UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

PAULO JORGE BRAZÃO MARCOS

**Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais
cerâmicos à base de ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini**

São Paulo
2006

PAULO JORGE BRAZÃO MARCOS

Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO_2 sintetizados 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
Orientador: Prof. Associado Douglas Gouvêa

São Paulo
2006

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de dezembro de 2006.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Marcos, Paulo Jorge Brazão

Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini / P.J.B. Marcos. -- ed.rev. -- São Paulo, 2006.

138 p.

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

1.Materiais cerâmicos 2. ZrO_2 3.Síntese química 4.Transformações de fase 5.Energia de superfície 6.Segregação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Paulo Jorge Brazão Marcos

Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO_2 sintetizados 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

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha querida esposa Kelly, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença, incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho e pelo significado que trouxe à minha vida. Suas sugestões e discussões foram fundamentais para o enriquecimento e alteração do meu ponto de vista em vários momentos, mesmo após o nascimento da nossa filha Heloísa, quando a sua disponibilidade ficou ainda mais escassa. A você, minha constante inspiração, o meu eterno obrigado.

Paulo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à DEUS, pela existência e capacitação do meu ser.

Ao Professor Doutor Douglas Gouvêa, que ao longo dos vários anos de convivência na pós-graduação, muito me ensinou, contribuindo para o meu crescimento científico, intelectual e profissional.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) pela oportunidade de realizar o doutorado.

Ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, por me colocar à disposição toda a sua infra-estrutura e pessoal.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado e apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Aos doutores Marlú César Steil, Leon Gengembre e Annick Rubbens (todos da *École Nationale Supérieure de Chimie de Lille*) pelas análises de XPS e Raman; ao Dr. Antônio Carlos Vieira Coelho (EPUSP) e Valquíria de Fátima J. Kozievitch pelas análises de DRX.

Às doutoras Eliana Navarro dos Santos Muccillo (IPEN), Sonia M. Zanetti (CTA), Maria A. Zaghete (IQUNESP) e Maria Lúcia P. da Silva (EPUSP) por todas as suas discussões e sugestões.

Às pessoas mais importantes da minha vida, Kelly, minha esposa e Heloísa, nossa filha. O amor, a presença e o significado de vocês duas na minha vida faz com que os dias sejam mais radiantes e felizes.

À todos os amigos e amigas do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelos anos de amizade, companheirismo e incentivo.

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

"Preciso de serenidade para aceitar as coisas que não posso mudar. Coragem para mudar o que posso. E sabedoria para conhecer a diferença." (R. Niebuhr)

RESUMO

MARCOS, P. J. B. **Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini**. 2006. 138 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

As aplicações do ZrO_2 dependem das suas fases cristalinas e muitos estudos têm sido realizados sobre suas transições e os aditivos empregados no seu controle. No entanto, os mecanismos atuantes em tais processos são explicados com base exclusivamente cinética desconsiderando a contribuição termodinâmica que os aditivos exercem sobre as energias dos polimorfos e suas superfícies. Neste trabalho, o efeito termodinâmico do MgO sobre as transformações de fases é estudado para pós de ZrO_2 preparados por uma rota química derivada do método Pechini. Análises de picnometria, área de superfície específica, difração de raios X, espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoelétrons excitados por raios X, além de amplitude sônica eletrocinética foram empregadas para caracterizar a evolução das fases formadas. Verifica-se que quantidades crescentes de MgO desestabilizam a fase monoclinica e tornam a fase tetragonal estável. A fase cúbica é encontrada para grandes quantidades de MgO. As transformações de fases marcam descontinuidades em características como área de superfície específica devido a alteração de simetria cristalina. O MgO, na forma de periclásio, não foi observado para quantidades inferiores a 40 % molar. Levando-se em conta a baixa solubilidade do MgO no ZrO_2 conclui-se que o controle das fases observadas possui pouca contribuição de processos cinéticos associados à formação de defeitos puntiformes. Resultados de XPS mostram que o íon Mg^{2+} localiza-se tanto na rede cristalina quanto na superfície do ZrO_2 . A sua segregação é atribuída a um efeito termodinâmico que resulta na diminuição da energia de superfície do ZrO_2 promovendo o desenvolvimento de um excesso de superfície, confirmado pelas medidas de área de superfície específica, com a conseqüente diminuição do tamanho de partícula. Tais conclusões implicam que ambos os efeitos termodinâmicos e cinéticos devem ser considerados no controle do polimorfismo do ZrO_2 .

Palavras-chave: ZrO_2 , polimorfos, transformações de fases, síntese química, Pechini, energia de superfície.

ABSTRACT

MARCOS, P. J. B. **Surface effects on synthesis and stabilization of ZrO₂-based ceramic materials synthesized by the Pechini method.** 2006. 138 f. Thesis (Doctoral) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

The applications of ZrO₂ depend on its crystalline phases and several studies have been carried out about its transitions and the additives used to control it. However, the active mechanisms in such processes are explained with an exclusively kinetic basis disregarding the thermodynamic contribution that the additives exert over the polymorphs and surface energies. In this work, the thermodynamic effect of MgO on phase transformation is reported for ZrO₂ powders prepared by a chemical route derived from Pechini's method. Picnometric, specific surface area, X-ray diffraction, infrared, Raman and X-ray photoelectron spectroscopies, besides electrokinetic sonic amplitude experiments were performed to characterize the evolution of the formed phases. It is verified that crescent amounts of MgO destabilize the monoclinic phase and make stable the tetragonal. The cubic phase is found for large amounts of MgO. The phase transformations appoint discontinuities as the specific surface area due to crystalline symmetry change. The MgO, in the periclase form, wasn't observed for amounts lower than 40 molar %. Taking into account the low solubility of MgO into ZrO₂ it is concluded that the control of the observed phases has a low contribution to kinetic processes associated to point defects formation. XPS data show that Mg²⁺ ion is located onto the bulk as far as the ZrO₂ surface. Its segregation is assigned to a thermodynamic effect resulting in a decrease of ZrO₂ surface energy, which promotes the development of a surface excess, upheld by specific surface area measurements, with the consequent decrease of particle size. Such conclusions impose that both thermodynamic and kinetic effects must be considered on the control of ZrO₂ polymorphism.

Keywords: ZrO₂, polymorphs, phase transformations, chemical synthesis, Pechini, surface energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Gemas de zircônia cúbica.....	23
Figura 2. (a) Elementos de moagem e (b) almofarizes de zircônia estabilizada.....	24
Figura 3. (a) Abrasivos de zircônia estabilizada aplicados ao corte (b) de 25 materiais com elevada resistência mecânica.....	25
Figura 4. Sensor de oxigênio automotivo à base de ZrO_2	25
Figura 5. Célula a combustível tubular de $ZrO_2:Y_2O_3$	26
Figura 6. Cadinhos de zircônia estabilizada (ZrO_2 -MgO).....	27
Figura 7. a) Próteses dentárias e b) Acetábulo.....	27
Figura 8. Representação esquemática dos polimorfos de ZrO_2 : (a) cúbico, 28 (b) tetragonal e (c) monoclinico.....	28
Figura 9. Diagrama de fases do sistema ZrO_2 -MgO.....	33
Figura 10. Fluxograma da preparação do precursor polimérico de Zr.....	52
Figura 11. Representação esquemática de uma célula de refletância difusa 58 (DRIFT).....	58
Figura 12. Espectro de infravermelho característico do precursor líquido de Zr....	65
Figura 13. Análise termogravimétrica da decomposição do precursor líquido.....	67
Figura 14. Difrátogramas dos pós à base de ZrO_2 contendo diferentes 69 quantidades molares de MgO: (X_{MgO}): (a) 0 %, (b) 1 %, (c) 5 % e (d) 8,6 %.....	69
Figura 15. Variação da intensidade e da posição angular para a raia mais 72 intensa (plano 101) dos pós de ZrO_2 em função da quantidade de aditivo.....	72
Figura 16. Difrátogramas dos pós à base de ZrO_2 contendo diferentes 73 quantidades molares de MgO: (X_{MgO}): (a) 10 %, (b) 20 %, (c) 30 % e (d) 40 %....	73

Figura 17. Variação da intensidade e da posição angular para a raia mais intensa (plano 101) dos pós de ZrO_2 contendo 10, 20, 30 e 40 % em mol de MgO	74
Figura 18. Difractogramas dos pós à base de ZrO_2 contendo diferentes quantidades molares de MgO : (X_{MgO}) = (a) 50 %, (b) 60 % e (c) 70 %.....	76
Figura 19. Difractogramas dos pós à base de ZrO_2 contendo diferentes quantidades molares de MgO : (X_{MgO}) = (a) 80 %, (b) 90 % e (c) 100 %.....	77
Figura 20. Variação da razão dos parâmetros de rede em função da quantidade empregada de MgO	79
Figura 21. Provável microestrutura dos pós com composição a partir de 40 % molar de MgO	82
Figura 22. Variação da densidade dos pós à base de ZrO_2 em função da quantidade de MgO	83
Figura 23. Variação da superfície específica em função da quantidade de MgO para os pós sintetizados.....	85
Figura 24. Variação da constante c em função da quantidade de MgO	88
Figura 25. Variação dos tamanhos médios de partículas em função da quantidade de aditivo: D_{BET} e D_{RX}	91
Figura 26. Espectros DRIFT para os pós: ($\times$) ZrO_2 puro, ($\ominus$) 1 % mol, ($\triangle$) 5 % mol e ($\boxminus$) 8,6 % mol de MgO , na região de 4000 a 2400 cm^{-1}	94
Figura 27. Representação esquemática dos diferentes tipos de hidroxilas na superfície do ZrO_2	95
Figura 28. Espectros DRIFT para os pós de ZrO_2 contendo (--) 10 %, ($\times$) 20 %, ($\ominus$) 30 %, ($\triangle$) 60 % em mol de MgO e ($\boxminus$) MgO puro, na região de 4000 a 2400 cm^{-1}	96
Figura 29. Espectros DRIFT para os pós: ($\times$) ZrO_2 puro, ($\ominus$) 1 % mol, ($\triangle$) 5 % mol e ($\boxminus$) 8,6 % mol de MgO , na região de 2400 a 1000 cm^{-1}	97
Figura 30. Espectros DRIFT para os pós de ZrO_2 contendo (--) 10 %, ($\times$) 20 %, ($\ominus$) 30 %, ($\triangle$) 60 % em mol de MgO e ($\boxminus$) MgO puro, na região de 2400 a 1000 cm^{-1}	99
Figura 31. Espectros DRIFT para os pós: ($\times$) ZrO_2 puro, ($\ominus$) 1 % mol, ($\triangle$) 5 % mol e ($\boxminus$) 8,6 % mol de MgO , na região de 1000 a 400 cm^{-1}	100

Figura 32. Espectros DRIFT para os pós de ZrO_2 contendo (--) 10 %, (✕) 20 %, 102
(⊖) 30 %, (⊕) 60 % em mol de MgO e (⊞) MgO puro, na região de 1000 a 400
 cm^{-1}

Figura 33. Evolução dos espectros Raman das composições $\text{ZrO}_{2(1-x)}\text{-MgO}_{(x)}$ 103
em função da concentração de MgO.....

Figura 34. Espectros Raman de algumas composições $\text{ZrO}_{2(1-x)}\text{-MgO}_{(x)}$ em 104
função da concentração de MgO.....

Figura 35. Variação da razão de sinais Mg/Zr em função da concentração de 107
MgO

Figura 36. Variação das áreas de superfície (S_{BET}) e de contorno de grão (S_{CG}) 109
no sistema $\text{ZrO}_{2(1-x)}\text{-MgO}_{(x)}$ em função da quantidade de MgO.....

Figura 37. Comportamento eletrocinético (mobilidade vs. pH) para o ZrO_2 111
sintetizado pelo método Pechini.....

Figura 38. Comportamento eletrocinético (mobilidade vs. pH) para pós de (●) 112
 ZrO_2 puro e contendo (△) 5, (□), 20 e (×) 60 % molar de MgO.

Figura 39. Variação da condutividade em função do pH para a amostra de ZrO_2 114
contendo 60 % molar de MgO.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação das características estruturais dos polimorfos do ZrO_2	29
Tabela 2. Principais bandas do precursor polimérico de Zr.....	66
Tabela 3. Quantidades relativas das fases cristalográficas.....	71
Tabela 4. Variação na posição das raia de difração em função da quantidade empregada de aditivo.....	71
Tabela 5. Distâncias interplanares (d_{hkl}) e tamanhos de cristalito (D_{RX}) obtidos para os pós de ZrO_2 contendo diferentes quantidades de Mg.....	78
Tabela 6. Distâncias interplanares (d_{hkl}) e tamanhos de cristalito (D_{RX}) obtidos para os pós de ZrO_2 contendo diferentes quantidades de Mg.....	81
Tabela 7. Variação da densidade para as diferentes formas de ZrO_2	84
Tabela 8. Variação do tamanho de partícula (D_{BET}) em função da quantidade de ZrO_2 ..	90
Tabela 9. Bandas da região espectral de 4000 a 2400 cm^{-1} para os pós de ZrO_2 puro e contendo 1, 5 e 8,6 % em mol de MgO.	94
Tabela 10. Bandas da região espectral de 2400 a 1000 cm^{-1} para os pós de ZrO_2 puro e contendo 1, 5 e 8,6 % em mol de MgO.....	97
Tabela 11. Principais vibrações da região espectral de 1000 a 400 cm^{-1} para os pós de ZrO_2 puro e contendo 1, 5 e 8,6 % em mol de MgO.....	101
Tabela 12. Pontos isoelétricos determinados para as amostras de pós de ZrO_2 puro e contendo 5, 20 e 60 % molar de MgO.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Térmica Gravimétrica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difração de raios X
DRIFT	espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em modo de refletância difusa
FTIR	espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
IFUSP	Instituto de Física da Universidade de São Paulo
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LMPSol	Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos
LPC	Laboratório de Processos Cerâmicos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PSZ	Partially Stabilized Zirconia
FSZ	Fully Stabilized Zircônia
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	graus Celsius
K	graus Kelvin
2θ	dois teta, parâmetro angular utilizado em difração de raios X
pH	potencial de hidrogênio
ρ	densidade
eV	elétron-volt
ν	número de onda [cm^{-1}]
μ_D	mobilidade eletroforética dinâmica
X_{Mg}	concentração de magnésio
min	minuto
h	hora
μm	micrômetro ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$)
nm	nanômetro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)
MgO	Magnésia ou óxido de magnésio
ZrO ₂	zircônia ou óxido de zircônio
D_{RX}	tamanho de cristalito
D_{BET}	tamanho de partícula determinado pelo BET

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1. CERÂMICAS À BASE DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO.....	20
2.2. TRANSFORMAÇÕES DE FASES.....	28
2.3. SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS.....	37
2.4. ADITIVOS.....	44
2.5. SÍNTESE DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1. MATERIAIS E METODOLOGIA DE SÍNTESE.....	50
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR POLIMÉRICO.....	64
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	68
4.2.1 Análise da difração de raios X.....	68
4.2.2. Análise da densidade, superfície específica e tamanho de partículas.	83
4.2.3. Análise da espectroscopia de infravermelho.....	93
4.2.4. Análise da espectroscopia Raman.....	103
4.2.5. Análise da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	107
4.2.6. Análise da amplitude sônica eletrocinética.....	110
5. CONCLUSÕES.....	115
REFERÊNCIAS.....	117
ANEXOS.....	134

1. INTRODUÇÃO

O óxido de zircônio (ZrO_2), assim como as suas cerâmicas derivadas, estão atualmente entre os materiais cerâmicos de alta tecnologia de maior interesse científico e industrial.

