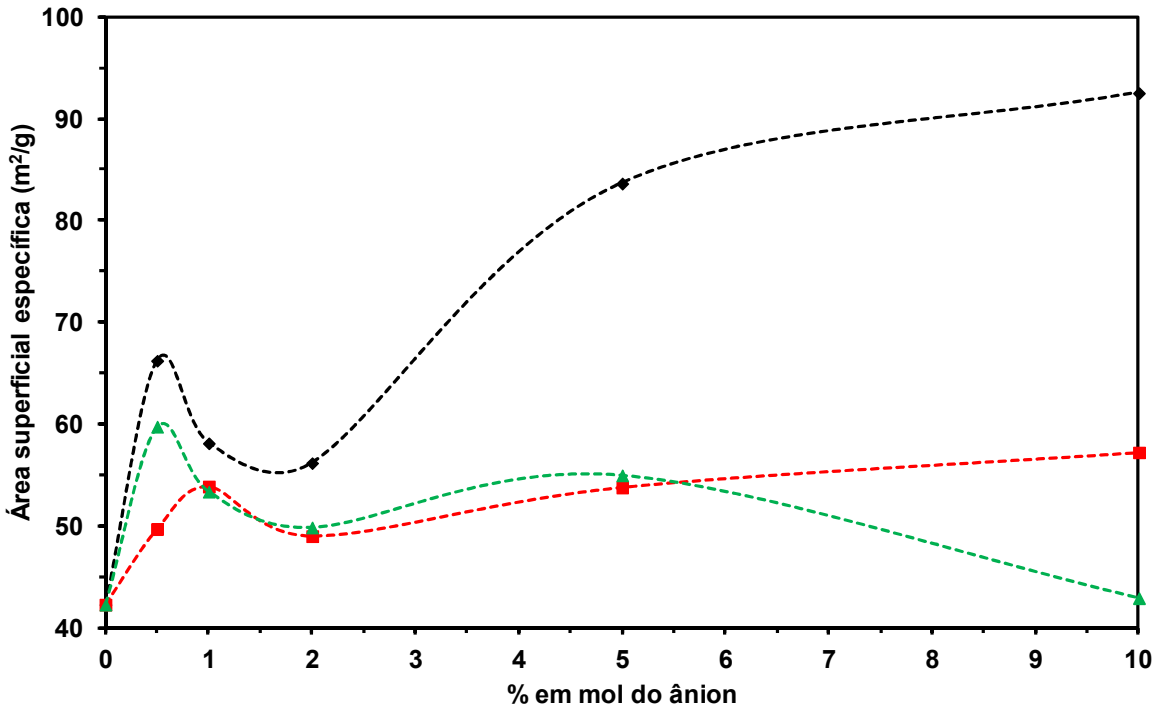


Figura 22 - Área de superfície específica dos pós de zircônia, sintetizados a partir do carbonato de zircônio (IV), em função da porcentagem molar de ânions adicionados. (—) ZrO_2 aditivada com SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 aditivada com Cl^{1-} ; (—) ZrO_2 aditivada com F^{1-}.

Pode-se observar que a adição dos ânions tende a aumentar a área de superfície específica dos pós. É interessante notar que essa influência ocorre mesmo para os ânions cloreto e fluoreto que, como foi observado na análise de FRX, são retirados da composição dos pós pelo tratamento térmico. A influência do sulfato é mais intensa o que era esperado já que esse ânion permanece na composição dos pós depois do tratamento térmico.

Observa-se que as áreas superficiais tendem a aumentar com a adição de 0,5% em mol de ânions em todos os casos. Isso sugere que mesmo pequenas quantidades dos ânions interferem nos processos de difusão e crescimento de grãos

que ocorrem durante o tratamento térmico. Quando se adiciona 1 e 2% em mol do ânion em todos os casos a tendência de crescimento da área de superfície específica se reverte. Provavelmente ocorre uma aglomeração das partículas justamente porque o tamanho das mesmas tende a diminuir ainda mais com o aumento da concentração dos ânions.

Concentrações maiores que 2% em mol de cloreto invertem novamente a tendência de comportamento provocando um ligeiro aumento da área de superfície específica que permanece praticamente constante para concentrações de cloreto entre 5 e 10% em mol. Provavelmente concentrações maiores de cloreto na superfície das partículas dificultam o contato entre as mesmas e, consequentemente, a aglomeração.

Os pós aditivados com fluoreto apresentam comportamento semelhante aos aditivados com cloreto para concentrações entre 2 e 5% em mol. Porém concentrações de fluoreto maiores que 5% em mol levam a uma queda na área de superfície específica. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato do fluoreto estabilizar a fase monoclínica como foi observado nas análises de DRX. A fase monoclínica é estável a baixas temperaturas e possui menor energia de superfície assim, as partículas de zircônia monoclínica apresentam menor área superficial.

No caso do ânion sulfato ocorre uma nova inversão da tendência a partir de concentrações maiores que 2% e essa tendência, agora de crescimento da área de superfície específica, permanece até que 10% em mol de sulfato tenha sido adicionado. Também deve ocorrer um aumento da concentração de sulfato na superfície das partículas que dificulta o contato da mesma e a formação de aglomerados. É importante lembrar que o sulfato apresenta uma elevada energia de ligação com o Zr^{4+} o que explica sua permanência na superfície dos pós depois do tratamento térmico e, também, o maior efeito que esse ânion apresenta sobre a superfície da zircônia.

A Figura 23 abaixo é semelhante à anterior porém, foram acrescentados os valores de área de superfície específica obtidos para 0,25% em mol dos ânions adicionados. Essa adição foi efetuada na resina de zircônia obtida a partir do nitrato de zirconila com o objetivo de comparar os resultados de área de superfície específica encontrados para os pós sintetizados a partir dos dois precursores.

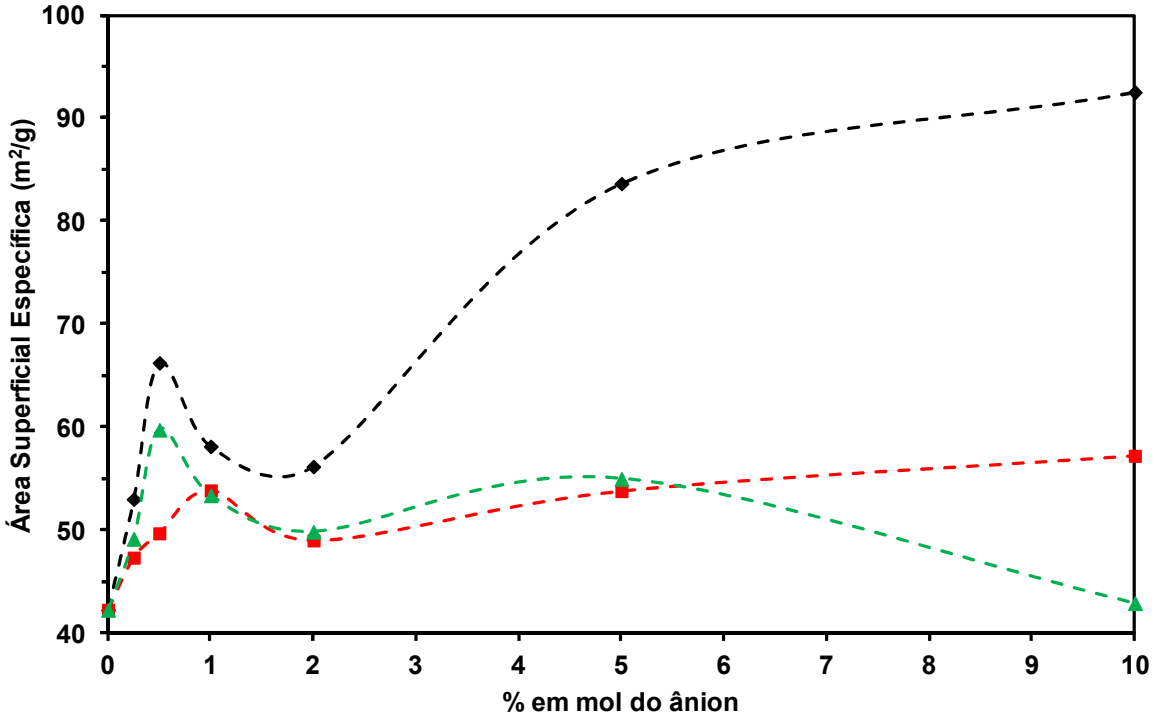


Figura 23 - Variação da área de superfície específica em função da porcentagem molar de ânion. (—) ZrO_2 aditivada com SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 aditivada com Cl^{1-} ; (—) ZrO_2 aditivada com F^{1-}.

Observa-se que os valores de área de superfície específica para 0,25% em mol de ânions adicionados à resina sintetizada a partir do nitrato de zirconila se encaixam perfeitamente entre os valores anteriores. Pode-se inferir que os valores de área de superfície específica para os pós sintetizados a partir do carbonato de zircônio (IV) tendem a apresentar o mesmo comportamento que os obtidos quando se utiliza o nitrato de zirconila.

O tamanho das partículas pode ser estimado utilizando-se a Equação 14. Considerando-se as áreas superficiais obtidas, a densidade teórica de 5,8 g/cm^3 e que as partículas são esféricas, calcularam-se os tamanhos de partícula que são apresentados na Figura 24.

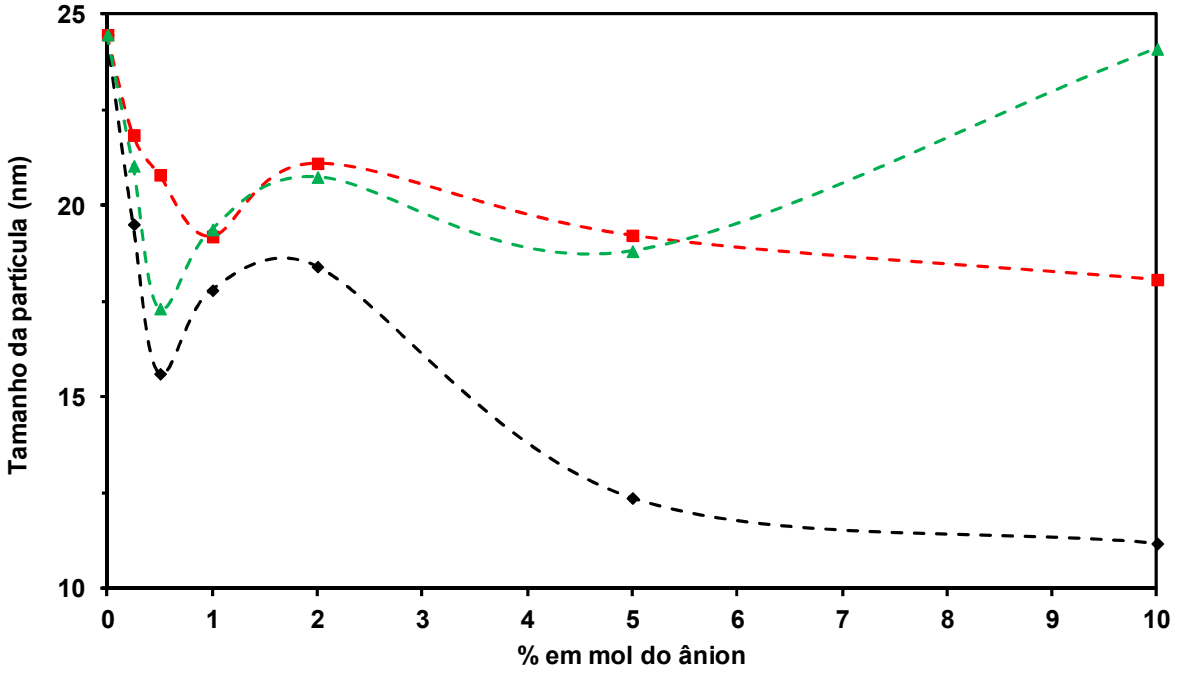


Figura 24 - Tamanho estimado das partículas dos pós de zircônia. (—) ZrO_2 aditivada com SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 aditivada com Cl^{1-} ; (—) ZrO_2 aditivada com F^{1-}.

É importante lembrar que o tamanho de partícula estimado pelo método de adsorção gasosa tende a superestimar o diâmetro das partículas porque um aglomerado de partículas é considerado como uma única partícula. Por isso, como foi apresentado anteriormente, o tamanho de partícula também foi estimado a partir da análise de difração de raio X. Comparando-se os tamanhos obtidos comprova-se que os tamanhos estimados a partir dos difratogramas são menores. Embora os valores não sejam iguais, a tendência observada para a variação dos tamanhos com o aumento da concentração dos ânions foi semelhante.

5.3.4. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas com o objetivo de auxiliar na compreensão da influência da adição de ânions no tamanho de cristalito. A seguir são apresentadas as micrografias para a zircônia pura e para a zircônia aditivada com 2 e 10% em mol dos ânions cloreto, fluoreto e sulfato.

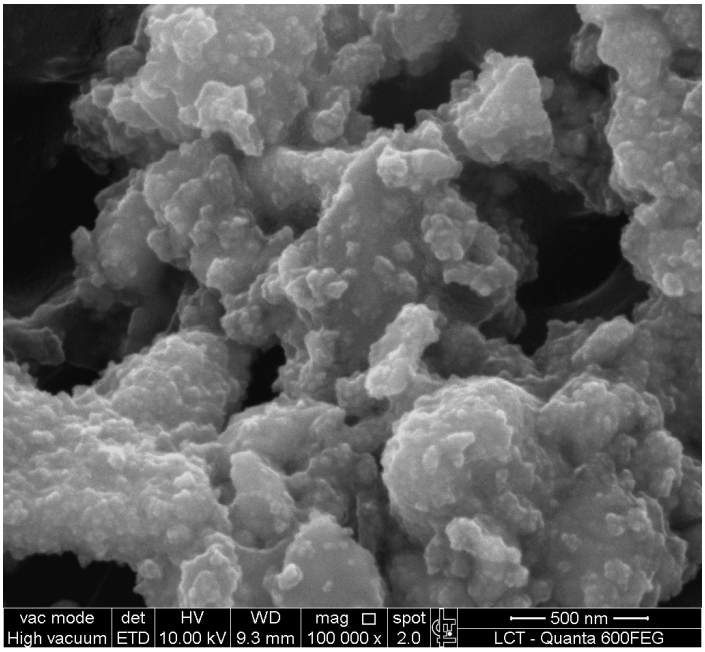


Figura 25 - Micrografia da zircônia pura.