O interesse na sua utilização decorre das propriedades singulares obtidas a partir da estabilização cristalina de seus polimorfos metaestáveis resultando em diversas aplicações tecnológicas, tais como ferramentas de corte, catalisadores e sensores de oxigênio. Muitas hipóteses têm sido propostas com a intenção de estabelecer os fatores que controlam tal processo. Dentre os fatores relevantes estão o tipo e a quantidade do agente estabilizador, assim como o tamanho de partícula e os tratamentos térmicos subsequentes. No óxido de zircônio, o controle da distribuição do tamanho de partículas e das formas cristalinas assumidas por estas é de suma importância, visto que estudos revelam que a estabilização depende do tamanho dos cristais obtidos e do processo de síntese do material.

Embora muitas das propriedades das cerâmicas à base de óxido de zircônio sejam conhecidas e controladas, alguns aspectos ainda persistem sem elucidação, os quais estão relacionados às contribuições da energia de superfície para a morfologia e o tamanho das partículas dos pós cerâmicos e, portanto, a estabilização dos polimorfos.

A originalidade deste trabalho está no estudo da físico-química de superfície durante a síntese e o controle das fases dos materiais à base de óxido de zircônio. A sinterização também está sujeita à mesma abordagem físico-química embora não seja o foco principal deste trabalho. Tal afirmação sustenta-se pelo fato de que,

normalmente, os processos de síntese e sinterização são tratados como fenômenos exclusivamente cinéticos sendo que pouca ou nenhuma importância é dada aos fenômenos termodinâmicos envolvidos com a superfície destes materiais, principalmente onde soluções sólidas não são formadas de forma extensiva, mas há a ocorrência do fenômeno de aumento da área de superfície específica. Esta, por sua vez, deve afetar a energia de superfície do material e, portanto, a estabilidade dos polimorfos do ZrO_2 .

O elemento magnésio (Mg) foi escolhido como aditivo para o óxido de zircônio por ser barato e, reconhecidamente, um elemento formador de solução sólida além de ser um modificador da estabilidade relativa das fases cristalinas do ZrO_2 . Comercialmente, a solução sólida $\text{ZrO}_2\text{:MgO}$ é empregada na confecção de dispositivos sensores de oxigênio. De maneira complementar, o estudo do sistema óxido de zircônio – óxido de magnésio ($\text{ZrO}_2\text{-MgO}$) não foi exaurido visto que várias informações da literatura se contradizem tanto com relação à formação de fases como os mecanismos que levam a estabilização dos polimorfos do ZrO_2 . Já a síntese química pelo método Pechini foi escolhida por ser uma metodologia eficiente quanto à homogeneidade físico-química dos materiais produzidos.

Este trabalho compõe parte de uma linha de pesquisa sobre a síntese e caracterização de pós cerâmicos (como SnO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , etc.), assim como o estudo do seu comportamento de sinterização, desenvolvida no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) situado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). A linha de pesquisa é desenvolvida pelo Prof. Dr. Douglas Gouvêa em conjunto com pesquisadores de outros laboratórios e entidades como o Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos (LMPSol), também da

EPUSP, o Instituto de Física (IFUSP) e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP) através de diversos projetos.

Pelo exposto, a presente tese tem como objetivos:

1 - Avaliar a distribuição do cátion Mg^{2+} nos pós de ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini com vistas à solubilização e ao excesso de superfície, e a sua influência na área específica final dos pós;

2 - Avaliar em quais condições a distribuição do Mg^{2+} afeta a estabilização das fases cristalinas;

3 - Estabelecer uma relação entre a solubilização e o excesso de superfície com base na ação do cátion aditivo e na evolução da microestrutura dos materiais sintetizados;

4 - Avaliar a modificação físico-química da superfície dos materiais sintetizados, pois se ocorre o desenvolvimento de um excesso de superfície a coordenação dos átomos nessa região do material deverá ser alterada promovendo mudanças significativas das suas características.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – CERÂMICAS À BASE DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Neste capítulo, o estudo do óxido de zircônio será situado cronologicamente, e apresentar-se-á a obtenção e beneficiamento do mesmo, bem como as suas principais aplicações industriais na atualidade.

2.1.1 – Histórico

Em 1892, o óxido de zircônio (ZrO_2), também chamado comumente de *zircônia* foi observado na sua forma natural por Hussak, no Brasil, como o mineral badeleíta. Sendo este de rara ocorrência até então, possuía pequena importância econômica. Ruff e Ebert determinaram, em 1929, por intermédio de difração de raios X que, à temperatura ambiente, este material exibe a simetria monoclínica [1] e que aquecendo o mesmo acima de 1000 °C ocorre a transformação de fase para a simetria tetragonal. Em tais estudos foi verificada a natureza degradante da transformação tetragonal-monoclínica ($t \rightarrow m$), durante o resfriamento do material (ver item 3.2 – pg. 13). Do mesmo modo foi estabelecido o processo de estabilização (retenção) da estrutura cristalina pela adição de óxidos de metais, que consiste em se obter a estrutura cúbica ou tetragonal à temperatura ambiente.

A sua síntese, como material de aplicação industrial ocorreu somente em 1930 quando foi feita a estabilização do óxido que, embora na forma cúbica, era uma cerâmica policristalina sem interesse para a crescente indústria joalheira que procurava materiais com elevado índice de refração. Nesta forma, encontrou aplicação como material refratário altamente resistente a ataques químico e térmico (até 2540 °C). Em 1937, os mineralogistas alemães M. V. Stackelberg e K. Chudoba descobriram a ocorrência natural da zircônia cúbica na forma de grãos microscópicos inclusos no mineral zircão. A descoberta foi confirmada por meio de difração de raios X provando a existência da contraparte natural em relação ao produto sintético [2].

A estrutura da zircônia estabilizada foi elucidada por Wagner em 1943 quando foi identificada a ausência de íons (vacâncias) O^{2-} na sua rede cristalina [3]. Hund [4] estabeleceu a necessidade da neutralidade eletrostática quando da geração das vacâncias provocada pela adição dos cátions responsáveis pela estabilização da estrutura cristalina. A partir do conhecimento da estrutura de defeitos presente no óxido de zircônio, Kiukkola e Wagner [5] realizaram medidas em células galvânicas em 1957. Kingery, em 1959, estabeleceu os princípios da difusão de oxigênio e da condutividade iônica [6]. Tais descobertas levaram à produção do primeiro sensor de oxigênio comercial baseado em óxido de zircônio em 1965 [7]. Ao longo da década de 60, o crescimento do monocristal de zircônia cúbica foi aprimorado e controlado. A partir de 1976, jóias de zircônia foram produzidas comercialmente [2]. Na medida em que o conhecimento das propriedades e o seu respectivo controle evoluíram, outras aplicações têm surgido desde então.

2.1.2 – Obtenção e beneficiamento

Na natureza, essencialmente, são dois os tipos de minérios a partir dos quais o ZrO_2 é extraído: o *zircão* (ZrSiO_4) e a *badeleíta* (ZrO_2) [8]. Entre os minerais comerciais o zircão é o mais comum e amplamente distribuído. A badeleíta possui de 80-90% de ZrO_2 e é comumente encontrada em associação com SiO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 como principais impurezas, além do HfO_2 que possui estrutura e propriedades semelhantes ao ZrO_2 . A badeleíta, conjuntamente com a alumina (Al_2O_3), encontra utilização principalmente na indústria de abrasivos para a produção de elementos de moagem e também em aplicações como refratários (AZS – Alumina/Zircônia/Sílica).

A natureza impura dos minérios de zircônia torna necessária a remoção dos elementos indesejáveis, pois os contaminantes alteram a microestrutura final do material modificando ou eliminando as propriedades almejadas. Para contornar este problema, são utilizadas técnicas de beneficiamento para que sejam obtidos níveis controlados de pureza química [9]. Dentre os vários métodos utilizados podem ser citados a cloração seguida por decomposição térmica, a decomposição através de óxidos alcalinos, a fusão reativa com CaO e a fusão em plasma [9].

A zircônia pura (sem aditivos) também encontra aplicação na composição de tintas (como agente opacificador) e de cerâmicas eletrônicas à base de titanato-zirconato de chumbo. Ela também pode ser utilizada como um aditivo para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas de outros óxidos refratários como a alumina (Al_2O_3) e a magnésia (MgO) [10]. No entanto, para utilizar todo o potencial da zircônia, as suas propriedades devem ser modificadas extensivamente pela adição

de outros óxidos, os quais estabilizam fases anteriormente obtidas somente em altas temperaturas.

2.1.3 – Aplicações

O desenvolvimento das cerâmicas baseadas no óxido de zircônio tem gerado uma grande variedade de aplicações devido ao conjunto de propriedades físico-químicas que incluem elevado ponto de fusão, dureza, resistência ao desgaste, baixo coeficiente de fricção, módulo elástico compatível com o de alguns aços, resistência química, propriedades elétricas como condutividade iônica, baixa condutividade térmica e elevado índice de refração [9].

Em princípio as gemas foram os produtos que impulsionaram o estudo da zircônia cúbica [9] pelo seu elevado valor agregado e índice de refração (Figura 1).

Figura. 1. Gemas de zircônia cúbica [11].

As gemas de zircônia cúbica têm sido amplamente empregadas pela indústria joalheira como substitutas ao diamante devido principalmente à dureza semelhante e elevado índice de refração [9].

Com o desenvolvimento tecnológico dos materiais também ocorreu a exigência por produtos com elevada resistência a abrasão. As indústrias que executam o beneficiamento das suas matérias-primas dependem da eficiência de componentes como elementos de moagem e almofarizes (Figura 2). Embora a dureza seja uma característica requerida dos materiais abrasivos, a tenacidade apresenta igual importância, especialmente quando o polimento é realizado em materiais dúcteis de alta resistência [12].

Figura 2. (a) Elementos de moagem e (b) almofarizes de zircônia estabilizada [13].

Uma outra característica a ser considerada nos materiais abrasivos é a refratariedade, pois durante uma ação de corte desenvolvem-se altas temperaturas. A zircônia estabilizada apresenta excelente desempenho abrasivo, uma vez que sua dureza é próxima à do diamante (dureza Mohs =10 / dureza Knoop = 8000), assim como tenacidade e refratariedade adequadas tanto para o processo de polimento como o de corte (Figura 3).

Figura 3. (a) Abrasivos de zircônia estabilizada aplicados ao corte (b) de materiais com elevada resistência mecânica [14].

As cerâmicas à base de ZrO_2 também encontram aplicação em eletrólitos sólidos, materiais cuja estrutura permite o transporte de íons [15] numa ampla faixa de temperatura e de pressão parcial de oxigênio denominada *domínio eletrolítico*. Dentre as principais aplicações dos eletrólitos de zircônia encontram-se: determinação de grandezas termodinâmicas, células a combustíveis de óxido sólido, membranas permeáveis, bombas de oxigênio, determinação de teor de oxigênio em gases, caldeiras, canos de escapamento de veículos, aço líquido em siderurgia, atmosferas de sinterização e em reatores nucleares [16].

O sensor de oxigênio utilizado pela indústria automotiva compõe parte do sistema de injeção eletrônica dos veículos [17] e é conhecido como *sonda lambda* (Figura 4).

Figura 4. Sensor de oxigênio automotivo à base de ZrO_2 [18].

Ainda no campo dos eletrólitos sólidos, pode-se fazer uma menção especial às fontes alternativas de energia representadas pelas *células a combustível* (Figura 5), as quais estão sendo intensamente pesquisadas nas últimas décadas principalmente devido às questões ambientais e energéticas.

Figura 5. Célula a combustível tubular de $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ [19].

O elevado ponto de fusão, a baixa condutividade térmica e as características químicas do ZrO_2 o tornam apropriado em aplicações como material refratário e isolante térmico. É muito comum a sua utilização sob a forma ou de partículas finamente dispersas ou de fibras no aumento da resistência ao choque térmico de outros materiais cerâmicos [20]. Atualmente, as aplicações mais avançadas neste campo têm permitido o desenvolvimento de barreiras térmicas em vários tipos de dispositivos como, por exemplo, na cobertura das lâminas dos rotores das turbinas de veículos aeroespaciais [21].

Em altas temperaturas, embora apresente um comportamento anfótero e comparativamente estável a vidros e escórias com características tanto ácidas como

básicas, a zircônia estabilizada pode apresentar o fenômeno de desestabilização da estrutura cristalina [9] durante o contato prolongado com refratários à base de silício ou de aluminossilicatos acima de 1400 °C. A Figura 6 apresenta componentes refratários típicos de ZrO_2 estabilizado.

Figura 6. Cadinhos de zircônia estabilizada ($\text{ZrO}_2\text{-MgO}$) [22].

A possibilidade de utilização da zircônia como material de implante biológico na substituição de juntas ou dentes (Figura 7) tem sido motivo de diversas investigações [23, 24 e 25]. Experimentos *in vivo* comprovam a biocompatibilidade com tecidos vivos por períodos longos e que não ocorre a perda das propriedades do material utilizado.

Figura 7. a) Próteses dentárias e b) Acetábulos [26, 27].

2.2 – TRANSFORMAÇÕES DE FASES

A zircônia pura, em pressão e temperatura ambiente, exibe até a sua temperatura de fusão ($\sim 2680\text{ }^{\circ}\text{C}$), três polimorfos cristalinos bem definidos [28]: a monoclínica (estável até $\sim 1170\text{ }^{\circ}\text{C}$) onde os átomos de Zr possuem número de coordenação sete e arranjam-se em camadas paralelas aos planos (100); a tetragonal (estável entre $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\sim 2370\text{ }^{\circ}\text{C}$) onde cada átomo de Zr é circundado por oito átomos de O (sendo que quatro se encontram numa distância e os outros quatro em outra distância, provocando a distorção da estrutura) e a cúbica (estável acima de $2370\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $\sim 2680\text{ }^{\circ}\text{C}$) conforme a representação da Figura 8.

Figura 8. Representação esquemática dos polimorfos de ZrO_2 : (a) cúbico, (b) tetragonal e (c) monoclínico [31]. As esferas azuis representam os átomos de oxigênio enquanto as esferas vermelhas representam os átomos de zircônio

Esta última estrutura cristalina também é referida como tipo *fluorita*, na qual cada átomo de Zr está coordenado por oito átomos de O eqüidistantes e cada átomo de O está coordenado tetraedricamente com quatro átomos de Zr. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre algumas destas características para os diferentes polimorfos

do ZrO_2 . Em pressões elevadas foram identificadas várias estruturas distintas entre si com simetria ortorrômbica em zircônias parcialmente estabilizadas [29].

Tabela 1. Comparação das características estruturais dos polimorfos do ZrO_2 .

SISTEMA CRISTALINO	COMPRIMENTO DAS ARESTAS	ÂNGULOS INTERAXIAIS	NÚMERO DE COORDENAÇÃO*
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	7
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8

*Em relação ao átomo de Zr.

Particularmente, a transformação da fase tetragonal para monoclinica (t→m), a qual ocorre numa temperatura de aproximadamente 1100 °C durante o resfriamento do ZrO_2 puro, apresenta grande interesse devido à alteração de volume associada, sendo que no aquecimento ocorre a contração e durante o resfriamento ocorre a expansão, tipicamente de 3 a 5 %. Esta alteração é anisotrópica e suficiente para exceder os limites elásticos da rede cristalina (pois ocorre uma intensa alteração dos parâmetros de rede), os quais somente podem ser acomodados pelo desenvolvimento de microtrincas ao longo do material [7, 9]. Como consequência, a fabricação de componentes de zircônia pura em determinadas condições de processo não é possível devido ao desenvolvimento espontâneo de trincas durante o seu resfriamento.

Esta transformação de fase apresenta caráter martensítico [30], ou seja, envolve uma mudança atérmica da estrutura cristalina em estado sólido sem a ocorrência de difusão, mas um movimento cooperativo (e deslocativo) de átomos ao longo de pequenas distâncias atômicas (menores do que os parâmetros de rede). Entretanto, tal transformação (e a expansão volumétrica associada) pode ser

controlada e utilizada vantajosamente através do correto processamento do material, o qual permite que propriedades como resistência mecânica e tenacidade à fratura sejam melhoradas através da obtenção de microestruturas, basicamente constituídas por duas fases cristalinas [31], no processo conhecido como “reforço por transformação” (*Transformation Toughening*).