A Figura 25 apresenta a micrografia para a zircônia pura. Observa-se a presença de aglomerados de partículas coalescidas. Os mesmos aglomerados são observados para os pós com adição de 0,5% dos ânions como pode ser observado nas Figuras 26, 27 e 28.

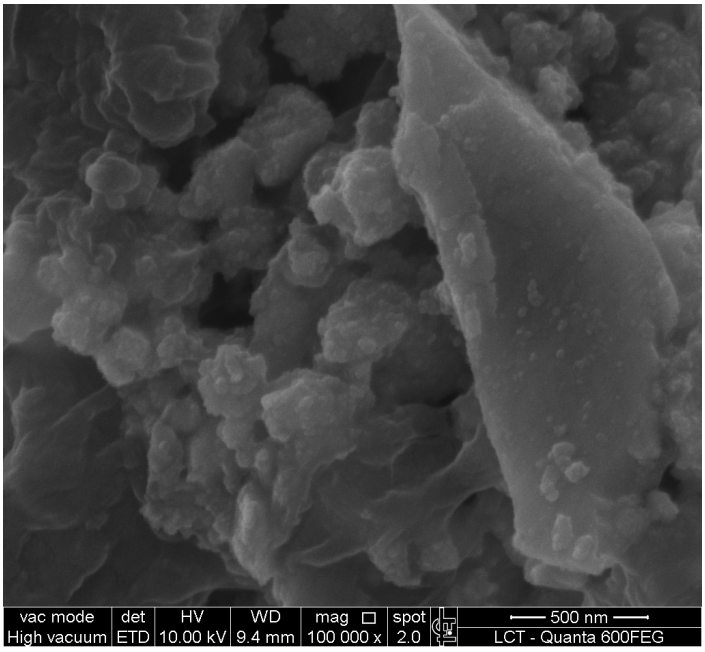


Figura 26 - Micrografia da zircônia com 0,5% de cloreto.

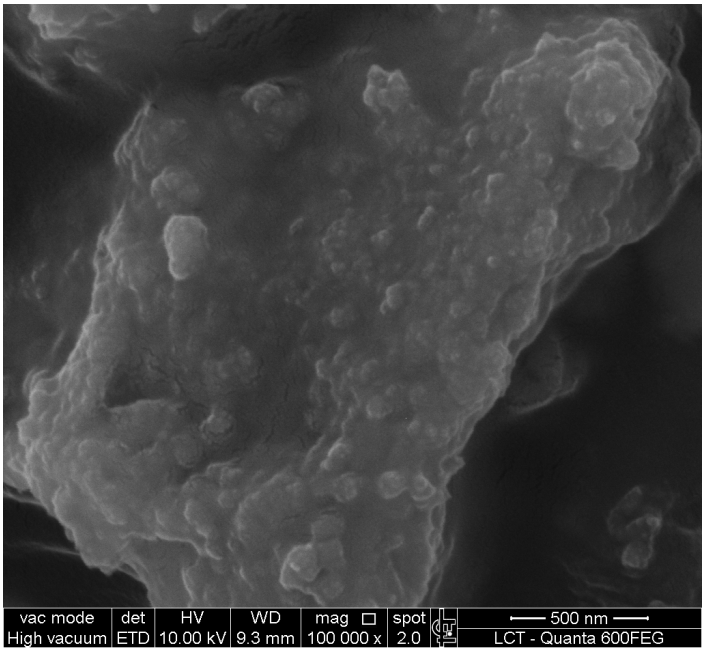


Figura 27 - Micrografia da zircônia com 0,5% de fluoreto.

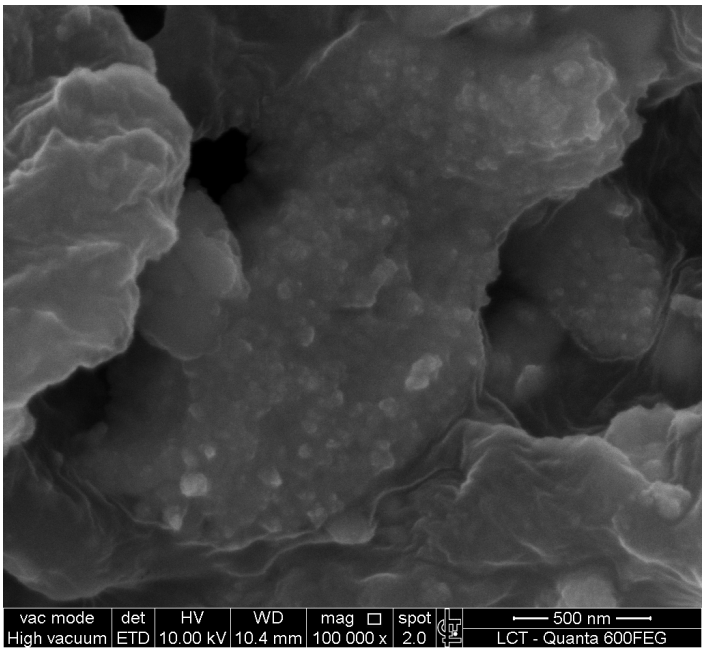


Figura 28 - Micrografia da zircônia com 0,5% de sulfato.

As micrografias referentes à adição de 2% dos ânions cloreto e fluoreto são semelhantes entre si (Figuras 29 e 30).

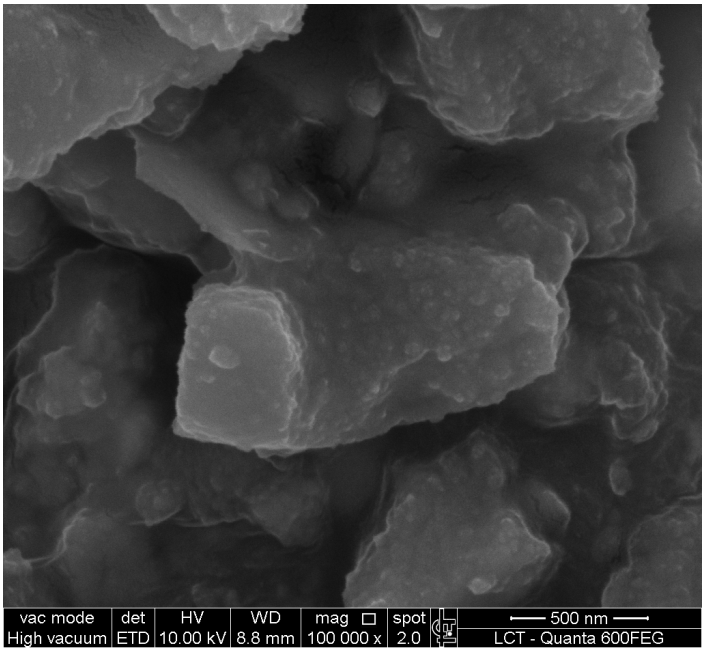


Figura 29 - Micrografia da zircônia com 2% de cloreto.

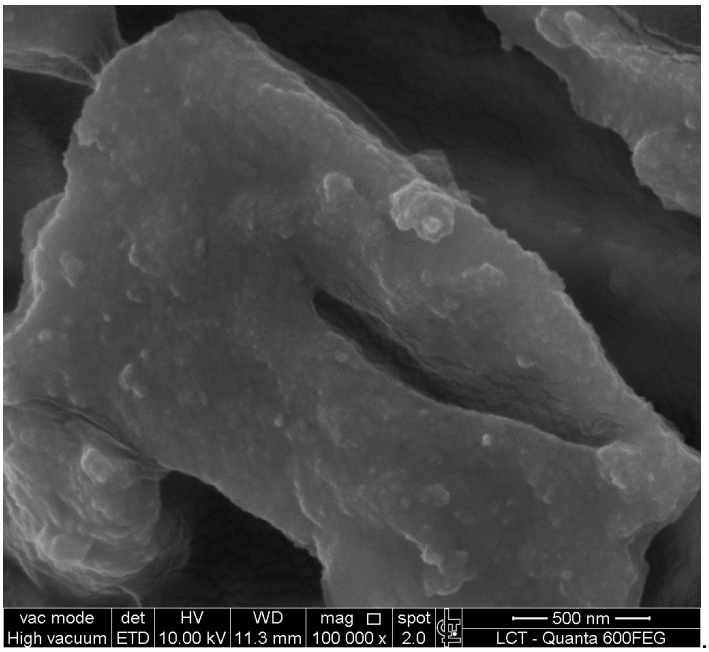


Figura 30 - Micrografia da zircônia com 2% de fluoreto.

Por outro lado, a micrografia da zircônia com 2% de sulfato (Figura 31) apresenta partículas menores que as observadas para o mesmo teor de cloreto e fluoreto.

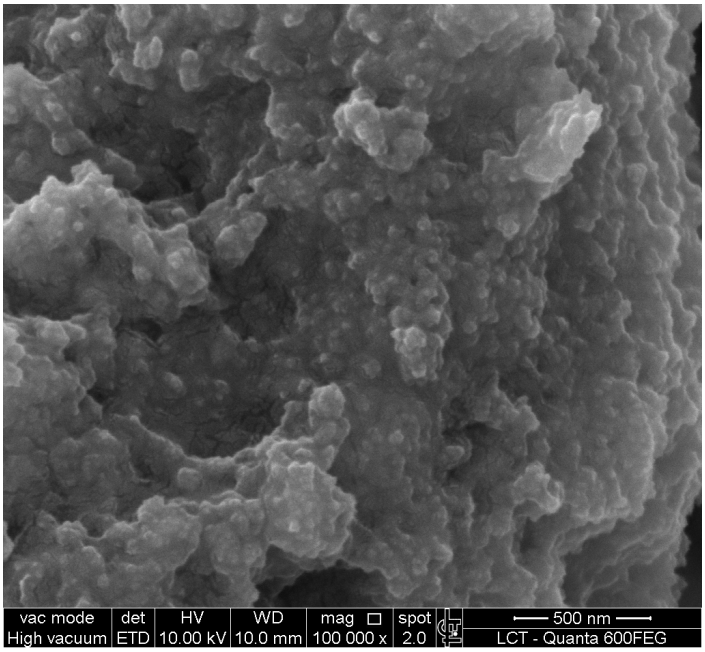


Figura 31 - Micrografia da zircônia com 2% de sulfato.

As micrografias para os pós contendo 10% de cloreto e fluoreto apresentam um mesmo aspecto (Figuras 32 e 33) mantendo o comportamento observado nas micrografias anteriores.

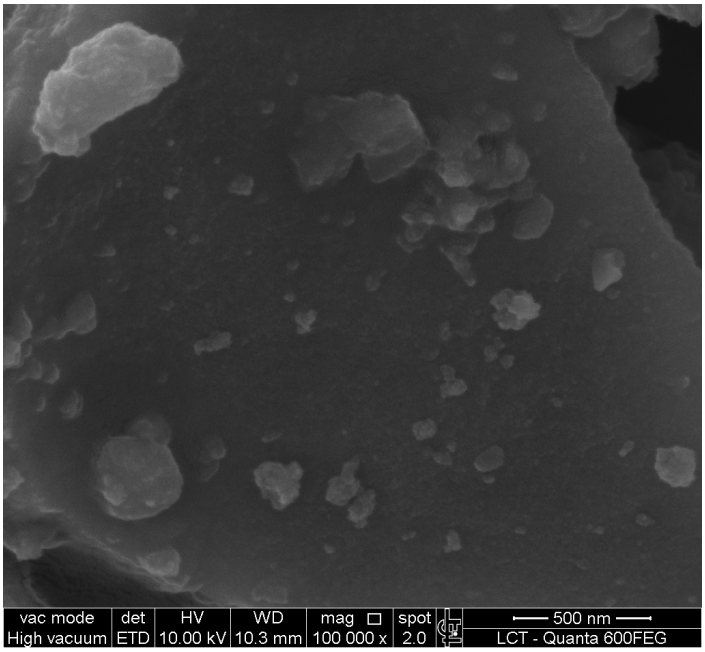


Figura 32 - Micrografia da zircônia com 10% de cloreto.

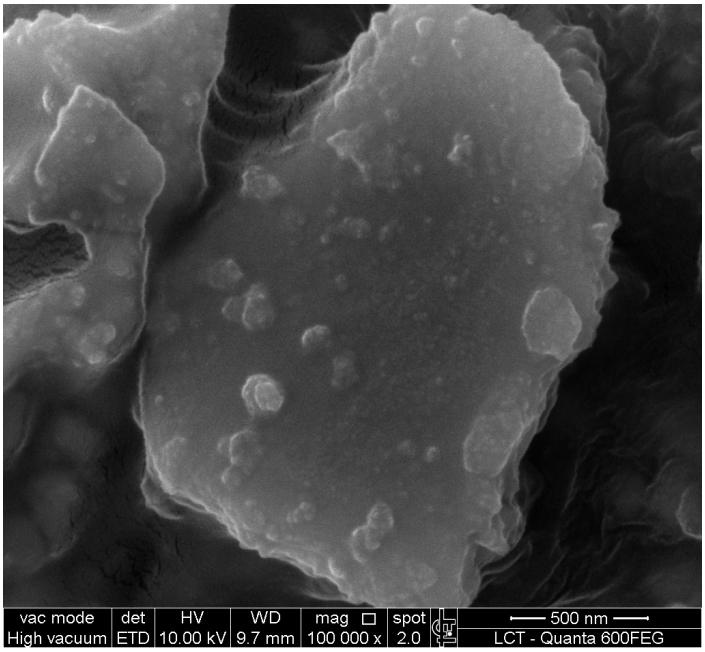


Figura 33 - Micrografia da zircônia com 10% de fluoreto.

Mais uma vez a micrografia da zircônia aditivada com 10% de sulfato (Figura 34) apresenta partículas menores quando comparadas às micrografias das Figuras 32 e 33.