Este reforço do ZrO_2 através da sua transformação de fase foi divulgado pela primeira vez no artigo intitulado “*Ceramic Steel?*” de autoria de Garvie, Hannink e Pascoe [32] sendo que o seu mecanismo foi elucidado por Porter e colaboradores [33]. Este título foi propositalmente escolhido para enfatizar as características que as cerâmicas baseadas no ZrO_2 possuem em comum com as ligas de ferro. Neste caso, o ZrO_2 possui coeficiente de expansão térmica e módulo elástico semelhantes ao do aço. Da mesma forma que o ferro, o ZrO_2 possui várias formas alotrópicas (vide Figura 8) e pode ser misturado com outros componentes para formar uma variedade de microestruturas, as quais possuem propriedades particulares.

A adição de óxidos que se dissolvem ou se solubilizam na estrutura cristalina do ZrO_2 num amplo intervalo de composições permite que as fases termodinamicamente estáveis em temperaturas mais elevadas sejam estabilizadas à temperatura ambiente e assim permaneçam até o ponto de fusão do material.

De fato, a questão da estabilização estrutural do ZrO_2 ainda é um assunto controverso e amplamente discutido no meio científico, pois cada sistema material apresenta um comportamento resultando numa dependência com alguma variável em particular. Verifica-se na literatura que alguns nitretos (AlN , Si_3N_4 , Ti_3N_4) e vários óxidos (bi, tri ou tetravalentes tais como o CaO , MgO , Y_2O_3 e CeO_2) estabilizam uma das fases do ZrO_2 ou uma mistura delas devido à formação de uma solução sólida substitucional ou intersticial, a qual é influenciada por fatores intrínsecos às espécies

atômicas utilizadas [7, 8, 9]. Verifica-se que a maioria dos óxidos que estabilizam a zircônia possuem caráter básico, como os metais alcalinos e as terras raras [34, 35], sendo que o ZrO_2 é um óxido anfótero. Consta-se que ocorre a estabilização da zircônia preferencialmente na fase cúbica quando é dopada com metais alcalinos como o Mg^{2+} e o Ca^{2+} e que ocorre a formação preferencial de fase tetragonal quando empregados dopantes de elementos terras raras, como o Y_2O_3 e o CeO_2 . Neste caso, o fato das terras raras terem geralmente o subnível f incompleto faz com que a perda destes elétrons produza íons com coordenação semelhante ao íon zircônio, facilitando a formação de solução sólida e estabilizando a zircônia na fase tetragonal [36].

A estabilização do ZrO_2 a partir da formação de uma solução sólida substitucional foi considerada inicialmente com base nas regras propostas por William Hume-Rothery [37, 38], as quais determinam tal ocorrência quando:

- i) O tamanho do cátion estabilizante (raio iônico) com relação aos íons da rede cristalina hospedeira for menor do que 15 %;
- ii) A estrutura cristalina das substâncias empregadas for a mesma;
- iii) A eletronegatividade for semelhante;
- iv) Possuírem a mesma valência.

A importância destas características se fez notar no trabalho desenvolvido pelo National Bureau of Standards (NBS - USA) onde foram utilizados diagramas de fases binários mostrando a influência do tamanho e da valência dos diferentes íons na estabilização do ZrO_2 [39, 40, 41].

Na prática, verifica-se que nem todos os materiais que estabilizam o ZrO_2 obedecem a estes critérios. Na tentativa de explicar tal comportamento, Dietzel e

Tober [42] propuseram que a estabilização estrutural ocorre por meio da ação de um campo de força eletrostático entre cátions segundo a relação:

$$D = \frac{Z}{a^2} \quad (1)$$

Sendo: D = campo de força do cátion

Z = carga do cátion

a = distância entre cátion e ânion

Neste caso, a formação de um campo de força entre duas substâncias sólidas ocorre somente quando a diferença entre o campo de força de ambos os cátions exceder 0,3 [36]. Contudo, estudos mostram que a estabilização estrutural da zircônia está relacionada com efeitos de formação de defeitos (vacâncias) e de tamanho de partícula e cristalito [43, 44].

A valência dos íons, em particular, é responsável pela formação da estrutura de defeitos puntiformes em compostos iônicos [45]. No caso da estabilização do ZrO_2^i quando ocorre uma diferença entre a valência do cátion estabilizante e o íon Zr (de valência 4+), são criadas vacâncias de oxigênio (na mesma proporção dos cátions e as suas respectivas valências) para manter a neutralidade elétrica da estrutura cristalina [3]. Estes defeitos contribuem para a estabilização cristalina das fases [7, 30, 31], mas, a maneira como ocorre tal processo ainda não é inteiramente compreendida, pois fatores como número mínimo de vacâncias geradas, tamanho, carga e concentração dos cátions estabilizantes, estrutura cristalina do óxido dopante e propriedades dos níveis energéticos eletrônicos ainda causam

ⁱ Material aproximadamente 67 % iônico, segundo o critério de Linus Pauling.

controvérsias. É através do processo da formação de solução sólida que ocorre o reforço por transformação, e podem ser destacados, principalmente, dois tipos de materiais: as zircônias parcialmente estabilizadas (PSZ's - *Partially Stabilized Zirconia*) e as zircônias totalmente estabilizadas (FSZ's - *Fully Stabilized Zircônia*).

A incorporação dos óxidos estabilizantes no ZrO_2 tem como consequência a diminuição das temperaturas de transição das fases cristalinas e do coeficiente de expansão térmica linear e, portanto, da expansão volumétrica. Além disto, a estabilização parcial ocorre quando o dopante está presente numa concentração menor do que a necessária para a completa estabilização ou quando a fase totalmente estabilizada (que possui uma quantidade específica de soluto) é tratada termicamente sob condições apropriadas de temperatura e tempo [46]. Tais conclusões impõem que o grau de estabilização está associado com o tipo de tratamento térmico realizado, assim como a quantidade de óxido empregada na dopagem, como é apresentado na Figura 9 para o sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$.

Figura 9. Diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ [9].

A estabilização total da zircônia é obtida através da utilização de uma quantidade adequada de dopante de modo a se obter a fase cúbica tipo fluorita. De acordo com estudos realizados [47], a fase cúbica ocorre ao longo de um amplo intervalo de composição e temperatura, embora ela não seja estável em temperatura ambiente em alguns casos [46].

A baixa taxa do processo de “desestabilização”, assim como a formação de fases intermediárias, se deve aos baixos coeficientes de difusão dos cátions, os quais são muitas ordens de grandeza menores do que o coeficiente de difusão do oxigênio. Como consequência, a fase cúbica permanece metaestável por longos períodos em temperaturas abaixo das temperaturas de decomposição.

Garvie, com base no seu trabalho [48], utilizou monocristais de ZrO_2 puros e concluiu que a transformação $t \rightarrow m$ é termodinamicamente reversível e, em princípio, caracterizada por uma temperatura discreta $T_t = (1174 \pm 6)^\circ\text{C}$. Ele atribuiu à transformação, com fundamentações termodinâmicas, um efeito intrínseco baseado na relação entre o inverso do tamanho de cristalito e a temperatura. Neste caso, a fase tetragonal é estável apenas a temperaturas acima de 1174°C . Entretanto, esta estrutura existe indefinidamente na temperatura ambiente sob a forma de microcristais não-tensionados de aproximadamente 10 nm de diâmetro.

O efeito gerado pelo tamanho de partícula na estabilização da fase tetragonal sustenta-se no fato de que a transformação $t \rightarrow m$ é exotérmica. Isto significa que a energia de coesão de um cristal tetragonal é um pouco menor do que a da estrutura monoclinica por uma quantidade aproximadamente igual ao calor de transformação, sendo que a energia livre de superfície do cristal tetragonal é menor do que a do cristal monoclinico, conforme a constatação de Holmes e colaboradores [49]. Se um cristal estável de ZrO_2 monoclinico é submetido a um processo de cominuição,

haverá uma competição entre a variação de energia livre química da rede (Helmoltz) e a energia livre superficial associada à transformação. Na medida em que a razão entre os átomos da superfície e os da rede se aproxima de um valor crítico, a forma tetragonal do ZrO_2 será estável até a temperatura $T < T_b$, sendo T_b a temperatura de transformação de fase de um cristalito infinito [48].

É possível formalizar quantitativamente esta discussão igualando a zero a mudança total de energia livre de um microcristal, ΔF_0 :

$$\Delta F_0 = \frac{4}{3} \pi r_C^3 \Delta F_{chem} + 4 \pi r_C^2 \Delta S_{chem} = 0 \quad (2)$$

onde ΔF_{chem} e ΔS_{chem} referem-se às mudanças na energia livre por unidade de volume e por unidade de área, respectivamente, associadas com a transformação $t \rightarrow m$. O subscrito c denota um valor crítico do raio, além do qual ocorre a transformação de fase. Se ΔF_{chem} é expresso em termos de variáveis experimentais, q (calor de transformação) e T (temperatura da transformação), segue que:

$$r_C^{-1} = \left[\frac{q}{3 \Delta S_{chem} T_b} \right] T - \left[\frac{q}{3 \Delta S_{chem}} \right] \quad (3)$$

Ambos os termos q e ΔS_{chem} podem ser medidos por métodos calorimétricos, sendo possível a comparação da Equação 3 com dados experimentais [48].

Uma das conclusões mais importantes deste trabalho foi mostrar que o tamanho crítico de partícula depende da tensão superficial do material. Garvie determinou uma pequena variação no valor crítico para o ZrO_2 produzido por

diferentes métodos [48]. Este efeito deve estar relacionado com as mudanças nas energias de superfície devido a diferenças na calcinação e composição química final.

Acredita-se, por esta razão, que a inclusão de aditivos pode provocar uma variação na tensão superficial, e assim, no tamanho crítico de transição. A influência na energia de superfície também seria dependente do tipo de ligação química realizada pelo aditivo (iônica, covalente), bem como da sua concentração presente na superfície do ZrO_2 . De fato, alguns estudos [50] apresentam evidências da presença de dopantes na superfície do ZrO_2 e a sua influência sobre propriedades de elevado interesse tecnológico [51].

Navrotsky e colaboradores enfatizaram os efeitos da energia de superfície sobre a estabilidade das formas polimórficas do ZrO_2 [52]. No caso, fatores termodinâmicos se fazem superiores aos cinéticos quando o tamanho médio das partículas é pequeno, ou seja, em escala nanométrica. A redução no tamanho médio das partículas implica num excesso de área de superfície específica promovendo uma redução na energia livre total (pois uma quantidade maior de átomos se localiza na superfície) e que permite a estabilização metaestável do material com relação ao crescimento do tamanho de partícula e à transformação subsequente para a fase monoclinica.

A energia livre associada à superfície do material é medida pelo calor liberado (entalpia) quando da sua dissolução em solvente mantido em alta temperatura [53]. Nesta, amostras possuindo diferentes áreas de superfície são mergulhadas numa solução de borato de chumbo e as variações de temperatura medidas por termopares. Para o caso do ZrO_2 verificou-se uma inversão da estabilidade estrutural dos polimorfos com relação ao acréscimo da área de superfície devido às diferenças existentes nas suas energias de superfície, o que entra em concordância

com as medidas previamente realizadas por Holmes [49] e as considerações feitas por Garvie [48]. Logo, para elevados valores de área de superfície específica, a fase tetragonal ou até mesmo uma fase amorfa são as formas mais estáveis do ZrO_2 . O mesmo tipo de efeito é observado para outros materiais que apresentam polimorfismo como a alumina (Al_2O_3) e a titânia (TiO_2) [54].

2.3 – SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS

A maioria das propriedades dos materiais de engenharia está relacionada com a presença de imperfeições cristalinas, tais como defeitos puntiformes, interfaces e outros defeitos. Já na segunda metade do século XX notou-se a necessidade de intensificar as pesquisas relacionando as propriedades dos materiais com as suas imperfeições microestruturais [55]. Mais do que isso, algumas das propriedades mais importantes dos materiais em aplicações de alta tecnologia são muito influenciadas ou mesmo controladas pela presença de interfaces [56].

A importância das interfaces nos materiais está baseada primariamente na sua heterogeneidade inerente, isto é, o fato das propriedades físico-químicas numa ou próximo de uma interface diferirem drasticamente daquelas presentes na rede cristalina do material (também chamado de *bulk*). Por exemplo, a expansão térmica, a resistividade elétrica, ou a resposta elástica próximo de uma interface podem ser altamente anisotrópicas num material cujo volume (*bulk*) exibe comportamento isotrópico diferindo por algumas ordens de magnitude. Os gradientes de propriedades assim formados, tipicamente, se estendem ao longo de apenas

algumas camadas atômicas. Logo, a sua investigação requer técnicas experimentais com resolução ao nível atômico [57].

Esta diferença de comportamento entre a superfície e o volume de um material ocorre porque há uma diferença de coordenação físico-química dos átomos superficiais com relação aos átomos da rede cristalina. Esta afirmação baseia-se no fato de que uma ligação química leva à redução da energia potencial existente entre os átomos e que, portanto, cada átomo superficial, por possuir um número menor de ligações químicas, possui uma energia adicional denominada de *energia de superfície*. Uma das consequências mais importantes de tal comportamento é o decorrente excesso de energia livre, o qual pode ser representado pela seguinte equação [58]:

$$G_s = \sum \gamma A \quad (4)$$

sendo que G_s representa o excesso de energia livre superficial de Gibbs, γ a energia de superfície por unidade de área superficial e A a área exposta do material. Se considerarmos que os materiais produzidos são cristalinos, mesmo possuindo partículas muito pequenas, haverá contribuições das diferentes faces, cada uma com os seus valores específicos de área e energia superficial. Daí o motivo de apresentar a equação na forma de somatória.

Outra consideração a ser observada diz respeito ao tratamento térmico a que o material é submetido. Quando um pó cuja composição é fixa e homogênea é mantido em temperatura e pressão constantes, tal sistema apresentará uma diminuição da energia livre através da variação da sua área, uma vez que a energia de superfície deve ser constante para um material quimicamente homogêneo:

$$dG_s = \sum \gamma dA \quad (5)$$

Esta situação em que ocorre a diminuição da área superficial conduz a fenômenos como a coalescência de grãos e à sinterização.

Uma questão interessante a ser abordada é que as interfaces de um material podem interagir, por exemplo, com defeitos pontuais. Deste modo, a concentração de defeitos pontuais na região próxima às interfaces ou dos contornos de grãos também é diferente daquela presente no volume do material (cristal) [59]. A correlação entre as interfaces e os defeitos puntiformes torna-se importante porque controla o transporte de material durante o seu processamento, tal como em reações de estado sólido, transformações de fases, sinterização e crescimento de grãos [60, 61, 62]. Portanto, propriedades mecânicas como resistência à fratura, tenacidade, corrosão e desgaste, fluência em alta temperatura, propriedades elétricas como condutividade, perda dielétrica, e propriedades eletroquímicas como formação de dupla camada elétrica e alguns processos catalíticos, estão diretamente relacionadas à estrutura físico-química e propriedades eletrônicas das interfaces correlacionadas com os vários tipos de defeitos [63].

A grande maioria dos óxidos cerâmicos apresenta caráter iônico ou parcialmente iônico, como o ZrO_2 , o Al_2O_3 e o MgO , e as técnicas destinadas à caracterização das suas propriedades encontram-se num estágio bem desenvolvido visto que a maioria das suas interações atômicas é compreendida [64]. Deve ser ressaltado que as propriedades de uma superfície não se devem meramente à camada mais externa de íons. Em particular, a neutralidade de carga na rede cristalina passa por um processo de relaxação próximo à superfície tal que podem

existir mais vacâncias catiônicas do que aniônicas. Esta situação resulta em duas conseqüências:

- Primeiro ocorre uma alteração na população de defeitos, o que afeta fenômenos como a *segregação* ou *excesso de superfície*, o transporte de massa próximo à superfície e medidas de constante dielétrica;

- Segundo, podem surgir intensos campos elétricos que induzem a separação de portadores de carga.

No sentido estrito, a palavra *segregação* significa afastar, separar. No sentido físico-químico representa uma condição singular durante a qual ocorre a migração de alguns elementos constituintes, dentro de um material, de uma região para outra. Este tipo de transformação resulta ou na criação de um **excesso de superfície** (inclusive, modificando-a quimicamente) no material ou na formação de uma segunda fase. Se imaginarmos que duas ou mais substâncias estão se misturando, a diferença existente nos seus valores de energia livre levará à sua separação. Na microestrutura de um material, tal situação ocorre em regiões específicas e energeticamente favoráveis. Experimentalmente, é constatado que o fenômeno de segregação de íons solutos e vacâncias em sólidos limita-se a uma camada superficial muito pequena, da ordem de alguns nanômetros (praticamente monoatômica) [65, 66].

Com base na teoria de J. W. Gibbs [67] supõe-se que a segregação em materiais sólidos é constituída por várias forças motrizes. Basicamente, quatro grupos podem ser identificados:

- I. Diferenças na energia de tensão superficial e efeitos de interação superficial;
- II. Energia de relaxação;

- III. Potencial eletrostático e compensação de cargas;
- IV. Espalhamento dos potenciais de Madelung.

O primeiro e o terceiro grupo possuem em comum o fato de que estão baseados nas diferenças das energias de ionização entre os componentes constituintes do material. Kingery [68, 69], ao estudar tal fenômeno enfatizou que a diferença mais importante entre materiais metálicos e cerâmicos é a ocorrência de um potencial eletrostático na superfície de um sistema iônico e a necessidade pela compensação de cargas através do mecanismo de segregação. Este tipo de força motriz não ocorre em materiais metálicos e a sua existência foi comprovada, embora algumas estimativas mostrem que este efeito, em geral, não é dominante [70]. Isto sugere que a natureza da ligação química realizada pelo íon aditivo (iônica, covalente) deve influenciar tais interações.

De fato, não são apenas as superfícies que formam configurações responsáveis pela minimização da energia de superfície. Em sistemas de dois ou mais componentes existe a forte tendência para que a distribuição dos constituintes ocorra de uma maneira em que a energia superficial seja minimizada [71, 72]. Logo, o fenômeno de segregação é observado nos mais variados sistemas [73 a 83].

Em termos físico-químicos, o componente que influencia a energia de superfície de um material, no sentido de diminuí-la, recebe a denominação de *tensoativo* ou *surfactante* (agente ativo na superfície) [84].

Desta forma, o correspondente excesso de superfície (Γ) de um componente 1 criado nesse processo físico-químico por um componente 2 pode ser representado da seguinte forma:

$$\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{d \ln c_2 RT} \quad (6)$$

onde γ denota a energia de superfície por unidade de área e c a concentração do componente tensoativo 2. A Equação 6 descreve a variação da energia de superfície em função do excesso de superfície considerando a temperatura constante. A formação de um excesso de superfície conduz sempre a uma diminuição da energia de superfície do material. A relação entre estas variáveis mostra que quanto maior for a redução da energia de superfície através da concentração do componente 2 mais este componente irá localizar-se na superfície do componente 1 [72].

As propriedades do ZrO_2 e que tornam-no tão interessante e importante em várias aplicações tecnológicas não se resumem meramente à rede cristalina. A sua superfície desempenha papel fundamental em vários aspectos. Evidências experimentais mostram que diferenças na energia de superfície favorecem a formação de uma forma polimórfica em particular [52, 85]. A hipótese em questão considera que um determinado valor de superfície específica conduz a estabilidade termodinâmica de uma fase. O excesso de superfície gera um excesso de energia livre, a qual é contrabalançada pela energia da rede cristalina através da alteração da sua simetria [86]. Logo, as chamadas estruturas ou fases metaestáveis (que seriam estáveis somente em diferentes condições de temperatura ou pressão) ocorrem em condições normais num processo de diminuição da energia livre total do material através da diminuição da sua energia livre de superfície [54]. Tal hipótese entra em concordância com as evidências levantadas por Garvie.

Termodinamicamente, tal condição deve ser alcançada quando um aditivo promove o desenvolvimento de excesso de superfície em outro material.

Um fenômeno que, até então era desconhecido da comunidade científica, vem a enfatizar de maneira acentuada o papel da superfície nas transformações de fases exibidas pelo ZrO_2 . Li e colaboradores [87] demonstraram através da espectroscopia Raman no ultravioleta, que uma transformação do tipo tetragonal-monoclínica tem início na superfície e é igualmente dependente do tamanho médio das partículas que constituem o material devido aos fatores termodinâmicos que controlam a energia de superfície. A referida técnica mostrou-se vantajosa com relação à espectroscopia Raman no visível e à difração de raios X por ser capaz de detectar *in situ* a formação da fase monoclínica, a partir da tetragonal, durante a evolução de temperatura. Como a transformação $t \rightarrow m$ apresenta natureza martensítica, ela ocorre muito rapidamente e as técnicas convencionais de análise não possuem capacidade de resolver os estágios envolvidos em tal fenômeno.

O polimorfismo exibido pelo ZrO_2 aumenta a heterogeneidade da sua superfície [88]. Propriedades como a resistência à corrosão ou a inércia química têm seus mecanismos atrelados às ligações Zr – O superficiais, as quais são muito energéticas ($\approx 182 \text{ kcal.mol}^{-1}$). De fato, existem vários estudos que mostram a inércia química do ZrO_2 sob condições severas [89]. Um fato que chama a atenção é que o ZrO_2 é o único óxido puro que exhibe simultaneamente 4 diferentes propriedades químicas na sua superfície e que são muito aproveitadas em catálise: acidez, basicidade, oxidação e redução [90].

As diferentes simetrias cristalinas resultam primariamente em diferentes coordenações entre os cátions Zr^{4+} e os ânions O^{2-} , além dos diferentes planos atômicos criados cristalograficamente. Tal cenário promove, entre outros fenômenos,

a geração de cargas superficiais que influenciam tanto a basicidade como a acidez do ZrO_2 . A complexidade da sua superfície confirma o fato de que possui a tendência de ligar-se a qualquer molécula disponível no ambiente (por exemplo, H_2O ou CO_2) de modo a satisfazer a sua coordenação insaturada [88].

2.4 - ADITIVOS

A modificação das propriedades do ZrO_2 torna-se possível através do emprego dos mais variados tipos de aditivos [7, 8, 9]. Estes, por sua vez, podem ser incorporados ou não pela rede cristalina do ZrO_2 mediante as suas características químicas inerentes. O fato é que a presença de um aditivo, esteja ele solubilizado numa rede cristalina ou não, promove uma modificação nos valores de energia livre da própria rede e da superfície do material. Uma das conseqüências diretas pode ser o desenvolvimento de um tamanho crítico de partícula, o qual age no sentido de retardar ou acelerar uma transformação de fase. Variações no coeficiente de difusão também podem ser afetadas de modo a influenciar a cinética das transformações. Portanto, considerar tais fenômenos exclusivamente sob um ponto de vista cinético torna-se inconsistente com o vínculo existente entre as transformações de fases e as relações energéticas entre a superfície e a rede cristalina de um material. A ocorrência natural de uma fase é controlada pelas suas propriedades termodinâmicas e a cinética envolvida nas transformações, as quais são alteradas pela presença de aditivos.

A ação de íons aditivos é dependente da sua localização na estrutura de um material e tem início no processo de síntese. Durante a cristalização do material podem ocorrer três situações distintas:

- (1) Difusão dos íons para o interior dos grãos, formando uma solução sólida ou uma nova fase cristalina;
- (2) Migração para a superfície dos grãos e;
- (3) Nucleação de uma nova fase fora do hábito cristalino do material matriz.

As características inerentes aos íons aditivos influenciam a sua localização na estrutura do material matriz: raio iônico, valência, eletronegatividade e configuração eletrônica. Este conjunto de características define uma configuração estável de energia livre no sistema. De forma semelhante, as características do material matriz devem ser significativas para o estabelecimento de um balanço energético. Em termos termodinâmicos, se for considerado que o material matriz e o aditivo encontram-se em equilíbrio, a configuração final observada será a de menor energia. Portanto, o local de acomodação do aditivo será determinado pelo balanço energético entre os vários fenômenos possíveis.

A migração do aditivo para a superfície do material matriz implica numa redução da energia livre superficial e caracteriza-se pelo desenvolvimento de um excesso de superfície. Esta, por sua vez, influencia o tamanho final das partículas, o qual determina a temperatura de transição das diferentes formas polimórficas, como ocorre no ZrO_2 .

Os fenômenos de segregação e solubilização em pós de SnO_2 com aditivos foram discutidos por Gouvêa [91]. A energia livre do sistema é quem controla o

fenômeno, existindo um comprometimento entre a diminuição da energia livre devido à solubilização e a energia livre devido à segregação. Um fato que chama a atenção é que, na literatura, as mudanças microestruturais que ocorrem num sistema material não são abordadas devido a fatores de segregação. Esta é uma situação contraditória visto que trabalhos recentes demonstram a influência da segregação de aditivos no controle da simetria cristalina [92].

Um dos maiores efeitos da segregação de um aditivo na superfície de um material pode ser observado pela mudança da acidez ou alcalinidade, sobretudo quando o íon aditivo possui caráter ácido ou básico, diferente do material matriz. Isto se mostra como uma grande vantagem, pois a segregação de íons pode modificar além das áreas superficiais, o ponto isoelétrico e a distribuição eletrônica dos grupos químicos superficiais (hidroxilas), tal como foi demonstrado com os cátions Fe e Mg [93], e o ânion F [94] no SnO_2 e o cátion Mg no ZrO_2 [95].

É conhecido que o SnO_2 é amplamente usado como material sensor devido a algumas de suas propriedades físico-químicas fundamentais. Logo, desde que este composto é um semicondutor tipo n com amplo valor de banda proibida (*band gap*), $E_g = 3.6 \text{ eV}$ a 300 K (ou $\sim 27^\circ\text{C}$), a condutividade do SnO_2 é muito sensível a estados superficiais na faixa de temperaturas de 300-800 K (ou ~ 27 -527 $^\circ\text{C}$), na qual reações redox podem ocorrer sobre a superfície deste óxido. Assume-se que a condutância elétrica do óxido seja modulada pela ocupação de determinadas espécies na superfície, particularmente perto dos contornos de grãos. Portanto, a influência de estados eletrônicos superficiais e de cargas provocada pela adsorção de substâncias como H_2O e O_2 modifica a estrutura da barreira de potencial entre os grãos. Aplicações em sensores têm sido constantemente divulgadas com base em tais propriedades, conforme citado em [96].

2.5 – SÍNTESE DE MATERIAIS CERÂMICOS

O aprimoramento das técnicas de processamento cerâmico tem por objetivo a produção de pós com características específicas minimizando a quantidade e o tamanho dos defeitos estruturais na cerâmica final além de condicionar determinadas propriedades [97]. Todos estes objetivos têm início com a síntese do pó.

As características físico-químicas ideais de um pó cerâmico incluem tamanho de partícula submicrométrico, distribuição controlada de tamanho de partícula, forma equiaxial e uniforme, reduzido grau de aglomeração, elevado nível de pureza química, homogeneidade química e de fases controlada, máximo empacotamento de partículas, perda mínima de massa durante aquecimento (baixa volatilidade) e química superficial controlada [98].

De maneira geral, o ZrO_2 estabilizado pode ser obtido pela mistura mecânica de pós ou pela síntese química. A técnica denominada *mistura mecânica de pós* envolve a mistura dos materiais de partida, normalmente óxidos e carbonatos, seguida de homogeneização/moagem. Os pós são então calcinados e a seqüência de tratamentos térmicos pode ser repetida várias vezes com estágios intermediários de desaglomeração. Os materiais resultantes não apresentam a homogeneidade química e controle de fase desejável.

Existem várias técnicas de síntese química sendo que as mais utilizadas são a co-precipitação dos hidróxidos, sol-gel e dos precursores poliméricos. A técnica de co-precipitação dos hidróxidos ou precipitação simultânea envolve a preparação de uma solução homogênea contendo os cátions de interesse e a mistura com um

agente precipitante, normalmente outra solução, para exceder o produto de solubilidade de algumas espécies contendo os cátions desejados. O precipitado é separado por filtração e freqüentemente decomposto termicamente no produto cerâmico final [99].

O *sol-gel* é um termo genérico que inclui uma variedade de técnicas que permitem a obtenção de composições de elevada pureza química com homogeneidade em nível molecular. A síntese de pós utilizando esta técnica envolve a preparação de uma suspensão estável de partículas coloidais muito pequenas, normalmente pela hidrólise de compostos orgânicos de metais em óxidos hidratados. Através da alteração da sua concentração (evaporação de uma porção do líquido), por envelhecimento ou adição de um eletrólito adequado, pode ser induzida a união destas partículas em redes tridimensionais que preenchem a fase líquida como um gel [100]. A rigidez do gel evita a migração ou segregação dos átomos durante a secagem e assegura a homogeneidade em nível molecular. O pó resultante possui elevada área de superfície específica e tamanho de partícula extremamente reduzido, o que favorece a sinterização em temperaturas menores do que as comparadas com pós sintetizados mecanicamente devido ao aumento da reatividade do pó. O processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos [101], também conhecido como método dos citratos ou técnica de mistura de líquidos ou simplesmente como *método Pechini*, foi desenvolvido por M. Pechini e desde então tem sofrido diversas alterações de modo a adaptar-se à produção dos mais variados materiais com elevada homogeneidade química.

Neste método de síntese química há a formação de um quelato de cátions misturados (dissolvidos na forma de sais numa solução aquosa) através de um ácido hidroxicarboxílico. Diversos sais de cátions podem ser utilizados tais como cloretos,

carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos, e nitratos. A solução do sal no meio ácido é misturada com um álcool poli-hidroxilado (usualmente etilenoglicol) sob aquecimento (de 70 °C a 120 °C), até que seja obtida uma solução translúcida. Durante o aquecimento, o álcool esterifica as moléculas complexadas e as não-complexadas do ácido carboxílico para gerar água a qual é removida. Já que tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, ocorre a formação de uma resina polimérica com os cátions quelados distribuídos atomicamente ao longo da estrutura molecular da resina. Esta pode, então, ter as suas ligações cruzadas ou não, dependendo da estequiometria das frações dos reagentes. Este procedimento permite distribuir atomicamente os cátions por toda a estrutura do polímero. A viscosidade associada à resina contribui para evitar a segregação dos componentes.

A queima da resina em ar atmosférico (ou outros gases) provoca o colapso do polímero e a carbonização por volta de 400 °C. O produto desta queima é oxidado para formar os cristalitos dos óxidos com cátions misturados em temperaturas no intervalo de 500 a 900 °C. De modo geral, o processo é um pouco complexo, mas permite a obtenção de pós com elevada área específica, tamanho de partícula reduzido, elevada homogeneidade química e distribuição de fases controlada [102].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais de partida utilizados nas sínteses, a sua metodologia e as técnicas de caracterização empregadas.

3.1 – MATERIAIS E METODOLOGIA DE SÍNTESE

A síntese dos materiais com composição $\text{ZrO}_{2(1-x)}\text{-MgO}_{(x)}$ ($0 \leq X_{\text{Mg}} \leq 1$) foi realizada com os seguintes reagentes:

- Carbonato de zircônio – $2\text{ZrCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99,9 %, Alfa Aesar - EUA)
- Óxido de magnésio P. A. – MgO (98 %, Synth - Brasil)
- Ácido cítrico anidro P. A. – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - (99,5 %, Synth - Brasil)
- Ácido nítrico P. A. – HNO_3 (65 %, Synth, Brasil)
- Etenoglicol P. A. – $\text{C}_2\text{OH}_5\text{OH}$ (99,5 %, Synth – Brasil)

A metodologia de síntese baseada na patente de Pechini consistiu primeiramente na preparação de soluções dos reagentes. Este procedimento foi necessário, pois em estudos preliminares foi constatado que durante a síntese dos materiais o sal não se solubilizava diretamente na mistura ácido cítrico/etilenoglicol promovendo a formação de uma resina turva com posterior precipitação de partículas. Este comportamento é justificado pelo fato de que a combinação ácido

cítrico/etilenoglicol polimeriza-se e compete com o processo de quelação dos cátions porque diminui o número de carboxilas disponíveis. O ácido cítrico atua como agente quelante e o etilenoglicol como agente polimerizante e solvente. Além disso, o carbonato não encontra condições adequadas para dissociar-se e fornecer os cátions a serem quelados ocorrendo, portanto, sua precipitação.