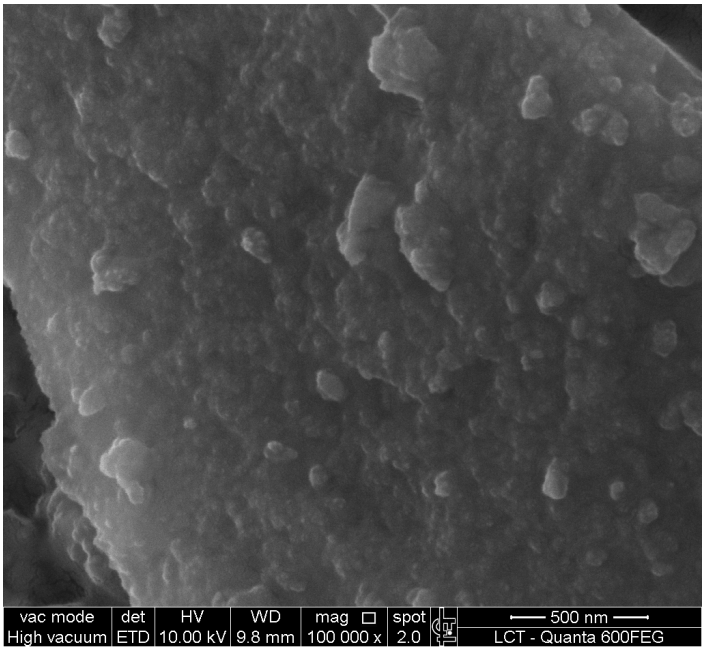


Figura 34 - Micrografia da zircônia com 10% de sulfato.

A análise das micrografias em conjunto permite inferir que a adição de sulfato promove uma redução no tamanho das partículas e, consequentemente, um aumento na ASE.

5.3.5. Análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para se identificar os grupos funcionais presentes na superfície dos pós. Para facilitar a visualização os espectros foram divididos em dois intervalos de número de onda: i) 2200 a 4000 cm^{-1} e ii) 400 a 2000 cm^{-1}.

Os espectros obtidos para a zircônia aditivada com sulfato, cloreto e fluoreto são semelhantes no intervalo entre 2200 a 4000 cm^{-1}. Assim, serão analisados em conjunto.

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam os espectros da zircônia pura e aditivada com ânions sulfato, cloreto e fluoreto no intervalo de 2200 a 4000 cm^{-1}.

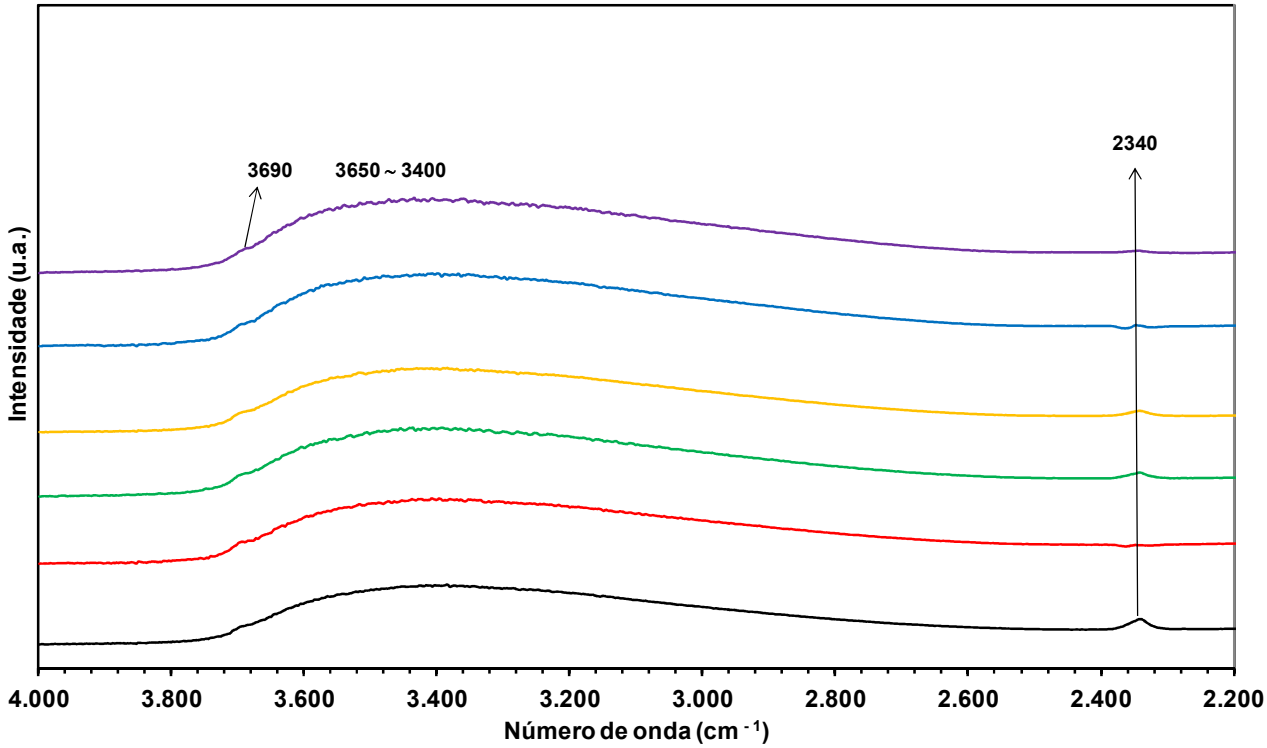


Figura 35 - Espectros no infravermelho: (—) ZrO_2 0% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 0,5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 1% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 2% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 10% SO_4^{2-}.

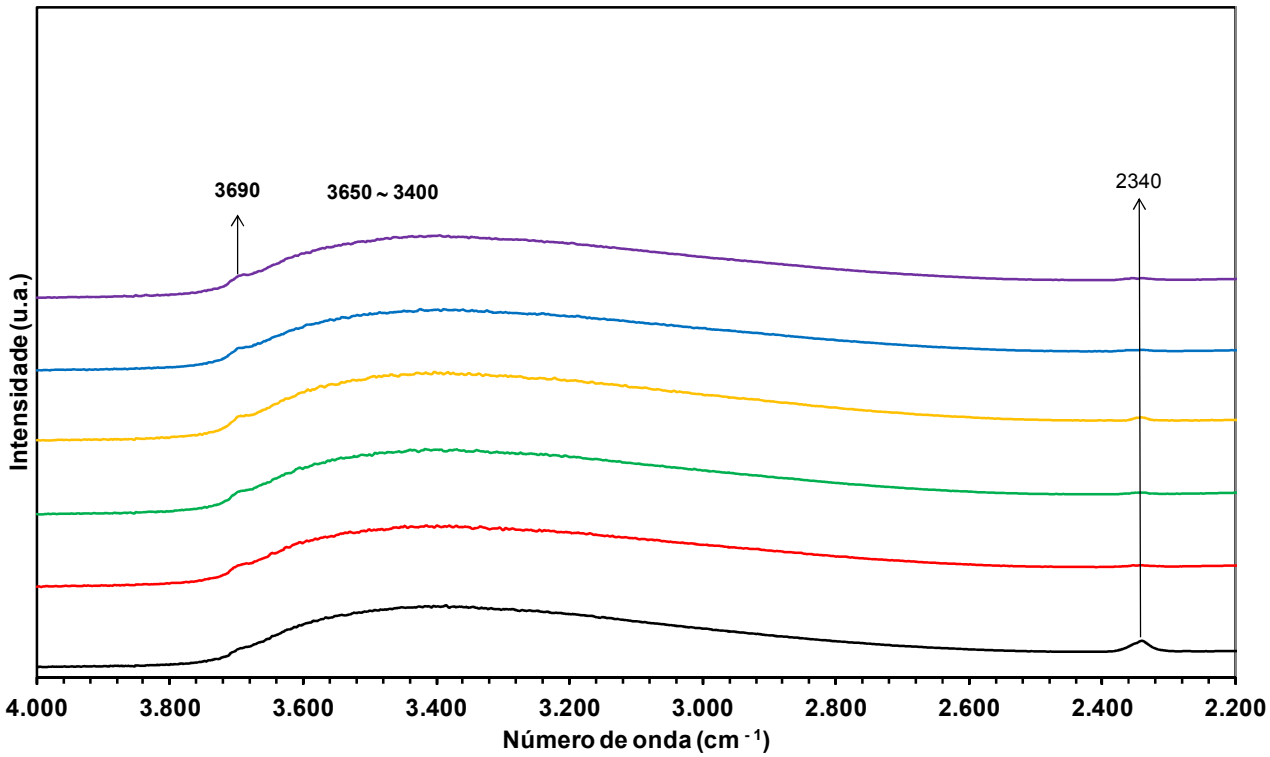


Figura 36 - Espectros no infravermelho: (—) ZrO_2 0% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 0,5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 1% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 2% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 10% Cl^{1-}.

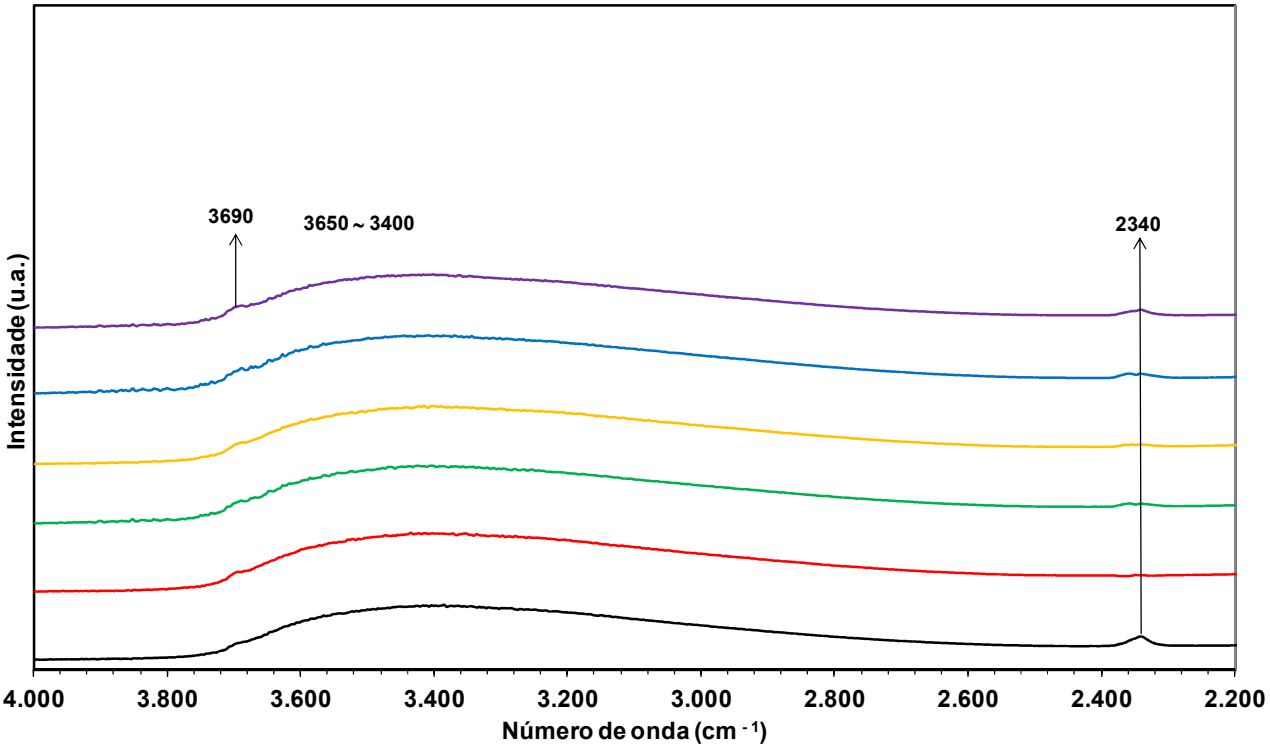


Figura 37 - Espectros no infravermelho: (—) ZrO_2 0% F^{1-}; (—) ZrO_2 0,5% F^{1-}; (—) ZrO_2 1% F^{1-}; (—) ZrO_2 2% F^{1-}; (—) ZrO_2 5% F^{1-}; (—) ZrO_2 10% F^{1-}.

Há um pico em 2340 cm^{-1} que se deve ao dióxido de carbono atmosférico, ou seja, não está relacionado com grupos presentes na superfície da zircônia mas com a atmosfera do laboratório.

As principais vibrações encontradas nessa região do espectro infravermelho estão associadas à presença de água e de grupos hidroxila ligados ao Zr^{4+}. Essas espécies se ligam à superfície da zircônia e são capazes de fazer ligações de hidrogênio entre si. Além disso, existem várias possibilidades da hidroxila se ligar ao Zr^{4+} como pode ser observado na Figura 38 [43]. Assim, a contribuição dessas espécies abrange um intervalo de número de onda situado entre aproximadamente 3400 e 3700 cm^{-1}.

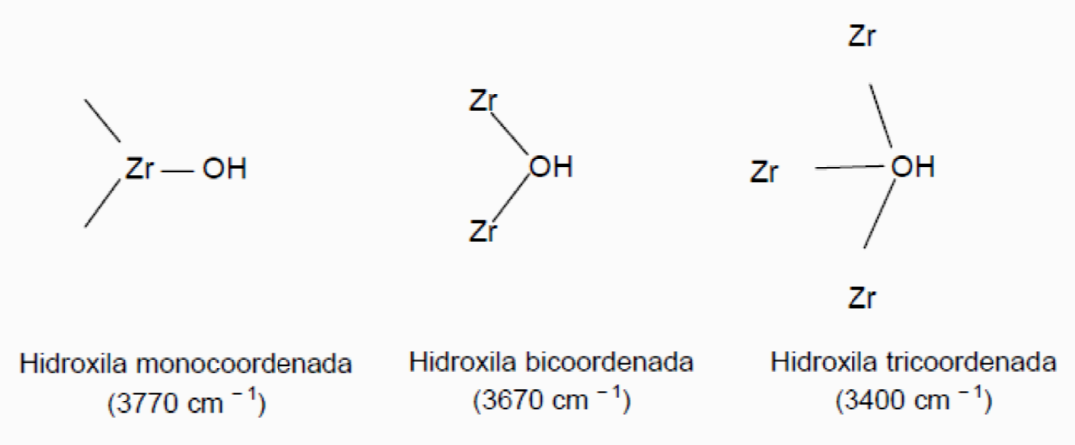


Figura 38 - Possíveis coordenações da hidroxila na superfície da zircônia [43].