Inicialmente, foi feita a dissolução do precursor catiônico (carbonato de zircônio) em HNO_3 concentrado. Em paralelo, a massa de ácido cítrico foi dissolvida em H_2O deionizada na proporção correta com relação aos cátions de Zr. Após tais etapas, as soluções dissolvidas de carbonato de zircônio e ácido cítrico foram misturadas e agitadas sob aquecimento a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Esta mistura consistiu de 1 mol de cátions para cada 3 mols de ácido cítrico, estequiometria esta necessária para que o ácido cítrico complexa os cátions Zr^{4+} [101].

Finalmente, o complexo ácido cítrico/zircônio foi misturado ao etilenoglicol obedecendo a uma relação de massa de 6:4 entre o ácido cítrico e o etilenoglicol. Esta solução final foi homogeneizada e depois aquecida dando lugar à reação de polimerização. A partir de $110\text{ }^\circ\text{C}$, inicia-se o processo de esterificação com a evaporação de H_2O e liberação de vapores com coloração alaranjada, o que denuncia a presença de NO_x . O produto final é uma resina límpida e homogênea, de coloração âmbar, sem precipitados. Procedimento semelhante foi executado para o MgO , mas este foi primeiramente dissolvido em ácido nítrico nas mesmas proporções da resina de zircônio. Quantidade adequadas das duas resinas foram misturadas para a geração dos materiais finais. O diagrama de blocos da preparação do precursor líquido é apresentado na Figura 10.

As diferentes composições dos materiais foram representadas pela quantidade de MgO (0, 1, 5, 8,6, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 % em mol),

na forma de uma solução dissolvida de MgO em HNO_3 . As amostras puras foram denotadas por Z0 (ZrO_2) e M0 (MgO) e as demais são identificadas por ZM e a quantidade de aditivo.

Figura 10. Fluxograma da preparação do precursor polimérico de Zr.

A transformação do precursor líquido nos óxidos foi realizada através de uma seqüência de tratamentos térmicos num forno de resistências elétricas dotado de sistema de exaustão de gases.

O primeiro tratamento, a 450 °C, foi feito para pirolisar parcialmente o precursor polimérico, utilizando uma baixa taxa de aquecimento (1 °C/min). O segundo tratamento, a 500 °C, objetivou o término da pirólise e a cristalização do ZrO₂ num pó fino. Por esta razão, a taxa de aquecimento foi maior (5 °C/min). Os pós resultantes foram desaglomerados com pistilo e almofariz de ágata. Ambos os tratamentos foram realizados em atmosfera oxidante.

3.2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais produzidos foram caracterizados através das seguintes técnicas: análise térmica, picnometria a hélio, análise de área de superfície específica, difração de raios X, amplitude sônica eletrocinética e espectroscopias de infravermelho, Raman e fotoeletrônica excitada por raios X.

3.2.1. Análise térmica

Em termos gerais este tipo de análise avalia a variação das propriedades físicas e químicas de uma substância em função da temperatura apresentando variações no método e na grandeza medida [103]. Neste trabalho utilizou-se a *termogravimetria* (TG) para avaliar a decomposição do precursor polimérico. A

análise termogravimétrica determina a perda ou ganho de massa numa fase condensada devido, principalmente, à liberação ou absorção de gás em função da temperatura e ou do tempo [104].

Para a análise termogravimétrica utilizou-se o equipamento STA 449 TGA/DSC (Netzsch) em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até 600 °C.

3.2.2. Picnometria a hélio

Através da técnica de picnometria a hélio determinou-se a densidade aparente das amostras. O princípio de tal técnica baseia-se na relação entre a massa e o volume de um material e na propriedade do gás hélio preencher todos os espaços abertos (como os poros) [105]. Uma amostra do material é colocada numa câmara selada de volume conhecido e exposto ao gás hélio numa série de pressões no intuito de eliminar eventuais vapores e gases adsorvidos. Este gás é evacuado para outra câmara de volume conhecido. A pressão em ambas as câmaras é determinada antes e após a expansão do gás. Tal procedimento permite a determinação do volume da amostra, a qual é relacionada com a sua respectiva massa fornecendo os valores de densidade [106]. As medidas de picnometria foram realizadas no equipamento Manual Multipycnometer (Quantachrome Inst.). As amostras, anteriormente às medidas, foram desgaseificadas a 250 °C em estufa à vácuo (10^{-3} atm) por 24 horas e acondicionadas numa cuba de vidro contendo sílica gel até o momento da análise.

3.2.3. Análise de área de superfície específica

A análise da área de superfície específica de um material depende fundamentalmente da distribuição de tamanho de partículas e da forma que estas assumem. Por se tratar da superfície específica, há uma correlação entre a área exposta do material e a quantidade de massa presente, o que resulta numa razão, inversamente proporcional, entre o tamanho da partícula e a sua correspondente área superficial [105, 107]. A metodologia consiste em remover vapores atmosféricos adsorvidos superficialmente através do aquecimento em ambiente de baixa pressão. Em seguida, é adicionado um gás adsorvente (N_2) na temperatura do nitrogênio líquido em doses incrementais, as quais são registradas em função da pressão presente naquela temperatura dando origem às *isotermas de adsorção*. Os dados são tratados de acordo com alguma das teorias de adsorção para gerar os valores correspondentes de área de superfície específica.

O tratamento adotado neste trabalho seguiu o modelo derivado por Brunauer, Emmett e Teller (BET), o qual considera a formação de multicamadas, isto é, a variação da fração de cobertura da superfície em função da pressão numa determinada temperatura. As medidas foram realizadas num equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics), que utiliza técnica gravimétrica para determinação do volume adsorvido, e o tratamento térmico anterior à análise foi realizado a 200 °C sob pressão de 100 μ m de Hg (0,1 torr ou $1,32 \times 10^{-4}$ atm) numa unidade VacPrep 061 (Micromeritics) acoplada.

3.2.4. Difração de raios X (DRX)

Os comprimentos de onda da radiação X e os espaçamentos entre os átomos dos materiais cristalinos são da mesma ordem de grandeza o que gera o efeito de difração e obedece a conhecida lei de Bragg [108]:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (7)$$

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para a determinação das fases da zircônia, dos parâmetros de rede e dos tamanhos de cristalito em função da quantidade de aditivo empregada. O difratômetro utilizado neste trabalho foi o X'Pert-MPD Application Cluster (Philips) e as análises foram realizadas com radiação monocromática de Cu-K α (1.5406 Å) numa tensão de 40 kV e varredura sincronizada no intervalo 2 θ de 20 a 80 °. Na determinação de fases, esta varredura foi feita no intervalo anteriormente identificado com passo de 0,04 ° (2 θ) e exposição de 5 s. Já nas determinações dos parâmetros de rede e tamanho de cristalito a varredura foi feita com passo de 0,02 ° (2 θ) a cada 60 s no intervalo 2 θ de 20 a 60 °.

No intuito de verificar possíveis deslocamentos nas raiais de difração do ZrO₂ ocasionadas por alterações nos parâmetros de rede foi utilizado LaB₆ como padrão externo a cada amostra utilizada. O tamanho médio de cristalito, que aqui é denotado por D_{RX} , foi calculado através da relação de Debye-Scherrer [109] medindo-se o alargamento angular, β , à meia altura dos picos de difração mais intensos das fases identificadas para os respectivos ângulos de Bragg (θ_B):

$$D_{RX} = \frac{K \lambda}{(\beta - \beta') \cos \theta_B} \quad (8)$$

onde K corresponde a 0,9 e β' a contribuição instrumental para o alargamento das raia de difração através de um pó de LaB_6 .

O refinamento dos valores de parâmetros de rede foi realizado com o programa CELREF V3 [110].

3.2.5. Espectroscopia de infravermelho

A técnica de espectroscopia de infravermelho também se baseia na interação de uma radiação eletromagnética com a matéria. A interpretação do resultante espectro de absorção é baseada na associação da absorção de energia à presença de determinados grupos estruturais (funcionais) numa molécula ou numa estrutura. Tradicionalmente, este tipo de caracterização é utilizado na identificação de grupos funcionais orgânicos [111], mas tem encontrado aplicações no estudo de interfaces, com resolução no nível molecular, o que envolve, por exemplo, a química superficial de pós cerâmicos [112, 113]. Utilizou-se o equipamento Thermo-Nicolet Magna 560 com capacidade de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} (infravermelho médio) e resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram conduzidas no modo de transmissão, para a análise do precursor polimérico e, por refletância difusa (DRIFT) para a caracterização das superfícies dos pós sintetizados. As análises por DRIFT foram realizadas pelo acoplamento de uma célula especial (Spectra-Tech), cujo esquema é apresentado na Figura 11.

Figura 11. Representação esquemática de uma célula de refletância difusa (DRIFT).

O princípio da técnica é exatamente o mesmo das análises convencionais de FTIR, diferindo no fato de que o feixe da radiação infravermelha é focado diretamente sobre o material particulado, interage com a superfície das partículas e posteriormente espalhado. A radiação refletida é concentrada por um espelho côncavo e dirigida ao detector. Como a radiação interage com a superfície das partículas, a informação coletada diz respeito aos grupos funcionais presentes superficialmente.

Embora a técnica não exija uma preparação prévia das amostras decidiu-se submeter os materiais sintetizados a um tratamento térmico de 12 horas, sob pressão de 100 μmHg (0,1 torr ou $1,32 \times 10^{-4}$ atm), a 200 °C. Tal preparação foi escolhida devido à possibilidade de interferência de componentes atmosféricos, tais como vapor de H_2O , os quais apresentam uma adsorção significativa em materiais de elevada superfície específica e que podem dissimular a interpretação dos detalhes da superfície.

3.2.6. Amplitude sônica eletrocinética (ESA)

A interação de pós cerâmicos com meios líquidos exhibe diferentes tipos de fenômenos os quais podem ser aproveitados para a caracterização das suas superfícies. Particularmente, quando estes pós são dispersos em tais meios (aquosos ou não) ocorre o desenvolvimento de cargas elétricas superficiais. A magnitude e o sinal destas cargas desempenha um papel importante na determinação das propriedades de um sólido tais como adsorção específica de íons ou moléculas. O desenvolvimento das cargas está diretamente atrelado ao estado físico-químico da superfície do material [114, 115, 116].

Quando um campo elétrico é aplicado a uma suspensão de partículas, irá induzir um movimento devido à carga elétrica superficial que possuem. A diferença de densidade entre as partículas sólidas e o líquido solvente faz com que o movimento oscilatório resultante transfira momento para a solução e promova a geração de uma onda sonora. Este efeito é conhecido como Amplitude Sônica Eletrocinética (ESA – Electrokinetic Sonic Amplitude) e constitui-se num dos vários fenômenos eletrocinéticos possíveis [117, 118]. Os fatores que interligam tais fenômenos são todos aqueles que envolvem um movimento relativo entre o solvente e a partícula carregada, sendo que a força motriz é o potencial zeta (ζ) das partículas. Por este motivo, tais fenômenos são representativos das interações físico-químicas que ocorrem nas interfaces partícula-líquido [119, 120].

O equipamento utilizado foi o ESA-8000 (Matec Applied Sciences). Suspensões dos materiais sintetizados foram preparadas em meio aquoso (H_2O deionizada) utilizando uma quantidade de 1 % em volume de sólidos e

desaglomeradas em moinho de bolas para a quebra de aglomerados resultantes dos tratamentos térmicos.

Titulações potenciométricas foram realizadas com soluções de HNO_3 (2 N – Synth) e KOH (2 N – Synth) com a finalidade de determinar o ponto isoelétrico de cada amostra.

3.2.7. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem como base o espalhamento de uma radiação que incide sobre uma substância [121]. Quando uma radiação é espalhada por uma molécula ou por um cristal, um fóton da radiação incidente é aniquilado e, ao mesmo tempo, outro fóton da radiação espalhada é criado. Os mecanismos de espalhamento podem ser classificados tendo como base a diferença entre as energias dos fótons incidentes e espalhados:

- se a energia do fóton espalhado for igual à do fóton incidente, o processo é chamado de *espalhamento Rayleigh*;
- se, no entanto, a energia do fóton espalhado for diferente da energia do fóton incidente, então o processo é chamado de *espalhamento Raman*.

O espalhamento ou efeito Raman foi descoberto em 1928 por C. V. Raman [122, 123] e atualmente consiste numa técnica analítica importante no estudo da estrutura da matéria porque permite a caracterização de transições entre níveis vibracionais.

Em sólidos cristalinos, o efeito Raman está associado a fônons, ao invés de vibrações moleculares. Um fônon é ativo no espalhamento Raman somente se ocorrer uma polarização nos seus átomos, o que por sua vez depende da simetria

do cristal. Um fônon pode ser ativo tanto na região espectral do infravermelho quanto no espalhamento Raman somente em cristais sem centro de inversão. Para cada classe de simetria cristalina é possível calcular quais fônons são ativos durante o efeito Raman. A realização de medidas em configurações controladas de polarização permite obter informações a respeito da simetria cristalina do material.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no equipamento XY Dilor utilizando um laser de íon de Ar operando a 514,53 nm como fonte de excitação e com potência de 10mW.

3.2.8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS ou ESCA)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (também chamada de espectroscopia eletrônica para análise química – ESCA) consiste num método espectroscópico utilizado para analisar as características químicas superficiais de materiais sólidos. Tal método foi desenvolvido em meados da década de 60 do séc. XX por K. M. Siegbahn resultando no Prêmio Nobel de Física de 1981 [124].

O método baseia-se no efeito fotoelétrico [125] onde elétrons das camadas internas dos orbitais são ejetados de uma superfície quando fótons de raios X incidem sobre ela. A energia cinética (E_k) destes fotoelétrons é determinada pela energia da radiação incidente, $h\nu$, e a energia de ligação dos elétrons no material, w :

$$E_k = h\nu - w \quad (9)$$

Onde h representa a constante de Planck e ν a frequência característica da radiação eletromagnética incidente.

A energia de ligação, ou *função trabalho*, é determinada pela diferença entre as energias totais do átomo no estado inicial e do íon resultante, ou seja, depende do tipo de ligação química e das vizinhanças do átomo no material sendo característica de cada elemento químico [126]. Como os fotoelétrons são fortemente atenuados pela passagem por dentro do material, a informação obtida origina-se da superfície da amostra. A energia dos fotoelétrons que deixam a amostra é registrada em detetores específicos resultando num espectro contendo as diferentes linhas e bandas espectrais. A sua forma e intensidade podem ser alteradas pelo estado de oxidação do átomo emissor do fotoelétron assim como pela vizinhança em que se encontra.

A técnica não é sensível ao hidrogênio e ao hélio, mas pode detectar todos os outros elementos sendo realizada em ambiente de alto vácuo. Como a energia do fotoelétron depende da energia dos raios X gerados, a fonte de excitação deve ser monocromática. As mais usadas são:

- $K\alpha$ de Al = 1486,6 eV;
- $K\alpha$ de Mg = 1253,6 eV e
- $K\alpha$ de Ti = 2040 eV.

Esta técnica espectroscópica é conhecida pela sua natureza pouco (ou usualmente não) destrutiva e pela sua aplicação universal em amostras sólidas, sejam elas metálicas, cerâmicas ou poliméricas.

As análises foram realizadas num espectrofotômetro VG ESCALAB 220 XL com radiação monocromatizada de 1486,6 eV e potência de 300 W para a excitação. Os analisadores operaram no modo de energia passante constante de 40 eV. O nível de vácuo durante o experimento foi menor do que 1×10^{-7} Pa ($\sim 9,9 \times 10^{-13}$ atm). Os pós das amostras foram prensados em finas pastilhas entre folhas de índio.

As quantificações experimentais foram obtidas utilizando o software Eclipse provido pela ThermoVG Scientific. Os ensaios foram realizados no Laboratoire de Catalyse de Lille – École Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados do conjunto de caracterizações: análise térmica, picnometria, área de superfície específica, difração de raios X, espectroscopias de infravermelho, Raman, e de fotoelétrons excitados por raios X, além da amplitude sônica eletrocinética. Inicialmente será abordada a caracterização do precursor polimérico e posteriormente, dos pós de ZrO_2 para as diferentes dopagens com MgO .

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR POLIMÉRICO

O precursor polimérico foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a identificação química dos grupos funcionais. A amostra de resina foi gotejada sobre uma pastilha de KBr previamente mantida em estufa a 60 °C e analisada no modo de transmissão.

A Figura 12 apresenta o espectro característico do precursor líquido sintetizado pelo método Pechini. Nele podem ser observadas as principais bandas relacionadas às vibrações de um poliéster como a 1740 cm^{-1} e 1652 cm^{-1} , as quais correspondem respectivamente ao estiramento assimétrico de um ácido carboxílico e à vibração $\text{C} = \text{O}$ de um éster [91].

Figura 12. Espectro de infravermelho característico do precursor líquido de Zr.

A esterificação ocorre durante a preparação do precursor devido à reação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol. A grande quantidade de H₂O presente, discriminada pelas vibrações a 3367 e 2640 cm⁻¹ respectivamente, deve-se ao emprego de H₂O deionizada para auxiliar no resfriamento do precursor e na diminuição da sua viscosidade após a reação de esterificação além do fato do H₂O ser o subproduto da reação de esterificação. As principais bandas presentes no espectro do precursor encontram-se identificadas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais bandas do precursor polimérico de Zr [91, 96].

ν (cm⁻¹)	Tipo de vibração
3367	Estiramento O - H
2979	Estiramento C - H
2640	Estiramento assimétrico O - H
1740	Estiramento assimétrico COO ⁻ de ácido carboxílico
1652	Vibração C = O (éster)
1402	Estiramento assimétrico C - H
1207	Vibração C - C
1083	Vibração C – OH (álcool primário)
1033	Estiramento simétrico C - O - C

A região espectral de baixos números de onda é conhecida por apresentar ligações do tipo M – O, onde M representa um metal. Neste caso, as vibrações localizadas a 613 e 536 cm⁻¹ denotam a complexação do íon Zr⁴⁺ pelo polímero. Entretanto, a intensidade apresentada por tais vibrações no espectro do precursor é

muito baixa para uma análise detalhada. A vibração a 887 cm^{-1} é atribuída a um estiramento do tipo C – O [111].

Após a caracterização espectroscópica foi realizada a avaliação da decomposição térmica do precursor polimérico através de análise térmica. A Figura 13 apresenta a variação de massa do precursor em função da temperatura assim como a sua derivada.

Figura 13. Análise termogravimétrica da decomposição do precursor líquido.

Ao analisar a curva de variação de massa podem ser distinguidas 3 regiões distintas. A primeira, compreendida entre a temperatura ambiente e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, resulta provavelmente da eliminação de H_2O e CO_2 ou ainda espécies na forma de anidridos [91]. A presença de H_2O é justificada pelo emprego de soluções aquosas e porque é um subproduto da reação de esterificação.

A segunda região, compreendida entre 200 e 410 °C, deve estar associada principalmente com a eliminação de CO₂ resultante da pirólise do polímero (quebra das moléculas). Já a terceira região, acima de 410 °C, deve envolver eventos como o término da pirólise e a conseqüente formação de partículas de ZrO₂.

A evolução da decomposição térmica do precursor polimérico foi utilizada como referência para os tratamentos térmicos posteriormente aplicados de modo a eliminar o conteúdo carbônico e favorecer a cristalização de partículas à base de ZrO₂ de maneira eficiente. Logo, o tratamento a 450 °C foi utilizado para pirolisar o precursor. Como a 500 °C não há mais perda de massa, a calcinação nesta temperatura pode promover a cristalização do material.

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

4.2.1 – Análise da difração de raios X

Os difratogramas dos pós à base de ZrO₂ obtidos pelo método Pechini e após serem calcinados são exibidos na seqüência. A análise das fases cristalinas foi realizada utilizando-se como referência para o ZrO₂ as fichas cristalográficas JCPDS-ICDD 37-1484 (monoclínica), 42-1164 (tetragonal) e 27-0997 (cúbica), as quais podem ser consultadas nos ANEXOS. Para o MgO utilizou-se a ficha 45-0946 (periclásio). As fases determinadas nos difratogramas foram identificadas pelos seus

planos de reflexão e pela inicial dos seus nomes: “m” (monoclínica), “t” (tetragonal) e “c” (cúbica) para o ZrO_2 e “p” (periclásio) para o MgO .

Figura 14. Difratomogramas dos pós à base de ZrO_2 contendo diferentes quantidades molares de MgO (X_{MgO}): (a) 0 %, (b) 1 %, (c) 5 % e (d) 8,6 %.

Verifica-se pelo difratograma da Figura 14 algumas características marcantes com relação a evolução de fases no ZrO_2 . O material sem dopantes apresenta duas fases cristalográficas. As reflexões da fase monoclínica são claras e conferem com a ficha JCPDS. No entanto, as demais reflexões, são atribuídas a outra fase que não a monoclínica. O problema reside na identificação exata de qual fase encontra-se presente visto que as reflexões cristalográficas das fases tetragonal e cúbica são praticamente idênticas (Vide ANEXOS para consulta das reflexões e análise da similaridade). Esta afirmação torna-se mais verídica quando tratamos de pós extremamente finos.

No intuito de facilitar os trabalhos iniciais de caracterização tomou-se a fase tetragonal como sendo a presente. Posteriormente serão apresentados os resultados de caracterização por espectroscopia Raman para a confirmação das simetrias cristalinas dos pós sintetizados.

Observa-se que tanto a intensidade (integral) como a largura das raias de difração sofrem alterações em função do aumento na quantidade empregada de aditivo. No caso, a intensidade das reflexões diminui e a sua largura aumenta. Tal comportamento é um indicativo que deve estar havendo uma redução no tamanho de cristalito dos pós. Através de uma razão entre as intensidades das raias mais intensas de cada fase, pode-se fazer uma aproximação de modo a obter-se a sua quantidade relativa (volume). A aproximação utilizada, baseada na literatura [33], foi:

$$V_m = \frac{1,603 \text{Im} ax_m}{1,603 \text{Im} ax_m + \text{Im} ax_t} \quad (10)$$

sendo $\text{Im} ax_m$ a máxima intensidade observada para a fase monoclinica e $\text{Im} ax_t$ a máxima intensidade observada para a fase tetragonal, respectivamente. A quantidade correspondente da fase tetragonal é dada pela diferença da quantidade de fase monoclinica com relação à quantidade total de fases, ou seja:

$$V_t = 1 - V_m \quad (11)$$

Com base nestas considerações apresentam-se os valores relativos de cada fase na Tabela 3:

Tabela 3. Quantidades relativas das fases cristalográficas.

X_{MgO} (% molar)	V_m (%)	V_t (%)
0	17,3	82,7
1	13,7	86,3

A contínua adição de Mg promove a supressão da fase monoclinica, o que se torna evidente para uma quantidade de 5 % molar. Constata-se ainda, que a fase periclásio não é formada, o que está de acordo com o observado na literatura [7, 9, 127].

Na Tabela 4 apresenta-se a variação da posição angular das 3 principais reflexões de Bragg (θ_B) observadas para a fase tetragonal em função da quantidade de MgO: (101), (200) e (211).

Tabela 4. Variação na posição das raias de difração em função da quantidade empregada de aditivo.

X_{MgO} (%molar)	θ_B (101)	θ_B (200)	θ_B (211)
0	30,28	50,44	60,20
1	30,35	50,55	60,24
5	30,38	50,63	60,19
8,6	30,40	50,66	60,25

O deslocamento das reflexões nos seus respectivos planos cristalográficos é um indicativo da formação de solução sólida ($\text{ZrO}_2\text{:MgO}$). A possibilidade desta

variação ser causada por fatores instrumentais é descartada porque em todas as análises realizadas foi empregado um padrão externo (LaB_6) para a correção de desvios do equipamento. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 15 para a principal raia de difração dos pós à base de ZrO_2 – plano (101).

Figura 15. Variação da intensidade e da posição angular para a raia mais intensa (plano 101) dos pós de ZrO_2 em função da quantidade de aditivo.

Nela, observa-se a alteração da rede cristalina do ZrO_2 durante a incorporação do Mg. O segundo conjunto de difratogramas apresenta as amostras de ZrO_2 contendo 10, 20, 30 e 40 % molar de MgO na Figura 16.

Figura 16. Difrátogramas dos pós à base de ZrO₂ contendo diferentes quantidades molares de MgO (X_{MgO}): (a) 10 %, (b) 20 %, (c) 30 % e (d) 40 %.

É possível observar que mesmo para grandes quantidades de MgO, a fase periclásio ainda não se forma, o que ocorre somente a partir de 40 % em mol do aditivo. As alterações estruturais nos pós à base de ZrO₂ seguem o mesmo padrão visto para as amostras pura e contendo até 8,6 % molar de aditivo, ou seja, continua ocorrendo um aumento na largura das raia de difração e uma diminuição nas suas intensidades. No detalhe (próximo a 64 °), é apresentada a reflexão no plano (202), através de uma seta, que desaparece efetivamente para a amostra contendo 30 % molar de MgO. Tais modificações podem estar relacionadas com a alteração da simetria cristalina do material. Na Figura 17 apresenta-se a variação da posição angular da raia (101) e da sua intensidade em função da quantidade de aditivo.

Figura 17. Variação da intensidade e da posição angular para a raia mais intensa (plano 101) dos pós de ZrO_2 contendo 10, 20, 30 e 40 % em mol de MgO .

Sem dúvida alguma começam a surgir algumas questões com relação às quantidades empregadas de aditivo. Em primeiro lugar, tanto numa relação molar como numa relação de volume de material, a quantidade de aditivo utilizada excedeu o limite de solubilidade e somente a partir de 40 % em mol é que se detecta o periclásio como uma fase diferente do ZrO_2 . Acredita-se que abaixo deste valor, o MgO não solubilizado possui apenas duas alternativas: ou migra para a superfície ou nucleia outra fase (dentro ou fora da rede cristalina do ZrO_2). Como para as amostras contendo menos do que 40 % em mol de aditivo não foi detectada a presença do periclásio por DRx supõe-se que o MgO está migrando para a superfície do ZrO_2 . Para que tal situação ocorra, além de exceder o limite de solubilidade, o MgO deve influenciar a energia de superfície do ZrO_2 no sentido de diminuí-la. As principais conseqüências para as partículas são a criação de um excesso de superfície, o qual deve refletir-se numa alteração do valor de área de

superfície específica e a transformação da simetria cristalina, visto que a relação entre as energias livres da rede cristalina e da superfície do ZrO_2 são modificadas pela presença do MgO . Esta última hipótese, do ponto de vista termodinâmico, implica na estabilidade de algum outro polimorfo diferente do tetragonal.

Em segundo lugar, a possibilidade da técnica de DRX não ser suficientemente sensível para detectar as quantidades empregadas de aditivo é um tanto duvidosa, pois as suas quantidades são significativas. Na verdade, tal possibilidade pode ser descartada porque, pelo próprio princípio de operação da técnica e pelas condições empregadas, a mesma não é adequada para caracterizar a superfície. A terceira consideração a ser feita é que as variações na forma e na intensidade das raia de difração indicam alterações nos parâmetros de rede e nos tamanhos de cristalito, respectivamente. Acredita-se que tais variações podem conter, também, contribuições de microtensões na rede cristalina do ZrO_2 porque se, de fato, a área superficial das partículas estiver aumentando como decorrência de um processo de diminuição de energia livre, o seu tamanho estará sendo proporcionalmente reduzido, o que promove o desenvolvimento de tensões na rede cristalina dos materiais [128]. A principal consequência deste fenômeno é que o alargamento nas raia de difração não ocorre apenas como um efeito da diminuição do tamanho de cristalito, mas também pode estar relacionado à presença de microtensões.

A Figura 18 exibe o conjunto de difratogramas das amostras contendo 50, 60 e 70 % molar de MgO .

Figura 18. Difratogramas dos pós à base de ZrO_2 contendo diferentes quantidades molares de MgO : (X_{MgO}) = (a) 50 %, (b) 60 % e (c) 70 %.

A evolução das fases é evidente e tende a se assemelhar cada vez mais com a do periclásio. Tal comportamento é esperado visto que uma quantidade cada vez maior de MgO é utilizada. Ultrapassando a quantidade de 40 % molar de MgO tem início a nucleação desta fase (dentro ou fora da rede cristalina do ZrO_2). Prova disso é o surgimento da reflexão (222), além da (200) mais intensa, em detrimento da diminuição da reflexão (200) do ZrO_2 .

A Figura 19 apresenta os difratogramas dos pós de ZrO_2 contendo 80 e 90 % molar de MgO , além do MgO puro, também sintetizado pelo método Pechini. Como citado anteriormente, as reflexões características do ZrO_2 dão lugar às reflexões do MgO . É interessante notar que na amostra contendo 90 % molar de MgO as principais reflexões do ZrO_2 ainda são detectadas.

Figura 19. Difrátogramas dos pós à base de ZrO₂ contendo diferentes quantidades molares de MgO: (X_{MgO}) = (a) 80 %, (b) 90 % e (c) 100 %.

A julgar pela largura das raia de difração, o MgO nucleado separadamente do ZrO₂ também deve apresentar tamanho de cristalito reduzido.

Na Tabela 5 apresenta-se a relação das distâncias interplanares (d_{hkl}) e os respectivos tamanhos de cristalito (D_{RX}) calculados para os pós de ZrO₂, em função da quantidade (% molar) de MgO.

As distâncias interplanares foram calculadas utilizando a lei de Bragg. Já os tamanhos de cristalito (D_{RX}) dos pós à base de ZrO₂ foram calculados segundo a equação de Scherrer, conforme os detalhes fornecidos no capítulo anterior.

Tabela 5. Distâncias interplanares (d_{hkl}) e tamanhos de cristalito (D_{RX}) obtidos para os pós de ZrO_2 contendo diferentes quantidades de MgO.

X_{MgO} (% molar)	$d_{(101)}$ $\pm 0,003$ (nm)	$D_{RX} (101)$ (nm)	$d_{(200)}$ $\pm 0,003$ (nm)	$D_{RX} (200)$ (nm)	$d_{(211)}$ $\pm 0,003$ (nm)	$D_{RX} (211)$ (nm)
0	0,295	7,33	0,181	5,50	0,154	4,14
1	0,294	6,80	0,180	5,22	0,154	3,98
5	0,294	5,16	0,180	4,13	0,154	3,17
8,6	0,294	4,64	0,180	3,81	0,153	3,05
10	0,293	4,57	0,180	3,58	0,154	2,85
20	0,292	3,62	0,179	2,66	0,153	2,91
30	0,292	3,03	0,179	2,57	0,153	2,94
40	0,290	2,94	0,178	2,59	0,152	2,58
50	0,290	2,47	0,178	2,46	0,152	2,09
60	0,290	1,80	0,178	2,23	0,151	2,15

A determinação dos tamanhos foi feita até a quantidade de 60 % molar porque a largura das raías de difração permitiu tal processo, o que não foi possível para amostras com maior quantidade de MgO devido à alteração no formato e na posição das raías.