Observa-se que a adição de ânions em diferentes concentrações não alterou significativamente os espectros infravermelhos na região entre 2200 e 4000 cm^{-1}.

Quando se analisam os espectros na região do infravermelho para o intervalo entre 400 e 2000 cm^{-1}, há semelhança para a zircônia aditivada com fluoreto e cloreto. A zircônia aditivada com sulfato apresenta diferenças importantes no espectro nesse intervalo.

A Figura 39 apresenta o intervalo de número de onda entre 400 e 2000 cm^{-1} para a zircônia aditivada com sulfato. Pode-se observar que nessa região a adição de sulfato provocou alterações no espectro em relação à zircônia pura.

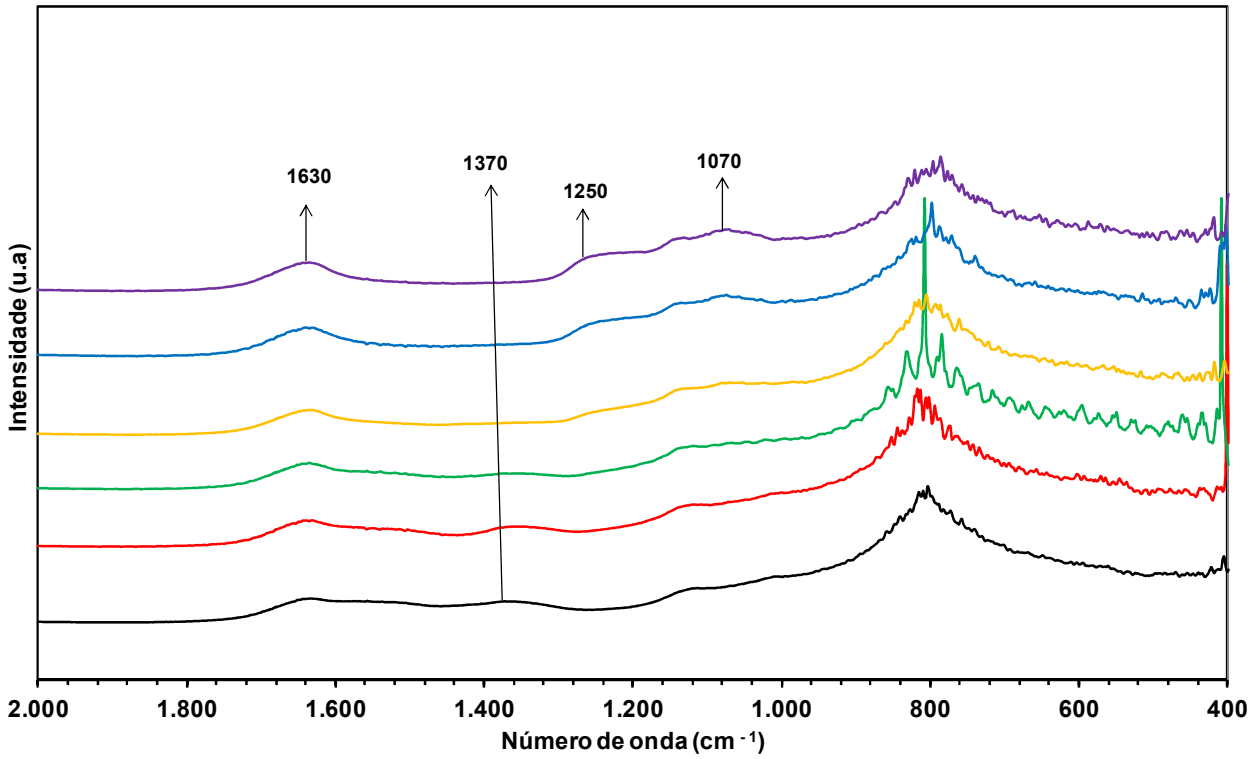


Figura 39 - Espectros no infravermelho: (—) ZrO_2 0% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 0,5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 1% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 2% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 10% SO_4^{2-}.

Observa-se que independente da presença de sulfato o pico correspondente a 1630 cm^{-1} está sempre presente. Esse pico corresponde à deformação do estiramento O–H. O pico correspondente à deformação do estiramento C–O, cujo número de onda é 1370 cm^{-1}, desaparece com o aumento da concentração de sulfato. A substituição de grupos C–O por sulfato é esperada já que o sulfato de zircônio (IV) é mais estável que o carbonato de zircônio (IV) [28]. Há dois outros picos em destaque, correspondentes aos números de onda 1250 e 1070 cm^{-1}, cujas intensidades aumentam com a concentração de sulfato. Esses picos estão relacionados à presença de sulfato bidentado que se liga à superfície da zircônia [44].

As Figuras 40 e 41 apresentam os espectros no infravermelho no intervalo entre 400 e 2000 cm^{-1} para a zircônia aditivada com cloreto e fluoreto.

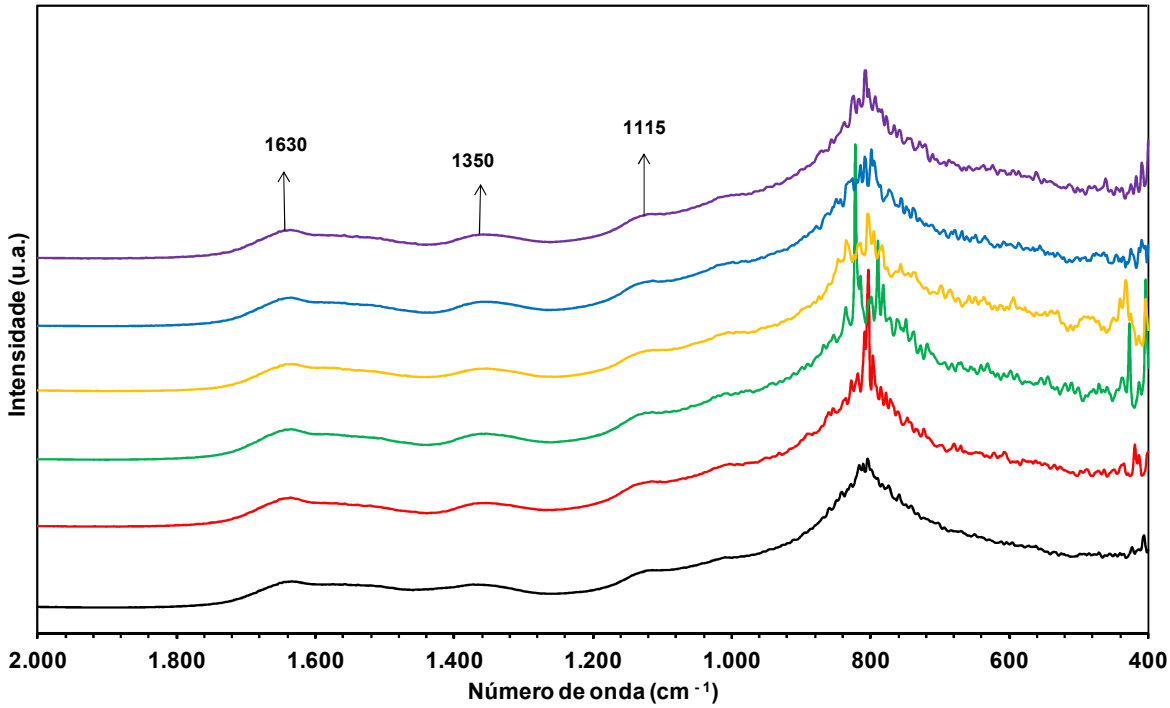


Figura 40 - Espectros no infravermelho: (—) ZrO_2 0% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 0,5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 1% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 2% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 10% Cl^{1-}.

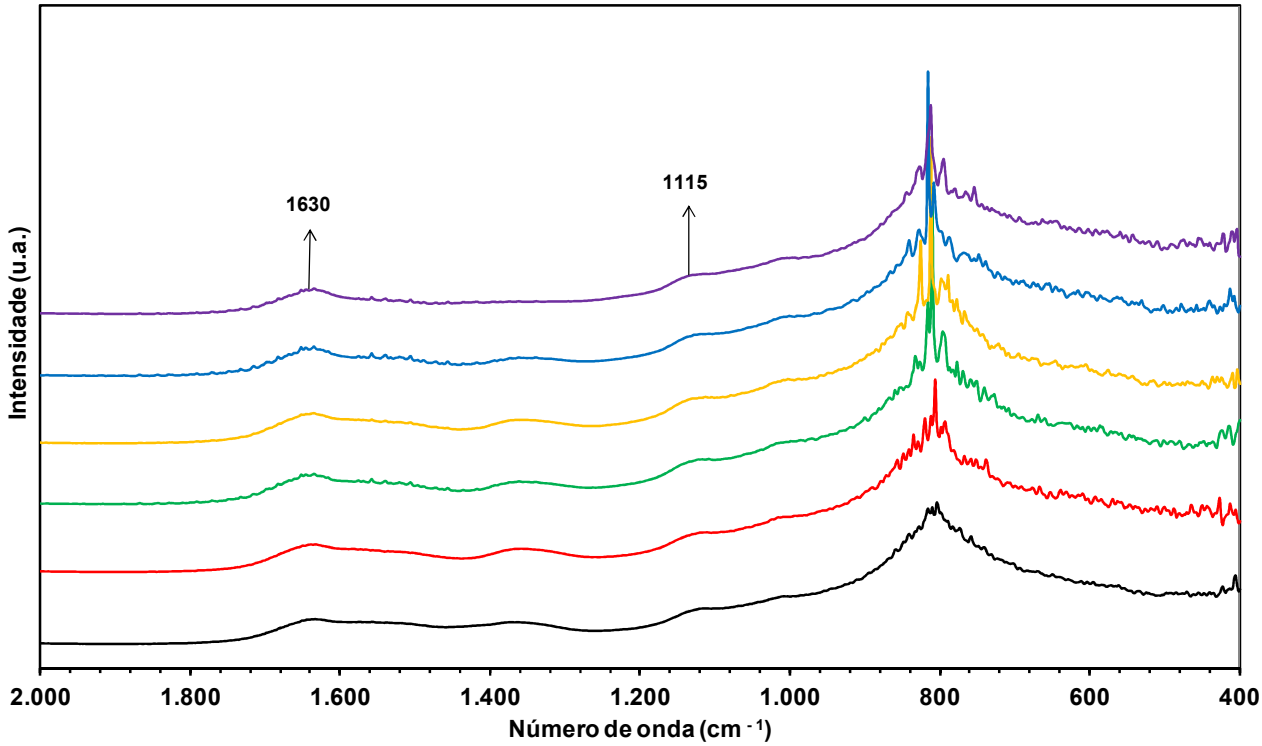


Figura 41 - Espectros no infravermelho: (—) ZrO_2 0% F^{1-}; (—) ZrO_2 0,5% F^{1-}; (—) ZrO_2 1% F^{1-}; (—) ZrO_2 2% F^{1-}; (—) ZrO_2 5% F^{1-}; (—) ZrO_2 F^{1-}.

Observa-se que os espectros obtidos são muito semelhantes ao da zircônia pura. Ou seja, a adição de ânions cloreto e fluoreto nas concentrações utilizadas neste trabalho não modificaram os grupos presentes na superfície da zircônia detectados pela análise de espectroscopia IR. A exceção é a zircônia aditivada com 10% de fluoreto que não apresentou o pico correspondente a 1350 cm^{-1}. Observam-se apenas os grupos O–H (vibrações em 1630 cm^{-1}) e C–O (vibrações em 1350 cm^{-1} e 1115 cm^{-1}) [43] presentes também na superfície da zircônia pura.

É importante salientar que tais constatações estão de acordo com as análises de FRX que não apresentaram cloreto e fluoreto na composição da zircônia após o tratamento térmico utilizado na obtenção dos pós.

5.3.6. Análise de espectroscopia Raman.

As fases presentes na zircônia sintetizada podem ser determinadas por uma análise conjunta das difrações de raio X e dos espectros Raman. Como foi dito anteriormente, as difrações de raio X dos pós obtidos neste trabalho apresentaram uma mistura de fases que, certamente, contém a fase monoclínica. Porém, não é possível afirmar a partir dessas difrações se, além da fase monoclínica, há somente fase tetragonal ou se há uma mistura da fase tetragonal com a fase cúbica. Tal dúvida se deve à proximidade do espalhamento dos picos das fases tetragonal e cúbica e da largura relativamente grande obtida para as difrações neste trabalho.

Realizou-se então análises de espectroscopia Raman para auxiliar na diferenciação das fases obtidas. As Figuras 42, 43 e 44 abaixo apresentam os espectros Raman para a zircônia aditivada com cloreto, fluoreto e sulfato.

Observa-se na Figura 42 que os picos do espectro Raman da zircônia pura são os mesmos encontrados nos pós aditivados com cloreto para todos os teores. Pode-se concluir que a adição de cloreto não provocou alteração nas fases cristalinas presentes nos pós.