Observa-se que as diferenças entre os valores de D_{RX} obtidos para as diferentes famílias de planos são consideráveis. Logo, o fenômeno de alargamento das raías de difração pode ser considerado como sendo um efeito conjunto das contribuições de microtensões, assimetria dos cristalitos e às alterações no tamanho de cristalito. Os valores calculados por DRX, então, constituem-se em aproximações considerando a largura total das respectivas raías de difração. Como os valores de D_{RX} para os planos (110), (200) e (211) são completamente diferentes é possível inferir que a morfologia das partículas não é esférica.

De modo complementar, outra variável que apresentou variação em função da quantidade empregada de MgO foram os parâmetros de rede. Como estamos assumindo que os materiais à base de ZrO_2 encontram-se na simetria tetragonal, os parâmetros “a” e “c” foram determinados utilizando o programa CELREF, o qual baseia-se no método dos mínimos quadrados para realizar o refinamento dos valores. A Figura 20 apresenta a razão dos parâmetros da simetria tetragonal, c/a , em função da quantidade de aditivo.

Figura 20. Variação da razão dos parâmetros de rede em função da quantidade empregada de MgO.

A razão c/a foi empregada porque representa com maior precisão as variações dimensionais que ocorrem nos parâmetros da célula unitária com relação a uma representação individual. Tal afirmação baseia-se na anisotropia inerente ao

cristal tetragonal, ou seja, a diferença de dimensão existente nos diferentes eixos cristalográficos. Os erros associados a cada valor representam o conjunto de erros calculados para cada valor de parâmetro. Logo, representam uma aproximação porque devem existir outras fontes de erro associadas com o processo de síntese dos materiais como, por exemplo, uma eventual perda de aditivo durante a sua incorporação.

Os valores dos parâmetros de rede em função da quantidade de MgO diminuem linearmente da composição contendo 5 % molar de aditivo até 10 % molar, o que é observado na literatura [127, 129, 130]. Os valores inferiores a esta composição exibem um comportamento indefinido, provavelmente devido a ajustes nas células unitárias durante a incorporação do íon Mg^{2+} já que para as composições inferiores a 5 % molar de MgO há uma combinação das fases monoclinica e tetragonal. Para valores acima de 10 % molar de MgO verifica-se uma menor variação dos parâmetros de rede, o que permite afirmar que o limite de solubilidade do MgO no ZrO_2 deve corresponder a valores entre 8,6 e 10 % molar.

O desenvolvimento de uma solução sólida depende fundamentalmente de uma série de condições específicas inerentes às características dos íons que participam desse processo. A Tabela 6 exhibe as características dos íons envolvidos na solução sólida (assumindo que o Mg^{2+} substitui o Zr^{4+} na célula unitária):

De acordo com as características apresentadas dos íons Zr^{4+} e Mg^{2+} é possível compreender a facilidade do sistema ZrO_2 -MgO em formar uma solução sólida.

Tabela 6. Características dos íons formadores da solução sólida [37].

Íon	Distribuição eletrônica	Raio iônico (Å)	Eletronegatividade de Linus Pauling (χ)
Zr^{4+}	[Kr] 4 d ² 5 s ²	0,59 (NC = 4)	1,4
		0,72 (NC = 6)	
Mg^{2+}	[Ne] 3 s ²	0,57 (NC = 4)	1,2
		0,72 (NC = 6)	

Um outro fato chama atenção. Para quantidades de MgO acima de 40 % molar, os valores de parâmetros de rede sofrem uma nova alteração, da mesma forma que observado para a composição de 10 % molar. Estas alterações devem estar associadas às transformações de fases no ZrO_2 . Esta afirmação encontra respaldo nos dados de difração de raios X. Como apresentado anteriormente, para composições a partir de 40 % molar surgem as raia de difração características da fase periclásio (MgO), o que indica que ela está sendo nucleada fora da rede cristalina do ZrO_2 . O decréscimo observado nos valores dos parâmetros de rede, então, estaria associado a uma mudança de simetria cristalina provocada por uma transição da fase tetragonal para outra de maior estabilidade energética. A principal candidata para esta situação é a fase cúbica porque já existe uma quantidade de MgO em solução sólida suficiente para estabilizar essa fase. Além disso, um cristal cúbico é mais simétrico do que um tetragonal, o que acarretaria a diminuição das suas dimensões cristalográficas. A diminuição nos tamanhos de cristalito, como já foi citado anteriormente, implica numa alteração das relações energéticas entre o volume e a superfície do material, conduzindo a estabilização do polimorfo.

Se de fato, está ocorrendo a nucleação do MgO os valores de área específica também deverão apresentar alterações. Logo, para composições a partir de 40 % molar de MgO, a microestrutura resultante provavelmente deve apresentar-se como na Figura 21.

Figura 21. Provável microestrutura dos pós com composição a partir de 40 % molar de MgO.

Assim, verifica-se que ao ultrapassar o limite de solubilidade do MgO no ZrO_2 criam-se compósitos cerâmicos. Deve ser observado que ocorre a seguinte evolução:

- (1) Formação da solução sólida;
- (2) Segregação superficial do MgO e;
- (3) Nucleação externa do MgO.

Em todas estas etapas a relação entre a energia de superfície e a do volume do ZrO_2 deve se alterar em função da quantidade de MgO.

4.2.2 – Análise da densidade, superfície específica e tamanho de partículas

(a) Densidade

A densidade aparente dos pós sintetizados através do método Pechini foi determinada por picnometria utilizando o gás hélio (He) como fluido. A Figura 22 apresenta a variação da densidade em função da quantidade de MgO.

Figura 22. Variação da densidade dos pós à base de ZrO₂ em função da quantidade de MgO.

A densidade dos materiais à base de ZrO₂ decresce de maneira assintótica de acordo com quantidade empregada de MgO. Tal comportamento é esperado porque o aditivo empregado possui uma densidade menor do que a do ZrO₂. Nos dois extremos da curva encontram-se os valores de ambos os materiais puros. Deve ser

mencionado que o valor de densidade do ZrO_2 puro é um pouco diferente do teórico porque ele apresenta as formas polimórficas tetragonal e monoclinica. Na Figura 22 identificam-se três regiões principais: a primeira (I) correspondente às pequenas quantidades de MgO, resultando em valores de densidade muito próximos; a segunda (II), que corresponde a valores intermediários de MgO e associados com o excesso de MgO após o limite de solubilidade no ZrO_2 ter sido ultrapassado e; finalmente, a terceira região (III) correspondente aos elevados valores de MgO. Note-se que estes últimos valores estão próximos ao do MgO puro, pois apresentam elevadas quantidades do mesmo.

Com relação à variação dos valores de densidade acredita-se que possa haver alguma contribuição do polimorfismo do ZrO_2 , pois os seus valores apresentam uma variação significativa. A Tabela 7 exibe os valores de densidade para os polimorfos do ZrO_2 .

Tabela 7. Variação da densidade para as diferentes formas de ZrO_2 [9].

Simetria	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}^*$
monoclinica	5,563
tetragonal	5,861
cúbica	6,206

* Calculada a partir da difração de raios-X

Se for feita uma análise levando-se em conta o volume relativo de cada uma das fases, as variações de densidade observadas podem ser atribuídas a uma espécie de efeito de compensação entre a quantidade solubilizada de MgO no ZrO_2 e a quantidade adicional de MgO que se localiza fora da rede cristalina deste último.

Neste caso, tal hipótese implica que a formação da fase cúbica (de maior densidade) do ZrO_2 contrabalança o efeito da fase periclásio (de menor densidade). De maneira complementar, outras contribuições podem estar associadas com a formação de defeitos puntiformes, devido à substituição dos íons Zr^{4+} pelos íons Mg^{2+} .

(b) Superfície específica e tamanho de partículas

A influência da quantidade de MgO na área de superfície específica, S_{BET} , dos pós à base de ZrO_2 é exibida na Figura 23.

Figura 23. Variação da superfície específica em função da quantidade de MgO para os pós sintetizados.

Observa-se que a área superficial é reduzida até o intervalo de 8,6 a 10 % molar de MgO (no detalhe); valores estes que correspondem ao início da mudança de fase no ZrO_2 . A partir deste valor ocorre uma evolução de fases na microestrutura de modo que a área superficial aumente. Esta situação é possível porque uma vez

que a rede cristalina do ZrO_2 não possui capacidade para solubilizar mais MgO , este passa a migrar para a superfície. Nela, ocorre uma diminuição da energia livre devido ao MgO . A sua presença resulta num efeito tensoativo e é caracterizado pelo desenvolvimento de um excesso de superfície [58, 65, 91, 92, 93, 94, 95, 96]. Logo, tais considerações entram em acordo com a caracterização feita por difração de raios X.

A avaliação **direta** da influência do MgO sobre a energia de superfície do ZrO_2 deveria ser feita por intermédio de análises de calorimetria de dissolução de alta temperatura [54, 92]. Como tal caracterização não foi realizada decidiu-se utilizar um método **indireto** e prático: as medidas de área de superfície específica. Estas, baseiam-se na avaliação da fração de superfície coberta pelas moléculas de um gás numa dada pressão e em temperatura constante. A cobertura da superfície do material analisado controla a entalpia de adsorção, qualquer que seja o modelo utilizado para tratar os dados (Langmuir, BET, [105]).

Em particular, a teoria de BET assume uma cobertura uniforme da superfície, sem sítios preferenciais de adsorção. Esta, por sua vez, não ocorre apenas numa única camada, mas sim em várias. Outro detalhe é que a teoria também assume que o gás de análise (adsorbato), está mais fortemente atraído à superfície do que às outras moléculas de gás. Tais relações podem ser expressas da seguinte forma:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{c z}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad \text{onde } z = \frac{p}{p^*} \quad (12)$$

Na equação 12, p^* é a pressão de vapor acima da camada de adsorbato, a qual possui mais do que uma camada molecular de espessura; V_{mon} é o volume correspondente à cobertura de uma monocamada e c representa uma constante,

sendo maior quando a entalpia de dessorção de uma monocamada é maior se comparada com a entalpia de vaporização do adsorbato:

$$c = e^{(\Delta_{des}H^{\ominus} - \Delta_{vap}H^{\ominus}) / RT} \quad (13)$$

Deste modo, a entalpia de dessorção relaciona-se com a energia de ligação do adsorbato (gás N₂, por exemplo) com a superfície do material. Como o processo ocorre em temperaturas baixas (77,35 K ou -195,8 °C), os fatores entrópicos são diminuídos. Logo, a entalpia de dessorção é muito semelhante à energia livre de dessorção, a qual está relacionada com a própria energia livre de superfície. Por esta razão, ao medir-se a constante *c* ter-se-á uma medida indireta da energia livre superficial de um material. Para tal situação é necessário que as análises de área de superfície sejam as mais precisas possíveis. Esta observação encontra como ponto crítico o estado da superfície do material a ser analisado onde o tratamento térmico realizado em ambiente de baixa pressão desempenha um papel fundamental.

De acordo com o fabricante do equipamento utilizado [105], o intervalo típico de valores de *c*, na teoria de BET, é de 5 a 100. Valores muito menores do que 5 implicam que a afinidade gás-gás está competindo com a afinidade gás-sólido divergindo, portanto, com as hipóteses básicas da teoria. Já valores de *c* muito maiores do que 100 indicam uma atração muito mais forte pela superfície, ou seja, uma adsorção preferencial (quimissorção).

Durante a obtenção das isotermas foi tomado cuidado durante o tratamento dos dados para que a linha de regressão estivesse devidamente ajustada. As isotermas de adsorção-dessorção continham 50 pontos no total (25 para cada ciclo) e os respectivos coeficientes de correlação das linhas de regressão obtidos

alcançaram em todas as análises os valores mínimos determinados pelo fabricante do equipamento. Com base nestas afirmações e hipóteses, apresentam-se na Figura 24 os valores da constante c medidos durante as análises de área de superfície específica para todas as composições sintetizadas.

Nota-se que a menor adição de MgO no ZrO_2 é suficiente para alterar o comportamento da superfície deste último. Esta afirmação pode parecer contraditória levando-se em conta o fato de que para quantidades abaixo de 8,6 a 10 % molar, o MgO deveria estar sendo solubilizado na rede cristalina do ZrO_2 .

Figura 24. Variação da constante c em função da quantidade de MgO.

Ao que parece, durante a incorporação do aditivo deve haver um equilíbrio entre a solubilização e a segregação superficial. Isto se torna mais verossímil se, de fato, o MgO possuir atividade tensoativa, ou seja, migrar para a superfície do ZrO_2 .

devido à redução da energia livre superficial. A presença de MgO na superfície do ZrO_2 será analisada posteriormente através de outras técnicas de caracterização.

Os valores da constante c encontram-se acima de 100 para composições até 20 % molar de MgO. Numa primeira análise poderia-se constatar a ocorrência de um fenômeno de adsorção preferencial das moléculas de N_2 e com relação ao Mg que modificou as características da superfície. Esta hipótese poderá ser confirmada, por exemplo, utilizando as técnicas de espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman).

As composições acima de 20 e abaixo de 60 % molar de MgO apresentam valores abaixo de 100. Este comportamento pode estar relacionado com a reestruturação da superfície. A relação entre a energia livre de superfície e a do volume do ZrO_2 é profundamente alterada pela quantidade de MgO. A reestruturação da superfície deve envolver também as contribuições das transformações de fases porque os diferentes polimorfos do ZrO_2 apresentam diferentes superfícies.

Para as composições acima de 60 % molar de MgO observa-se que a constante c volta a apresentar valores acima de 100. A afinidade do N_2 pela superfície parece estar relacionada ao MgO, tanto que o máximo valor obtido da constante c foi para a amostra de MgO puro. O crescimento da curva passa a ser aproximadamente linear porque as quantidades de MgO envolvidas são significativamente grandes. Deve-se ressaltar que os difratogramas das composições sintetizadas apresentam o ZrO_2 mesmo estando este em quantidades muito pequenas, como por exemplo, na amostra contendo 90 % molar de MgO. O fato é que a presença do MgO na superfície do ZrO_2 influencia as transformações de fases deste. Se for considerado que as partículas dos materiais sintetizados

apresentam morfologia próxima da esférica, os valores de área de superfície específica (S_{BET}) e de densidade aparente (ρ) podem ser relacionados com o seu tamanho (D_{BET}) através da relação:

$$D_{BET} = \frac{K}{\rho S_{BET}} \quad (14)$$

onde K representa o fator de forma associado às partículas. Para partículas isotrópicas, como as esféricas, ele equivale a 6. A Tabela 8 apresenta os valores de tamanho de partícula (D_{BET}) em função da quantidade de MgO segundo a Equação 14.

Tabela 8. Variação do tamanho de partícula (D_{BET}) em função da quantidade de MgO.

X_{MgO} (% molar)	D_{BET} (nm)
0	12,13
1	15,66
5	19,88
8,6	21,08
10	21,54
20	18,51
30	16,31
40	14,03

Deve ser ressaltado que os valores de densidade utilizados foram os de densidade aparente (medidos por picnometria) e não os de densidade teórica. Para cada

material sintetizado, a quantidade de MgO (X_{Mg}) é diferente, o que certamente influencia na densidade final.

Nota-se que os valores de tamanho médio calculados a partir da superfície específica das partículas apresentam um comportamento variável, alcançando um máximo de 8,6 a 10 % molar de MgO, valores correlacionados com a mudança de fase no ZrO_2 . A Figura 25 compara os tamanhos médios de partícula calculados a partir dos valores de superfície específica (D_{BET}) e por difração de raios X (D_{RX}), sendo esta considerada no plano 101.

Figura 25. Variação dos tamanhos médios de partículas em função da quantidade de aditivo: D_{BET} e D_{RX} .

A primeira característica notável é a diferença numérica entre os valores. Os tamanhos médios calculados a partir da superfície específica apresentam-se muito superiores aos calculados pela difração de raios X. Tal diferença pode estar relacionada a uma possível aglomeração dos materiais.

A segunda característica que chama a atenção é a diferença de comportamento em função da quantidade de aditivo. Os tamanhos calculados a partir da difração de raios X exibem uma diminuição contínua ao passo que os calculados a partir da superfície específica apresentam algumas variações.