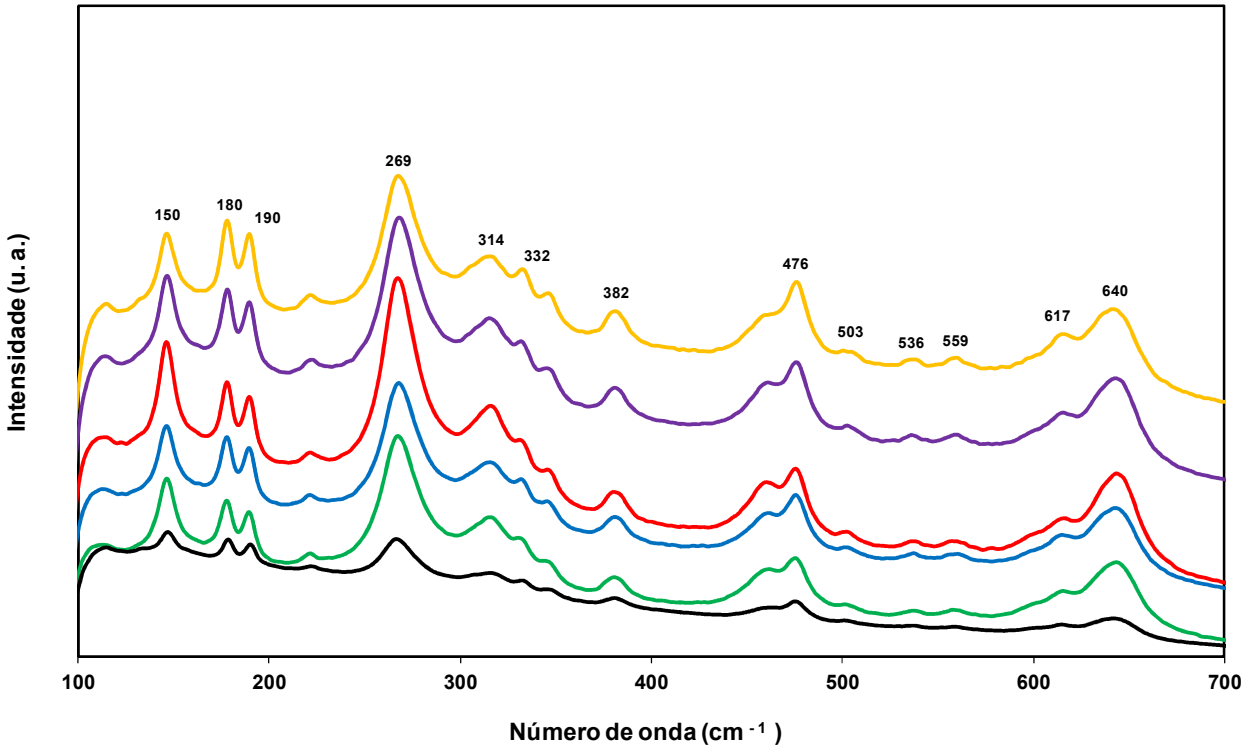


Figura 42 - Espectros Raman para a resina com cloreto: (—) ZrO_2 0% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 0,5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 1% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 2% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 10% Cl^{1-}.

A Figura 43 apresenta os espectros Raman para a zircônia pura e para os pós aditivados com fluoreto. Observa-se o mesmo comportamento que foi obtido para os pós aditivados com cloreto, ou seja, a adição do ânion fluoreto não provocou alteração nas fases presentes nos pós de zircônia.

É importante lembrar que esse comportamento também foi observado nos difratogramas de Raios-X e nos espectros de infravermelho. Esses resultados ratificam as análises de fluorescência de Raios-X que não apresentaram os ânions cloreto e fluoreto na composição química dos pós após o tratamento térmico.

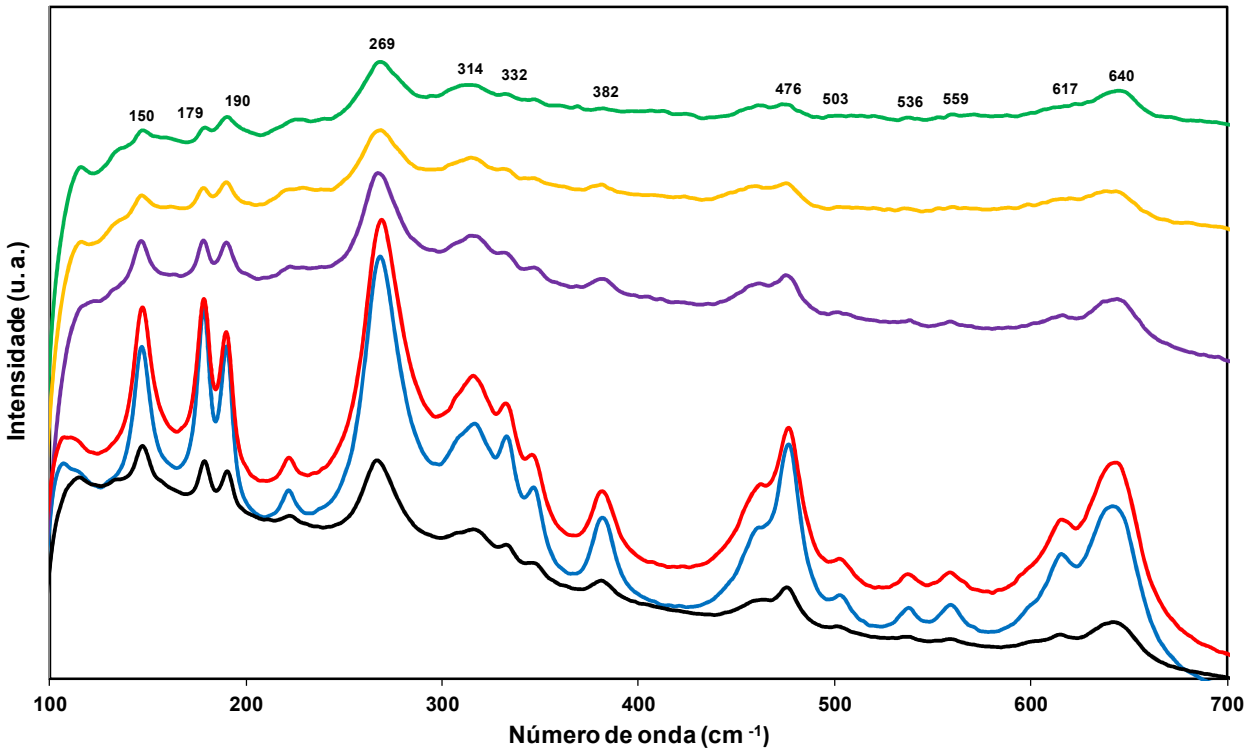


Figura 43 - Espectros Raman para a zircônia aditivada com fluoreto. (—) ZrO_2 0%; (—) ZrO_2 0,5% F^{1-}; (—) ZrO_2 1% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 2% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 5% Cl^{1-}; (—) ZrO_2 10% Cl^{1-}

A Figura 44 traz os espectros Raman para a zircônia pura e para os pós aditivados com sulfato. Os picos coincidem para a zircônia pura e para os pós com 0,5 e 1% de sulfato. Porém, para os maiores teores de sulfato (2,0; 5,0 e 10%), observa-se um pico em 450 cm^{-1} (em destaque na Figura 44) que não existia para os demais pós. Como ocorreu para os ânions cloreto e fluoreto, essas observações, quando analisadas em conjunto com as difrações de Raios-X, com os espectros no infravermelho e com a fluorescência de Raios-X, permitem concluir que a adição de ânion sulfato influencia na estabilização de fases da zircônia.

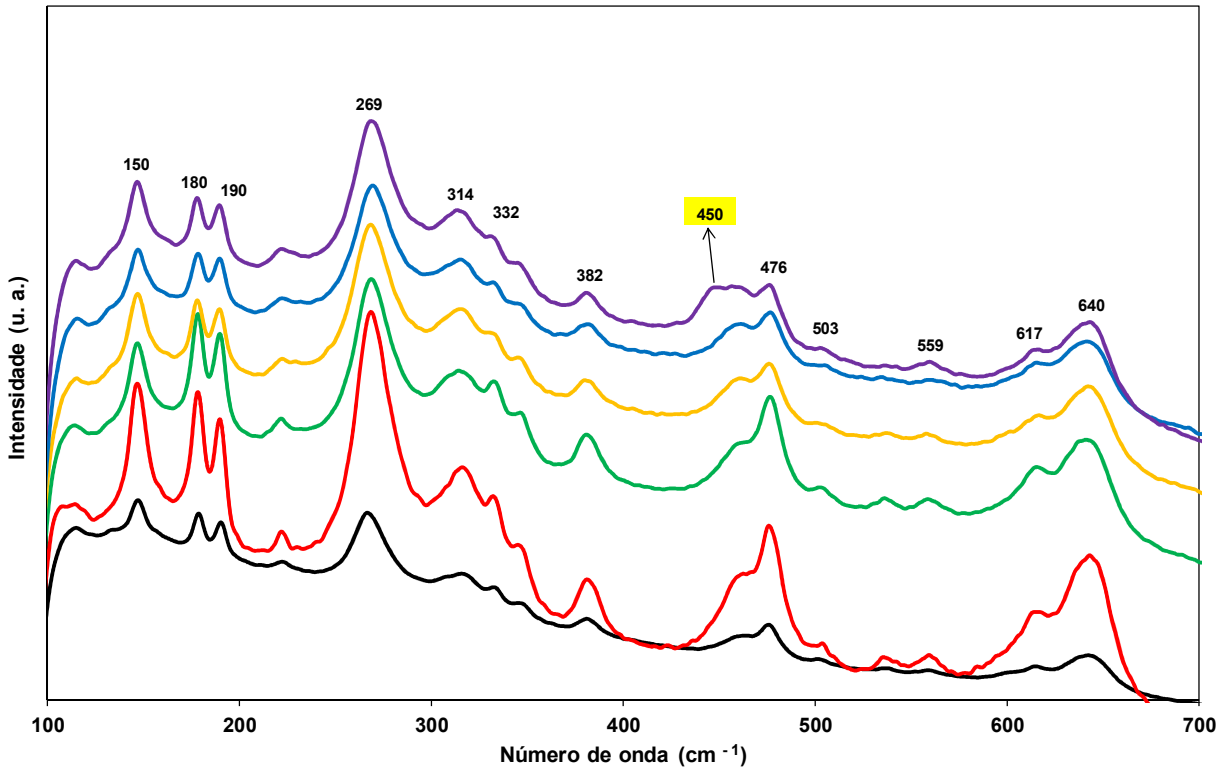


Figura 44 - Espectros Raman para a resina com sulfato: (—) ZrO_2 0% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 0,5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 1% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 2% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 5% SO_4^{2-}; (—) ZrO_2 10% SO_4^{2-}.

A Tabela 10 abaixo apresenta os números de onda dos picos de maior intensidade observados nas Figuras 42, 43 e 44 e permite determinar quais as fases estão presentes nos pós analisados.

Tabela 10 - Vibrações Raman de polimorfos da zircônia.

Número de onda (cm^{-1})	Fase	Referências
150	t	[31]; [45]
180	m	[45]; [47]
190	m	[31]; [45]; [47]
269	t	[31]; [47]
314	t	[31]; [46]
332	m	[45]
382	m	[31]; [46]
450	t	[46]
476	m	[45]
503	m	[45]
536	m	[45]
559	m	[31]; [45]
617	m	[45]
640	t	[31]; [46]; [45]

Os espectros permitem afirmar que as fases presentes em quase todas as composições dos pós são a monoclínica caracterizada pelo dupleto a 180 e 190 cm^{-1} e a tetragonal que é caracterizada pelos picos a 150, 269 e 640 cm^{-1} [31, 45, 46 e 47]. Além disso, pode-se afirmar que a adição de sulfato em teores maiores que 2% tende a aumentar a estabilidade da fase tetragonal caracterizada pelo pico em 450 cm^{-1}. Não é possível afirmar que a fase cúbica está presente porque o pico característico dessa fase correspondente à vibração em 608 cm^{-1} não aparece nos espectros Raman[48].

5.3.7. Análise da amplitude sônica eletrocinética (ESA)

Análises de amplitude sônica eletrocinética foram realizadas com o objetivo de caracterizar a superfície dos pós sintetizados. Os pós foram dispersos em água e a mobilidade eletroforética dinâmica foi medida em função do pH. Utilizando-se as medidas de mobilidade é possível calcular o potencial zeta da superfície das partículas (Equações 17, 18, 19, 20 e 21). Partindo dos pós dispersos em água deionizada realizou-se a titulação potenciométrica com a adição de HNO_3 ou KOH ambos em soluções aquosas 1 mol/L.

A Figura 45 apresenta o potencial zeta e a condutividade da zircônia pura em função do pH.

A zircônia pura, quando dispersa em água deionizada, apresentou pH igual a 6,4. O pH ácido é esperado já que ocorre hidrólise promovida pelo cátion Zr^{4+}. Isso é confirmado pelo fato da zircônia pura apresentar potencial zeta negativo nesse pH, ou seja, a hidrólise promovida faz com que ânions hidroxila (OH^-) se liguem à superfície e libera cátions hidrogênio (H^+).

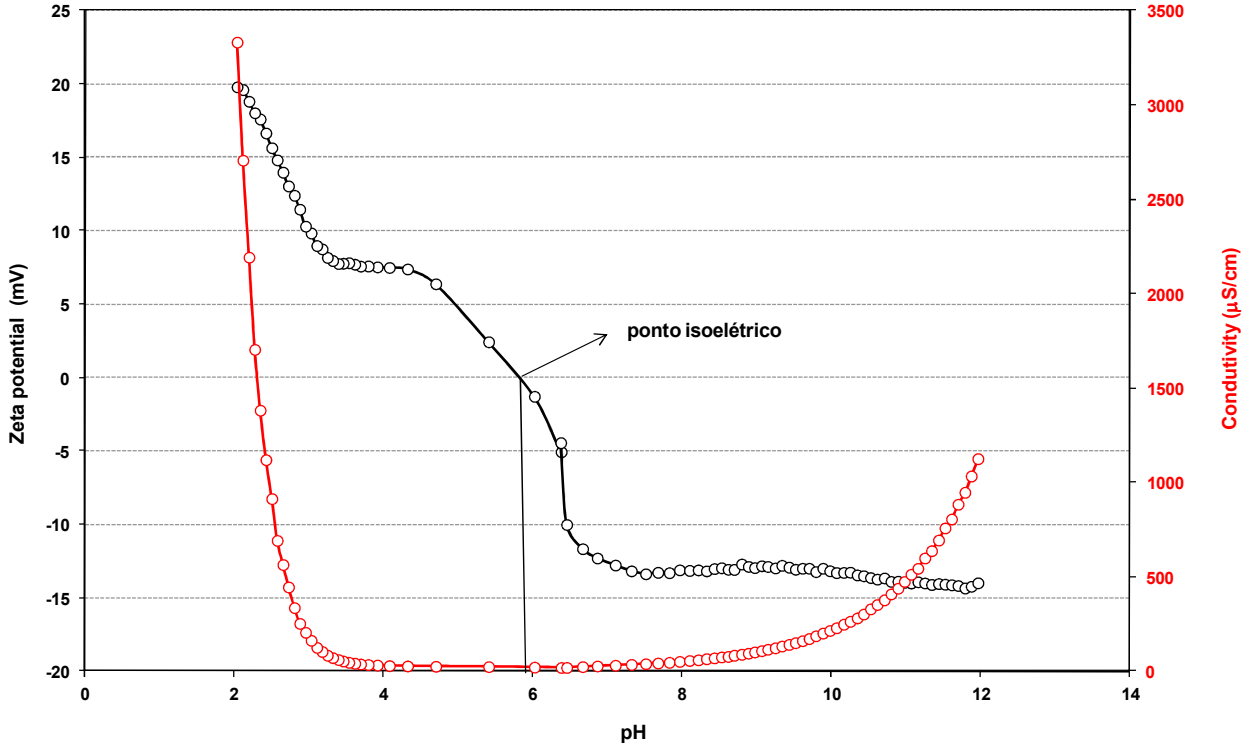


Figura 45 - Potencial zeta e condutividade em função do pH para a zircônia pura.

É importante lembrar que as análises de FTIR mostraram que a superfície da zircônia contém grupos carbonato (CO_3^{2-}) e seus derivados tais como o hidrogenocarbonato (HCO_3^{1-}) que contribuem para a carga superficial negativa. Observa-se que a zircônia atinge o ponto isoelétrico em pH aproximadamente igual a 5,8. Nesse pH o H^+ adicionado neutraliza a carga superficial negativa decorrente da hidrólise e também deve se ligar aos grupos carbonato e hidrogenocarbonato presentes na superfície. Continuando a titulação em pH ácido observa-se que a superfície carrega positivamente sem alteração da condutividade até pH aproximadamente igual a 4,3. Nesse intervalo o H^+ adicionado é totalmente absorvido pela superfície da zircônia. No intervalo que vai de pH aproximadamente 4,3 até pH aproximadamente 3,3 há saturação da superfície de modo que a concentração de íons hidrogênio na superfície e na fase líquida permanecem constantes o que impede a variação do potencial zeta e da condutividade.

As análises de mobilidade eletroforética e, consequentemente, de potencial zeta foram realizadas também para a zircônia aditivada com sulfato. A Figura 46 apresenta os resultados para a zircônia com 2% de sulfato.

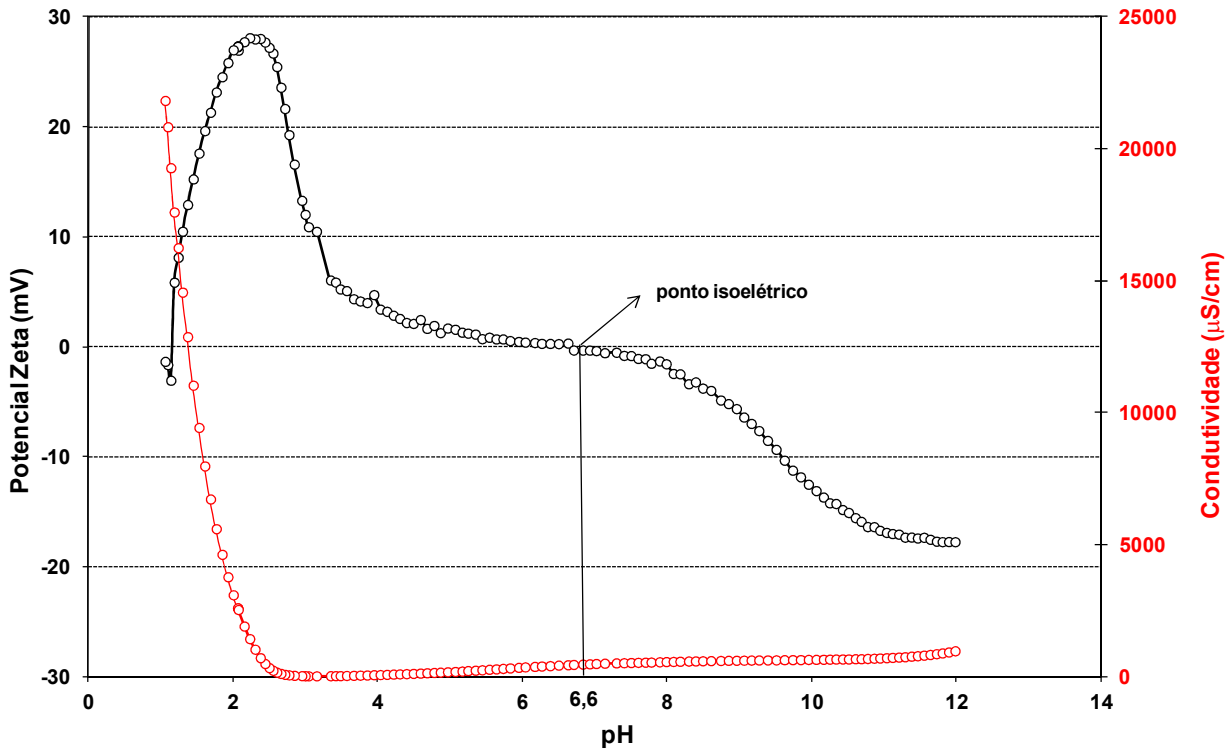


Figura 46 - Potencial zeta e condutividade em função do pH para a zircônia com 2% em mol de sulfato.

O pH inicial da dispersão da zircônia com 2% de sulfato em água deionizada foi 2,1. Esse pH mais ácido do que aquele encontrado para a dispersão da zircônia pura está relacionado com presença de grupos hidrogenossulfato (HSO_4^{1-}) na superfície das partículas de zircônia. Assim, além da hidrólise promovida pelo Zr^{4+}, há o H^+ liberado em solução pelo hidrogenossulfato. É importante lembrar que o HSO_4^{1-} pode se comportar como um ácido ou como uma base de Lewis (caráter anfótero) dependendo do meio em que se encontra. O potencial zeta inicial é positivo provavelmente porque não há ânions HSO_4^{1-} e SO_4^{2-} suficientes para neutralizar toda a carga do Zr^{4+}. A adição de íons hidrogênio diminui o potencial zeta e aumenta a condutividade. A superfície não absorve o H^+ que passa para a solução. Assim, ocorre compressão da dupla camada elétrica devido ao aumento da concentração de íons da solução o que diminui o potencial zeta [25]. Os íons hidroxila adicionados interagem com os grupos HSO_4^{1-} e com o Zr^{4+} existentes na superfície das partículas de zircônia diminuindo o potencial zeta até atingir o ponto isoelétrico em pH 6,7. Essa interação entre a hidroxila adicionada e os grupos presentes na superfície das partículas faz com que a condutividade da solução varie pouco no

intervalo correspondente à titulação em meio básico. A partir do pH 10,0 o potencial zeta começa a estabilizar e a condutividade varia mais, o que pode significar que a superfície não absorve mais a hidroxila adicionada e passa para a solução. Outra possibilidade é que esteja ocorrendo uma troca de ânions entre a superfície e a solução de modo que hidroxilas se liguem a superfície enquanto sulfato vai para a solução.

A Figura 47 apresenta os resultados de potencial zeta e condutividade para a zircônia com 10% em mol de sulfato.

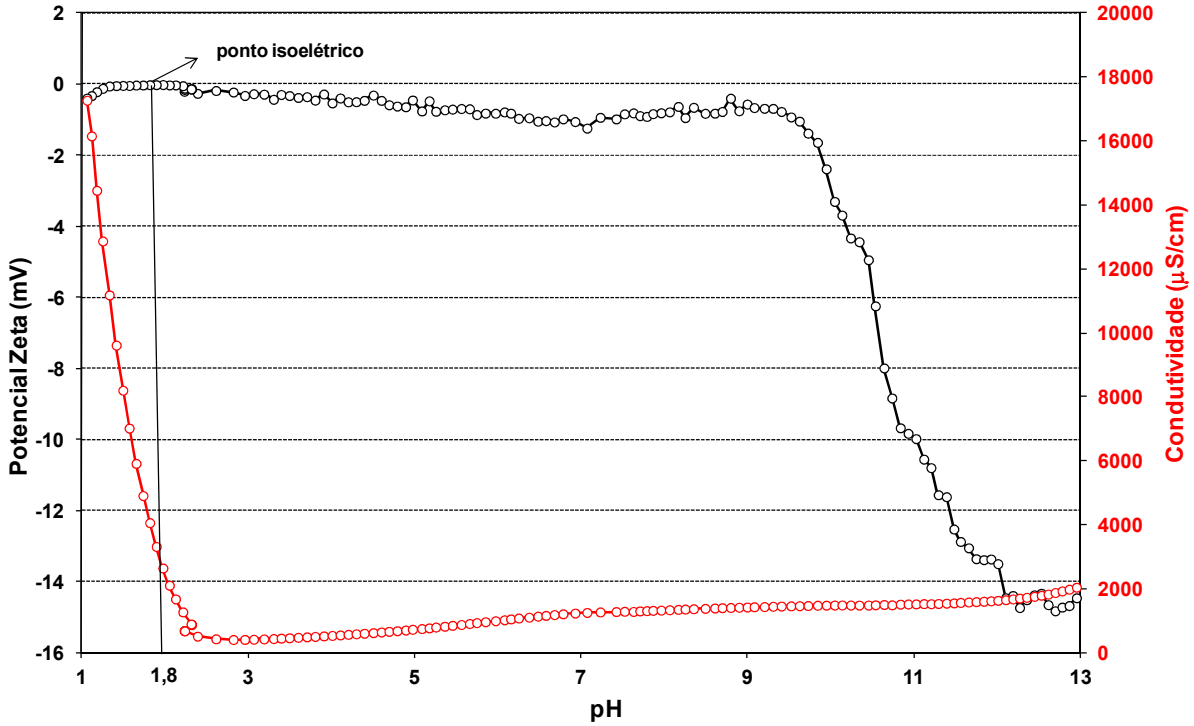


Figura 47 - Potencial zeta e condutividade em função do pH para a zircônia com 10% em mol de sulfato.

O pH inicial para a dispersão da zircônia com 10% de sulfato em água deionizada igual a 2,2 é semelhante ao encontrado para a zircônia com 2% de sulfato. Esse valor também está relacionado com a presença de hidrogenossulfato e com a hidrólise. Observa-se que o potencial zeta varia pouco no intervalo de pH 1,0 até 9,4. Isso significa que a superfície é capaz de interagir tanto com íons hidrogênio quanto com íons hidroxila. A existência de bases de Lewis tais como OH^{1-} e SO_4^{2-}, de ácidos de Lewis tais como Zr^{4+} e do caráter anfótero do HSO_4^{1-} presentes na superfície das partículas em concentração maior explica tal comportamento. A partir

do pH 9,4 o potencial zeta da superfície começa a diminuir sem que a condutividade varie muito, provavelmente porque o hidrogenossulfato reage com a hidroxila adicionada formando sulfato.

5.4. Caracterização dos pós lavados

Os resultados das análises de ESA sugeriram que é possível realizar modificações na superfície da zircônia dispersa em água alterando-se o pH do meio. Essa possibilidade foi verificada para a zircônia aditivada com 2% em mol de sulfato. O pó foi lavado conforme procedimento descrito anteriormente e realizou-se análises de FTIR e área de superfície específica. Os resultados foram comparados com a zircônia pura e com a zircônia aditivada com 2% de sulfato porém não lavada. Os espectros no infravermelho são apresentados na Figura 48.

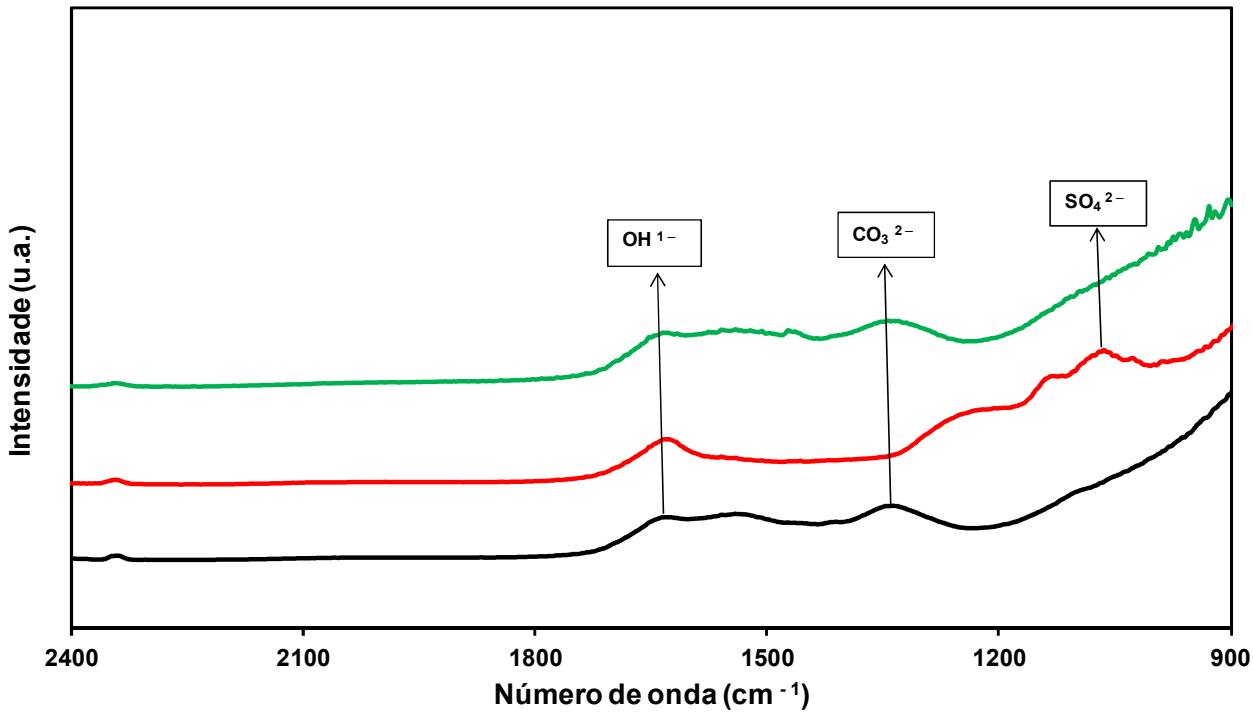


Figura 48 - Espectros no infravermelho. (—) ZrO_2 pura ; (—) ZrO_2 2% SO_4^{2-} ; (—) ZrO_2 2% SO_4^{2-} lavada em pH=10,0.

O pó foi lavado em pH = 10,0 porque as análises de ESA sugeriam modificação na superfície nesse valor de pH para a zircônia aditivada com 2% de sulfato. Essa modificação poderia ser uma troca de íons hidroxila por íons sulfato. Os espectros

no infravermelho mostram que a lavagem em pH = 10,0 fez com que, de fato, o sulfato fosse retirado da superfície da zircônia. Além disso, o espectro obtido para o pó lavado é praticamente igual ao da zircônia pura com a presença de carbonato na superfície. Pode-se cogitar que a hidroxila substituiu o sulfato na superfície da zircônia enquanto o pó estava em meio aquoso básico e após a secagem a interação da superfície com o CO_2 presente no ar e com o CO_3^{2-} e o HCO_3^{1-} presentes na água utilizada para a lavagem fez com que carbonato e hidrogenocarbonato se ligassem na superfície da zircônia.

A variação de área de superfície específica para os pós é apresentada na Figura 49.

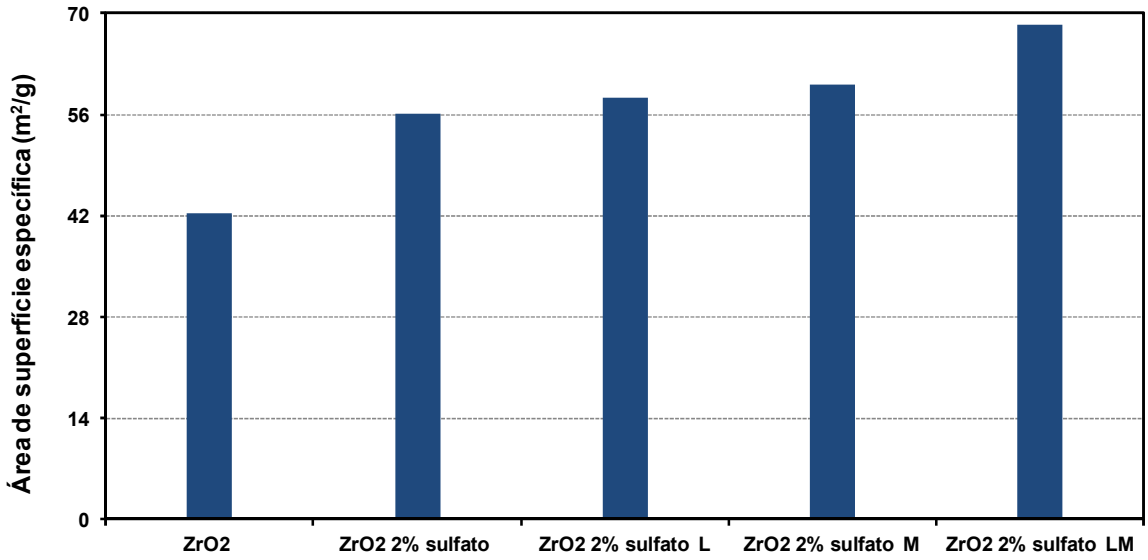


Figura 49 - Área de superfície específica para a zircônia pura; aditivada com 2% em mol de sulfato; aditivada com 2% em mol de sulfato lavada (L) em pH = 10,0; aditivada com 2% em mol de sulfato moída (M) em água DI e aditivada com 2% em mol de sulfato lavada e moída (LM) em pH = 10,0.

A zircônia aditivada com 2% de sulfato que foi somente lavada apresentou um pequeno aumento na ASE. Ou seja, as reações químicas em pH = 10,0 responsáveis pela troca dos íons na superfície do pó devem expor parte da superfície que estava recoberta por íons segregados e, também, quebrar aglomerados por ação química. No caso em que se realizou somente a moagem também houve um pequeno aumento da ASE devido à quebra de aglomerados. Quando se combinou a lavagem e a moagem houve um aumento maior da ASE do

que nos casos anteriores porque combinou-se a ação química com a ação mecânica.

Os resultados obtidos com a lavagem do pó pode ser interessante num possível processo de sinterização posterior. A retirada do sulfato da superfície do pó e a consequente troca por carbonato pode facilitar a sinterização porque a estabilidade térmica do sulfato de zircônio (IV) é maior que a do carbonato de zircônio (IV). Assim, a presença de sulfato em temperaturas mais elevadas durante a sinterização tende a dificultar a nucleação, pois sua presença na superfície dificulta o contato entre as partículas [28 e 32].

Além disso, a maior ASE específica obtida produz um pó com partículas menores que tendem a favorecer a nucleação e produzir um material sinterizado mais homogêneo.

Para verificar as hipóteses anteriores realizou-se ensaios de dilatometria para avaliar o comportamento de corpos de prova confeccionados com zircônia pura, zircônia com 2% de sulfato além de zircônia com 2% de sulfato lavada em pH = 10 e moída. Embora o ensaio de dilatometria não seja, a rigor, um ensaio de sinterabilidade, ele é capaz de fornecer alguns parâmetros que permitem estimar o comportamento de um material durante a sinterização. A Figura 50 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de dilatometria.

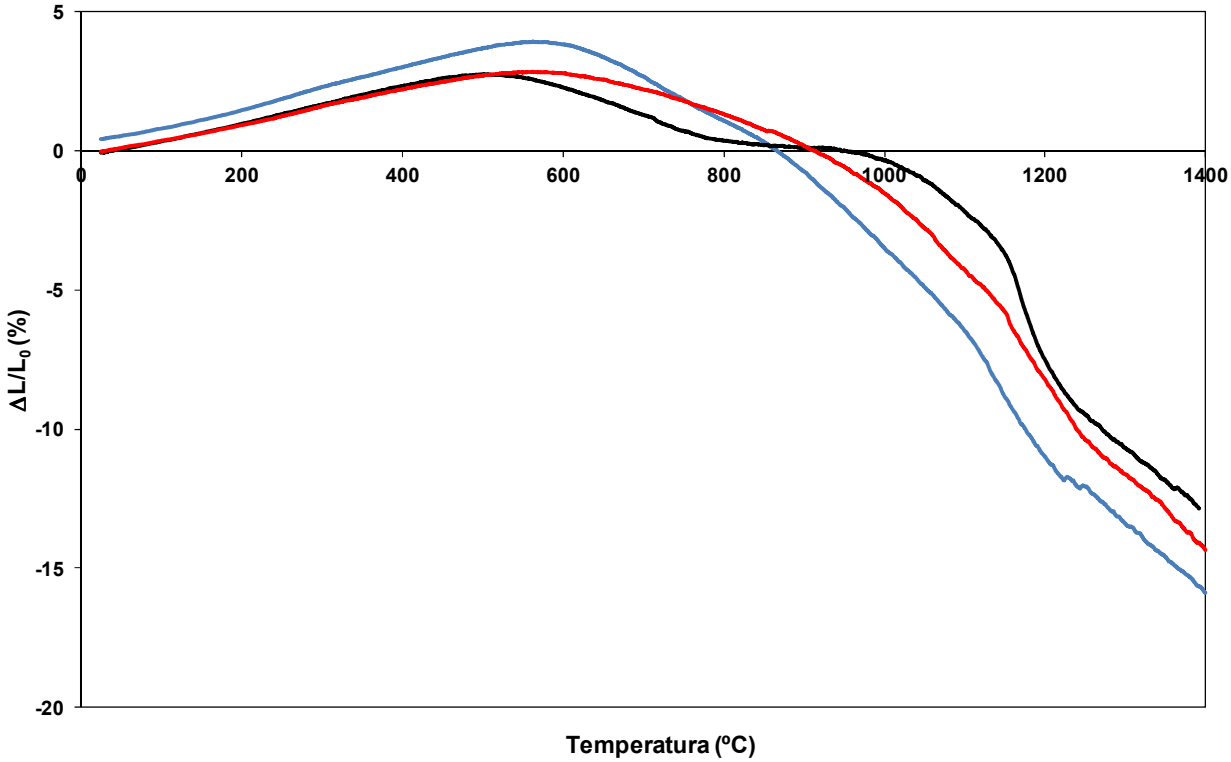


Figura 50 - Curvas de dilatometria para: (—) ZrO_2 pura; (—) ZrO_2 com 2% em mol de sulfato e (—) ZrO_2 com 2% em mol de sulfato lavada em pH = 10,0 e moída (LM).

Observa-se que a zircônia aditivada com 2% de sulfato inicia a densificação numa temperatura menor e alcança maiores valores de retração que a zircônia pura e que a zircônia aditivada com 2% de sulfato lavada em pH = 10 e moída (LM). A zircônia pura sofre a menor retração enquanto a zircônia LM atinge valores intermediários de retração. Para reunir mais informações sobre o comportamento dos corpos de prova durante a sinterização, calculou-se a densidade dos mesmos antes e após o ensaio de dilatometria. Em ambos os casos, mediu-se a massa de cada corpo de prova. O volume foi calculado a partir dos dados de diâmetro e altura dos corpos de prova. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Densidade dos corpos de prova antes (1) e após (2) o ensaio de dilatometria.

Material	d_1	d_2	% densificação
ZrO_2	2,12	3,09	45,75
ZrO_2 2% sulfato	2,49	3,29	32,13
ZrO_2 2% sulfato LM	2,31	3,21	38,96

Os resultados mostram que houve maior densificação para a zircônia pura, densificação intermediária para a zircônia LM e menor densificação para a zircônia com 2% de sulfato. Ou seja, a maior retração apresentada pela zircônia com 2% de sulfato não se traduziu na maior densificação. Isso pode estar relacionado com a saída do sulfato na forma de SO_x em altas temperaturas o que provoca porosidade no material. Dessa forma a lavagem do pó, embora não reproduza os resultados da zircônia pura, pode ser uma alternativa para eliminar o sulfato e melhorar os resultados de sinterização.

6. CONCLUSÕES

As análises de FRX e FTIR mostraram que os ânions cloreto e fluoreto foram retirados da superfície da zircônia durante o tratamento térmico. Por outro lado as mesmas análises mostraram que o ânion sulfato permanece na superfície o que demonstra uma estabilidade térmica da interação entre o sulfato e a zircônia maior que a existente para o ânions cloreto e fluoreto.

Mesmo não permanecendo na superfície da zircônia os ânions fluoreto e cloreto influenciam nas propriedades físico-químicas da zircônia, atuando durante a cristalização, como se observou nas análises de DSC. A ASE da zircônia apresentou tendência de crescimento com o aumento da concentração dos ânions cloreto e fluoreto.

A influência mais acentuada do ânion sulfato também foi percebida na análise de DSC já que a cristalização da zircônia na presença desse ânion foi a mais exotérmica. Consequentemente, a zircônia aditivada com sulfato apresentou maiores ASE para todas as concentrações.

O aumento da área de superfície específica da zircônia aditivada com sulfato permitiu a estabilização da fase tetragonal devido ao excesso de superfície resultante como foi observado a partir das análises de DRX e Raman.

A observação dos difratogramas de Raios-X permitiram concluir que não ocorreram deslocamento dos picos com a adição dos ânions assim, pode-se afirmar que os ânions adicionados segregaram para a superfície da zircônia. Tal afirmação é corroborada pelas análise de ESA que apresentaram valores diferentes de pH para a zircônia pura e aditivada com sulfato, o que está relacionado com modificação de superfície.

As análises de ESA mostraram que é possível fazer modificações na superfície da zircônia através do controle do pH. A partir desses resultados foi possível retirar grupos sulfato presentes na superfície realizando-se a lavagem da zircônia em pH = 10,0. A zircônia obtida após a lavagem apresentou espectro IR semelhante ao da zircônia pura. A moagem em conjunto com a lavagem em pH básico, quebrou aglomerados e provocou um aumento na ASE.

As análises de dilatometria mostraram que a zircônia aditivada com 2% de sulfato, apesar de apresentar maior retração, apresentou menor densificação que a zircônia pura e que a zircônia lavada e moída. Assim, pode-se concluir que a retirada do ânion sulfato da superfície da zircônia durante o aquecimento dificulta a sinterização.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ALFREDSSON, M.; CORÀ, F.; DOBSON, D. P.; DAVY, J.; BRODHOLT, J. P.; PARKER, S. C.; PRICE, G. D. **Dopant control over the crystal morphology of ceramic materials.** Surface Science, v. 601, p. 4793-4800, 2007.

[2] SOMIYA, S. **Advanced technical ceramics.** San Diego, Academic Press Inc., 1989.

[3] CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5.ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. (LTC). 2002. 589 p.

[4] SANTOS, E. M. B.; DAGUANO, J. K. M. F.; RIBEIRO, S. **Citoxicidade da zircônia estabilizada com ítria obtida via géis de amido de milho.** In: Anais 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2007, Salvador.

[5] CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics**: **Principles for Ceramic Science and Engineering.** United States: John Wiley & Sons. 1997. 522 p.

[6] QUINELATO, A. L.; LONGO, E.; PERAZOLLI, L. A.; VARELA, J. A. **Effect of Ceria content on the sintering of ZrO_2 based ceramics synthesized from a polymeric precursor.** Journal of European Ceramic Society, v. 20, p. 1077-1084, 2000.

[7] KUO, C. W.; LEE, Y. W.; FUNG, K. Z.; WANG, M. C. **Effect of Y_2O_3 addition on the phase transition and growth of YSZ nanocrystallites prepared by a sol-gel process.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 351, p. 304-311, 2005.

[8] MUCCILLO, E. N. S.; ROCHA, R. A.; MUCCILLO, R. **Preparation of Gd_2O_3-doped ZrO_2 by polymeric precursor techniques.** Materials Letters, v. 53, p. 353-358, 2002.

[9] FARHIKHTEH, S.; MAGHSOUDIPOUR, A.; RAISSI, B.; MOZAFFARI, B. **Synthesis of high specific surface area YSZ (ZrO_2-8Y_2O_3) nanocrystalline powder by modified polymerized complex method.** Journal of Sol-Gel Science Technology, v. 49, p. 60-65, 2009.

[10] LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; DELOGET, C.; GAUDON, M.; ROUSSET, A. **Powder synthesis of nanocrystalline (ZrO_2-8%Y_2O_3) via polymerization route.** Materials Research Bulletin, v. 36, p. 2083-2101, 2001.

[11] CASTRO, R. H. R.; MARCOS, P. J. B.; LORRIAUX, A.; STEIL, M. C.; GENGEMBRE, L.; ROUSSEL, P.; GOUVÊA, D. **Interface Excess and Polymorphic Stability of Nanosized Zirconia-Magnesia.** Chemistry of Materials, v. 20, p. 3505-3511, 2008.

[12] LI, H. H.; XIA, H. T.; JING, X. P.; ZHAO, X. H. **Oxygen ionic conductivity of NTE materials of cubic $Zr_{1-x}Ln_xW_{2-y}Mo_yO_{8-x/2}$ (Ln = Er, Yb).** Solid State Sciences, v. 20, p. 1-5, 2007.

[13] PITCHER, M. W.; USHAKOV, S. V; NAVROTSKY, A. **Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia.** Journal of American Ceramic Society, v. 88, n. 1, p. 160-167, 2005.

[14] NOWOTNY, J.; SORRELL, C. C.; BAK, T. **Segregation in zirconia: equilibrium versus non-equilibrium segregation.** Surface and Interface Analysis, v. 37, p. 316-324, 2005.

[15] ALLEMANN, J. A.; MICHEL, B.; MÄRKI, H. -B.; GAUCKLER, L. J., MOSER E. M. **Grain Growth of Differently Doped Zirconia.** Journal of the European Ceramic Society, v. 15, p. 951-958, 2005. [10] GUGLIELMI, M; CARTURAN, G. **Precursors for sol-gel preparations.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 100, p. 16-30, 1988.

[16] ESTEVES, M. C.; GOUVÊA, D.; SUMODJO, P. T. A. **Effect of fluorine doping on the properties of tin oxide based powders prepared via *Pechini's* method.** Applied Surface Science, v. 229, p. 24-29, 2004.

[17] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5.ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. (LTC). 2002. 589 p.

[18] TRAKARNPRUK, W; CHARNSAK, S. **Preparation of Ni/MgOZrO_2 nanocrystals by citrate sol-gel method.** Journal of Alloys and Compounds, v. 460, p. 565-569, 2008.

[19] GUGLIELMI, M; CARTURAN, G. **Precursors for sol-gel preparations.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 100, p. 16-30, 1988.

[20] PECHINI, M. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method using the same from a Capacitor.** U. S. Patent. N° 3330697, 1967.

[21] CASTRO, R. H. R.; USHAKOV, S. V.; GENGEMBRE, L.; GOUVÊA, D.; NAVROTSKY, A. **Surface Energy and Thermodynamic Stability of γ-Alumina: Effect of Dopants and Water.** Chemistry of Materials, v. 18, p. 1867-1872, 2006.

[22] MARCOS, P. J. B. **Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini .** TESE (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo-Brasil, 2006.

[23] BRITO, S. L. M. **Físico-Química de Superfície de Nano partículas de Titanato de Bário produzidas pelo Método Pechini.** TESE (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo-Brasil, 2009.

[24] GOUVÊA, D. **Efeito da Segregação do Manganês na Morfologia dos pós e na sinterização do SnO_2 .** TESE (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos, São Paulo-Brasil, 1995.

[25] OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V.C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico.** 2.ª Edição. São Paulo: Fazendo Arte Editorial. 2000. 224 p.

[26] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente .** 1.ª Edição. Porto Alegre: Bookman. 2001. 873 p.

[27] GARVIE, R. **The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect .** The Journal of Physical Chemistry, v. 69, n. 4, p. 1238-1243, 1965.

[28] NORMAN, C. J.; GOULDING, P. A.; McALPINE, I. **Role of anions in the surface area stabilization of zirconia.** Catalysis Today, v. 20, p. 313-322, 1994.

[29] NAVÍO, J. A.; MACÍAS, M.; REAL, C.; COLÓN, G. **Effects of sulfation on the crystallization and textural properties of processed ZrO_2.** Materials Letters, v. 20, p. 345-349, 1994.

[30] AHMED, A. I.; El-HAKAM, S. A.; SAMRA, S. E.; El-KHOULY, A. A.; KHDER, A.S. **Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol.** Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Eng. Aspects, v. 317, p. 62-70, 2008.

[31] ALI, A. A. M.; ZAKI, M. I. **HT-XRD, IR and Raman characterization studies of metastable phases emerging in the thermal genesis course of monoclinic zirconia via amorphous zirconium hydrxide: impacts of sulfate and phosphate additivies.** Thermochimica Acta, v. 387, p. 29-38, 2002.

[32] WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology.** Micromeritics Instrument Corporation – USA. 1997, p.193-217.

[33] ALLEN, T. **Particle Size Measurement Vol 2: Surface Area and Pore Size Determination**. 5th Edition. Cambridge (UK): Chapman & Hall Ltd. 1997.

[34] CASTRO, R. H. R.; PEREIRA, G. J.; GOUVÊA, D. **Surface Modification of SnO_2 Nanoparticles Containing Mg or Fe: Effects on Sintering.** Applied Surface Science, v. 253, p.4581-4585, 2007.

[35] CASTRO, R. H. R.; MARCOS, P. J. B.; SAKAMOTO, E.; GOUVÊA, D.; **Surface Reactivity and Electrophoretic Deposition of ZrO_2-MgO Mechanical Mixture.** Journal of Materials Science, v. 42, p.6946-6950, 2007.

[36] HIDALGO, M. D. P.; CASTRO, R. H. R.; COELHO, A. C. V.; GOUVÊA, D.; **Surface Segregation and Consequent SO_2 Sensor Response in SnO_2 - NiO.** Chemistry of Materials, v. 17, n. 16, p.4149-4153, 2005.

[37] LOW, M. J. D., HASEGAWA, M.; **An Infrared Method for Studying Adsorption in Situ at the Liquid-Solid Interface**; J. Coll. Int. Sci., v26, p. 95-101 1968.

[38] HUNTER, R. J.; **Review: Recent Developments in the Eletroacoustic Characterization of Colloidal Suspensions and Emulsions.** Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, v141, p. 37-65, 1998.

[39] BORNER, A.; HERBIG, R.; **ESA Measurement for Electrophoretic Deposition of Ceramic Materials.** Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, v159, p. 439-447, 1999.

[40] MATEC APPLIED SCIENCES; **ESA-8000 System Operating Manual**; Matec Applied Sciences Inc, Massachusetts – USA, p.1-5, 1998.

[41] PORTER, D. L.; HEUER, A. H. **Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ)**. J. Am. Ceram. Soc., vol. 62, nº 5-6, p.298-305, 1979.

[42] CIUPINA, V.; ZAMFIRESCU, S.; PRODAN, G. **Evaluation of mean diameter values using Scherrer equation applied to electron diffraction images.** Nanotechnology - Toxicological Issues and Environmental Safety, p. 231-237, 2007.

[43] NAWROCKI, J.; RIGNEY, M. P.; McCORMICK, A.; CARR, P. W. **Chemistry of zirconia and its use in chromatography.** J. Chromatogr. A, 657, p. 229-282, 1993.

[44] MORTERRA, C.; CERRATO, G.; EMANUEL, C.; BOLIS, V. **On the Surface Acidity of Some Sulfate-Doped ZrO_2 Catalysts.** Journal of Catalysis, v. 142, p. 349-367, 1993.

[45] PHILLIPPI, C. M.; MAZDIYASNI, K. S. **Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs.** Journal of American Ceramic Society, v. 54, n. 5, p. 254-258, 1971.

[46] GROVER, V.; SHUKLA, R.; TYAGI, A.K. **Facile synthesis of ZrO_2 powders: control of morphology.** Scripta Materialia, v. 57, p. 699-702, 2007.

[47] TKACHEV, S. N.; MANGHNANI, M. H.; NIILISK, A.; AARIK, J.; MÄNDAR, H. **Raman and Brillouin scattering spectroscopy studies of atomic layer-deposited ZrO_2 and HfO_2 thin films.** Spectrochimica Acta Part A, v. 61, p. 2434-2438, 2005.

[48] MUCCILLO, E. N. S.; BUISSA NETO, R. C.; TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, R. **Preparação, sinterização e espectroscopia de impedância da zircônia parcialmente estabilizada com cálcia.** Cerâmica, v. 52, p. 207-214, 2006.

ANEXO I

Ficha cristalográfica - ZrO_2 (fase monoclínica)

37-1484 Quality: *

CAS Number: 1314-23-4

Molecular Weight: 123.22
Volume[CD]: 140.70
Dx: 5.817 Dm:

S.G.: $P2_1/a$ (14)
Cell Parameters:
a 5.312 b 5.212 c 5.147
α β 99.218 γ

SS/FOM: F30=111(.0073, 37)
I/Icor: 2.6
Rad: CuKa1
Lambda: 1.5405981
Filter: Graph
d-sp: diffractometer

Mineral Name:
Baddeleyite, syn

Zr O2
Zirconium Oxide
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 275 (1986)

2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l
17.419	3	0	0	1	50.116	22	0	2	2	65.384	2	$\bar{2}$	3	1
24.048	14	1	1	0	50.559	13	$\bar{2}$	2	1	65.700	6	0	2	3
24.441	10	0	1	1	51.193	5	$\bar{1}$	2	2	65.884	4	$\bar{1}$	3	2
28.175	100	$\bar{1}$	1	1	54.104	11	0	0	3	68.912	1	2	3	1
31.468	68	1	1	1	54.680	<1	2	2	1	69.620	<1	3	2	1
34.160	21	2	0	0	55.270	11	[1	2	2]	70.190	<1	$\bar{3}$	2	2
34.383	11	0	2	0	55.400	11	3	1	0	71.071	2	$\bar{2}$	2	3
35.309	13	0	0	2	55.570	9	$\bar{3}$	1	1	71.300	4	$\bar{4}$	0	1
35.900	2	$\bar{2}$	0	1	55.883	6	0	3	1	71.950	1	4	0	0
38.396	1	[$\bar{2}$	1	0]	57.168	7	$\bar{1}$	1	3	72.104	1	$\bar{2}$	3	2
38.541	4	1	2	0	57.861	4	$\bar{1}$	3	1	72.450	<1	0	4	0
39.411	<1	0	1	2	58.268	3	$\bar{2}$	2	2	72.642	<1	3	1	2
39.990	<1	$\bar{2}$	1	1	59.775	8	1	3	1	73.580	<1	$\bar{3}$	1	3
40.725	12	$\bar{1}$	1	2	60.055	7	$\bar{2}$	0	3	74.682	2	0	0	4
41.150	5	2	0	1	61.367	5	3	1	1	75.046	4	1	4	0
41.374	5	$\bar{1}$	2	1	61.984	5	$\bar{3}$	1	2	76.410	1	$\bar{1}$	1	4
44.826	7	2	1	1	62.838	8	1	1	3	77.392	<1	3	3	0
45.522	6	$\bar{2}$	0	2	64.079	1	3	2	0	78.079	<1	4	0	1
48.949	2	$\bar{2}$	1	2	64.250	2	2	3	0	78.866	1	0	3	3
49.266	18	2	2	0	64.966	<1	0	3	2					

ANEXO II

Ficha cristalográfica – ZrO_2 (fase tetragonal)

42-1164 Quality: *

CAS Number:

Molecular Weight: 123.22
Volume[CD]: 69.83
Dx: 5.861 Dm:

S.G.: $P4_2/nmc$ (137)
Cell Parameters:
a 3.64 b c 5.27
α β γ

SS/FOM: F30=253(.0030, 40)
I/Icor:
Rad: CuKa
Lambda: 1.5418
Filter:
d-sp: calculated

Zr O2
Zirconium Oxide
Ref: Teufer, G., Acta Crystallogr., 15, 1187 (1962)

2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l
29.831	100	1	0	1	80.428	3	2	1	3	122.73	1	0	0	6
34.023	39	0	0	2	81.382	3	3	0	1	123.46	1	3	2	3
34.855	34	1	1	0	82.191	3	1	1	4	124.59	1	4	1	1
42.354	2	1	0	2	83.616	2	2	2	2	125.58	1	3	1	4
49.510	34	1	1	2	84.089	2	3	1	0	127.32	1	4	0	2
50.121	38	2	0	0	92.499	2	2	0	4	127.91	1	3	3	0
58.326	12	1	0	3	93.915	3	3	1	2	136.04	1	1	1	6
59.427	13	2	1	1	99.186	2	1	0	5	141.80	3	3	3	2
61.967	7	2	0	2	101.10	2	3	0	3	142.58	3	4	2	0
67.643	<1	2	1	2	102.06	2	3	2	1	151.31	2	3	0	5
71.623	6	0	0	4	113.73	2	2	2	4	154.11	3	2	0	6
73.595	8	2	2	0	115.80	3	4	0	0	155.54	3	4	1	3
76.968	<1	1	0	4	121.23	1	2	1	5	164.83	3	4	2	2

ANEXO III

Ficha cristalográfica - ZrO_2 (fase cúbica)

27-0997 Quality:

CAS Number:

Molecular Weight: 123.22
Volume[CD]: 131.87
Dx: 6.206 Dm:

S.G.: Fm3m (225)
Cell Parameters:
a 5.09 b c
α β γ

SS/FOM: F13=12(0.075, 14)
I/Icor:
Rad: CuKa
Lambda: 1.5418
Filter: Ni
d-sp:

Zr O2
Zirconium Oxide
Ref: Katz, J. Am. Ceram. Soc., 54, 531 (1971)

2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l
30.509	100	1	1	1	74.747	5	4	0	0	117.90	1	4	4	0
35.193	25	2	0	0	82.689	5	3	3	1	127.26	1	5	3	1
50.686	50	2	2	0	85.563	5	4	2	0	146.62	1	6	2	0
60.337	20	3	1	1	95.920	1	4	2	2					
63.211	5	2	2	2	103.80	1	5	1	1					