O comportamento de D_{RX} não parece ser representativo da evolução microestrutural constatada anteriormente. Por outro lado, o comportamento de D_{BET} entra em concordância com todas as hipóteses apresentadas. Até quantidades de 8,6 a 10 % molar, o MgO está sendo solubilizado. Durante tal processo, a quantidade de MgO solubilizada promove a formação de defeitos puntiformes (vacâncias) para a compensação eletrostática da rede cristalina do ZrO_2 , os quais aumentam o coeficiente de difusão. Este, por sua vez, promove o crescimento do tamanho médio das partículas ou aglomeração dos cristalitos.

Se forem observados os difratogramas, a fase tetragonal começa a ser termodinamicamente estável a partir de 5 % molar de MgO, o que indica um tamanho aproximado de 20 nm. O último valor em que é observada a fase monoclinica é para uma quantidade de 1 % molar de MgO, correspondente a um tamanho de 15 nm. Através de medidas calorimétricas, foi determinado que a fase tetragonal possui menor energia de superfície do que a fase monoclinica [49, 52, 54 131]. A sua existência espontânea em temperatura ambiente está baseada no reduzido tamanho de cristalito, o qual produz uma superfície grande o suficiente para se contrapor à diferença de energia livre existente na rede cristalina (volume):

$$(G_t - G_m) + (S_t \gamma_t - S_m \gamma_m) < 0 \quad (15)$$

onde G é a energia livre da rede cristalina de cada fase polimórfica, S a área superficial e γ a energia livre superficial.

Durante a transformação $t \rightarrow m$, a diferença de energia livre superficial associada ao elevado valor de área superficial faz com que as energias livres molares das duas estruturas igualem-se a um determinado valor de tamanho de partícula. Garvie [48], com base nestas hipóteses, estimou que o tamanho crítico a partir do qual uma partícula tetragonal, não-tensionada, transforma-se em monoclinica está situado por volta de 5 nm. Este valor aumenta conforme microtensões surgem na rede cristalina do material ou são utilizados tratamentos térmicos para coalescer as partículas [132, 133]. Futuramente serão realizadas medidas precisas das microtensões na microestrutura dos materiais sintetizados de modo a avaliar com maior exatidão os correspondentes tamanhos de partícula.

4.2.3 – Análise da espectroscopia de infravermelho

A identificação química dos grupos funcionais constituintes das superfícies dos materiais sintetizados foi realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em modo de refletância difusa (DRIFT) nas condições citadas em capítulo anterior. No intuito de facilitar a compreensão dos espectros, os mesmos foram divididos em 3 regiões: (1) abrangendo de 4000 a 2400 cm^{-1} ; (2) de 2400 a 1000 cm^{-1} e (3), de 1000 a 400 cm^{-1} .

A Figura 26 apresenta o conjunto de espectros das amostras de ZrO_2 puro e contendo 1, 5 e 8,6 % em mol de MgO na região compreendida entre 4000 e 2400 cm^{-1} . As principais bandas nesta região referem-se ao estiramento de ligações do tipo O – H, conforme apresentado na Tabela 9.

Figura 26. Espectros DRIFT para os pós: (x) ZrO_2 puro, ($\ominus$) 1 % mol, ($\triangle$) 5 % mol e ($\square$) 8,6 % mol de MgO, na região de 4000 a 2400 cm^{-1} .

As vibrações a 3430 cm^{-1} correspondem ao estiramento O-H oriundo de duas contribuições: (1) moléculas de H_2O não-dissociadas e (2) espécies O-H (H_2O dissociada), ambas adsorvidas.

Tabela 9. Bandas da região espectral de 4000 a 2400 cm^{-1} para os pós de ZrO_2 puro e contendo 1, 5 e 8,6 % em mol de MgO.

ν (cm^{-1})	Tipo de vibração
3430	Estiramento O - H
3690	Estiramento O - H bidentado

Esta dupla contribuição faz com que a banda centrada na referida frequência seja ampla, como pode ser observado na Figura 26. A interação entre estas diferentes espécies é possível e ocorre através de pontes de hidrogênio. A maneira como as espécies O-H se ligam com a superfície dos materiais é particularmente interessante para a identificação da coordenação dos átomos superficiais [134]. As diferentes coordenações destes átomos na superfície conduzem a diferentes propriedades e estados energéticos, os quais afetam diretamente a estabilidade de uma forma cristalina, visto que a sua existência dependerá do equilíbrio energético entre superfície e o restante do volume do material. A literatura [88] relaciona os diferentes tipos de hidroxilas com as diferentes coordenações de átomos de Zr na superfície conforme a Figura 27.

Figura 27. Representação esquemática dos diferentes tipos de hidroxilas na superfície do ZrO_2 [88].

Com base em tal referência, portanto, a hidroxila identificada a 3430 cm^{-1} corresponde ao tipo III (tricoordenada) e a de 3690 cm^{-1} ao tipo II (bicoordenada). A correlação destas com os dados de difração de raios X mostra diferentes

coordenações dos átomos superficiais de Zr devido às diferentes fases presentes. No caso, as fases tetragonal e monoclinica.

Nesta região espectral, as pequenas quantidades de MgO empregadas promovem um pequeno alargamento das hidroxilas localizadas a 3430 cm^{-1} . Provavelmente tal comportamento se deva ao fato de que uma parte do MgO encontra-se solubilizada na rede cristalina do ZrO_2 e a outra parte na sua superfície.

Na Figura 28 apresentam-se os espectros para quantidades maiores de MgO: 10, 20, 30, 60 e 100 % molar de MgO.

Figura 28. Espectros DRIFT para os pós de ZrO_2 contendo (--) 10 %, (x) 20 %, (⊖) 30 %, (△) 60 % em mol de MgO e (⊞) MgO puro, na região de 4000 a 2400 cm^{-1} .

As principais bandas observadas para estas amostras na região espectral de 4000 a 2400 cm^{-1} indicam um padrão muito semelhante ao anteriormente observado,

com as hidroxilas a 3430 e 3690 cm^{-1} . Observa-se que a intensidade desta última acompanha a quantidade relativa de MgO e apresenta o seu máximo na amostra de MgO puro. O comportamento do espectro para a amostra contendo 60 % em mol de aditivo é idêntico ao do MgO puro mas, não é possível fazer uma maior distinção entre as amostras nesta região espectral. O único detalhe que realmente chama a atenção é a presença de uma vibração a 3764 cm^{-1} no MgO puro, que ainda não foi associada aos dados encontrados na literatura. Pode-se afirmar que, semelhantemente ao ZrO_2 , os átomos superficiais do MgO também podem se coordenar de diferentes maneiras com espécies do tipo O-H de modo a satisfazer as ligações insaturadas.

As amostras de ZrO_2 contendo 20 e 30 % em mol de MgO apresentaram baixas intensidades, quando comparadas às outras amostras. Acredita-se que a razão para tal comportamento seja algum fator relacionado ao alinhamento e calibração do equipamento, além da preparação da amostra.

Tabela 10. Bandas da região espectral de 2400 a 1000 cm^{-1} para os pós de ZrO_2 puro e contendo 1, 5 e 8,6 % em mol de MgO.

ν (cm^{-1})	Tipo de vibração
1645	Deformação do estiramento O - H
1565	Deformação do estiramento C - O
1538	Estiramento C - O
1390	Deformação do estiramento C - O
1106	Estiramento C - O

Na Figura 29 apresentam-se os espectros de ZrO_2 puro e contendo 1, 5 e 8,6 % em mol de MgO na região compreendida entre 2400 e 1000 cm^{-1} . Suas principais bandas encontram-se identificadas na Tabela 10.

Figura 29. Espectros DRIFT para os pós: (×) ZrO_2 puro, (⊖) 1 % mol, (△) 5 % mol e (⊞) 8,6 % mol de MgO , na região de 2400 a 1000 cm^{-1} .

A vibração identificada a 1645 cm^{-1} constitui a deformação (*bending*) do estiramento O-H observado a 3430 cm^{-1} . Já as vibrações observadas a 1538 e 1400 cm^{-1} são atribuídas pela literatura a grupos carbonato superficiais devido à adsorção de CO_2 [135]. Deve ser ressaltado que a adsorção de componentes atmosféricos é um fenômeno comum e não um problema de preparação de amostras. De fato, o ZrO_2 apresenta adicionalmente uma certa afinidade pela adsorção de espécies do tipo CO_x [88]. A vibração a 1106 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento da ligação C-O

com os átomos superficiais de Zr. O fato de encontrar o seu máximo de intensidade para a amostra contendo 5 % em mol de MgO chama a atenção porque é exatamente a partir deste valor que ocorre a alteração da microestrutura onde para composições inferiores a este valor encontram-se as fases monoclinica e tetragonal e, acima deste valor, apenas a fase tetragonal.

Figura 30. Espectros DRIFT para os pós de ZrO_2 contendo (--) 10 %, (*) 20 %, (⊖) 30 %, (△) 60 % em mol de MgO e (⊞) MgO puro, na região de 2400 a 1000 cm^{-1} .

A Figura 30 apresenta o conjunto de espectros para os pós de ZrO_2 contendo 10, 20, 30 e 60 % em mol de MgO e de MgO puro.

Os vários modos vibracionais referentes à ligação C-O nos átomos de Zr superficiais são gradualmente substituídos por modos vibracionais associados aos átomos de Mg. Em particular, a vibração originalmente observada a 1565 cm^{-1} é deslocada para 1510 cm^{-1} em função da quantidade de MgO, acompanhando as modificações das vibrações O-H observadas para frequências mais elevadas.

Figura 31. Espectros DRIFT para os pós: (x) ZrO_2 puro, (o) 1 % mol, (Δ) 5 % mol e ($\square$) 8,6 % mol de MgO, na região de 1000 a 400 cm^{-1} .

A região espectral abaixo de 1000 cm^{-1} é caracterizada principalmente pelas vibrações metal-oxigênio e são fundamentais na análise de óxidos. Particularmente no caso do ZrO_2 , considera-se como fundamental o intervalo compreendido entre 900 a 200 cm^{-1} [135]. Infelizmente o equipamento possui a limitação de realizar a análise até 400 cm^{-1} . Na figura 31 é exibido o conjunto de espectros nessa região para as amostras de ZrO_2 puro e contendo 1, 5 e 8,6 % em mol de MgO.

Vários são os modos vibracionais nesta região, os quais estão associados com as diferentes simetrias cristalinas exibidas pelo ZrO_2 [135]. A Tabela 11 apresenta as principais vibrações para as amostras analisadas.

Tabela 11. Principais vibrações da região espectral de 1000 a 400 cm^{-1} para os pós de ZrO_2 puro e contendo 1, 5 e 8,6 % em mol de MgO [135].

ν (cm^{-1})	Simetria da vibração
836	Monoclínica
746	Monoclínica
620	Monoclínica e tetragonal
580	Monoclínica c/ presença de microtensões
476	Tetragonal
436	Tetragonal
404	Monoclínica e tetragonal

O espectro da amostra de ZrO_2 puro exhibe contribuições vibracionais das fases monoclínica e tetragonal, o que está em concordância com a hipótese feita quando da discussão dos dados de DRX. Duas alterações significativas ocorrem com a inclusão de MgO : (1) algumas vibrações são suprimidas enquanto outras são deslocadas e (2) variações nas suas intensidades são observadas.

Ambos os efeitos são causados pela substituição gradativa dos íons Zr^{4+} pelos íons Mg . De fato, a simples inclusão de 1 % em mol de MgO é responsável pela diminuição da intensidade e pelo deslocamento da vibração originalmente posicionada a 836 cm^{-1} [135]. O deslocamento desta vibração para 793 cm^{-1} está associado à transformação de uma microestrutura bifásica (monoclínica + tetragonal) para uma microestrutura monofásica (tetragonal). Nota-se que justamente a maioria das vibrações associadas à fase monoclínica são suprimidas em função da incorporação de uma fração de Mg na rede cristalina do ZrO_2 .

Na Figura 32 é apresentado o conjunto de espectros para os pós de ZrO_2 contendo 10, 20, 30 e 60 % em mol de MgO , além do MgO puro, na região espectral compreendida entre 1000 e 400 cm^{-1} . Para as quantidades cada vez maiores de MgO , os modos vibracionais resultam de uma combinação dos íons presentes na superfície das partículas de ZrO_2 e das partículas de MgO nucleadas fora do seu hábito cristalino. Um detalhe a ser ressaltado é que o MgO possui uma forte interação com moléculas de H_2O [63], fato que é evidenciado pelo extenso “ruído” que acompanha o espectro da amostra pura. Mesmo nas condições de pressão e temperatura estabelecidas experimentalmente não foi possível remover totalmente a contribuição das moléculas de H_2O .

Figura 32. Espectros DRIFT para os pós de ZrO_2 contendo (--) 10 %, (×) 20 %, (⊖) 30 %, (△) 60 % em mol de MgO e (⊞) MgO puro, na região de 1000 a 400 cm^{-1} .

Considera-se que as diferenças fundamentais entre os espectros dos diferentes polímeros resultam das diferenças nos espaçamentos cátion-ânion e coordenação das espécies na superfície. A coordenação atômica assume um fator decisivo na estabilidade de um polímero devido ao equilíbrio energético da superfície com relação à rede cristalina do material.

4.2.4 – Análise da espectroscopia Raman

Os espectros Raman do ZrO_2 e do MgO puro e algumas composições com MgO , obtidos em microscópio Raman são apresentados na Figura 33.

Figura 33. Evolução dos espectros Raman das composições $\text{ZrO}_{2(1-x)}\text{-MgO}_{(x)}$ em função da concentração de MgO .

Com relação a identificação dos polimorfos do ZrO_2 verifica-se que os dados obtidos estão em concordância com a literatura [136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147]. Observam-se as linhas espectrais características da estrutura monoclinica através do seu duplete a 179 e 191 cm^{-1} e as da forma tetragonal pelas suas bandas localizadas a 147 e 269 cm^{-1} . Logo, a amostra de ZrO_2 puro constitui-se num material bifásico.

Deve ser enfatizado que a literatura relata, principalmente, investigações de soluções sólidas de ZrO_2 com terras raras ou modificações estruturais induzidas por efeitos de temperatura e pressão sobre partículas de diferentes tamanhos.

A Figura 34 descreve a evolução espectral das amostras de ZrO_2 em função da quantidade de MgO .

Figura 34. Espectros Raman de algumas composições $\text{ZrO}_2(1-x)\text{-MgO}(x)$ em função da concentração de MgO .

Na amostra contendo 5 % molar de MgO, a intensidade das linhas características da estrutura monoclinica é muito baixa. Isto significa que a simetria monoclinica é desestabilizada preferencialmente pelo MgO.

Na medida em que a forma espectral se aproxima da exibida por uma solução sólida do tipo tetragonal (de acordo com as bandas apresentadas) pode-se inferir que tais dados apresentam concordância com a descrição esquemática da transição de fase de aglomerados de ZrO_2 proposta nas referências [145-147]: a estrutura monoclinica se apresenta como uma camada mais ou menos espessa ao redor de espécies com geometria quadrangular. Este estado ainda é caracterizado pela presença das duas fases, tetragonal e monoclinica.

Quando a quantidade de MgO é aumentada para 8,6 % molar torna-se difícil de identificar as linhas características da estrutura monoclinica. A forma espectral é característica da simetria tetragonal. A supressão da estrutura monoclinica (ausência das linhas características) pode explicar os resultados obtidos com outras técnicas neste sistema.

Na amostra contendo 20 % molar de MgO a forma do espectro inicia uma alteração para aquela que representa a estrutura cúbica. Foram observadas bandas largas de baixa intensidade em 150, 273, 467 e 486 cm^{-1} , todas atribuídas à estrutura tetragonal. Logo, esta composição é constituída pelas fases tetragonal e cúbica.

A forma espectral da amostra contendo 30 % molar de MgO é muito semelhante a anterior; as bandas representativas da simetria tetragonal tornam-se cada vez menos intensas, indicando o início de uma nova transformação de fase.

Quando a concentração de MgO alcança o valor de 40 % molar não se observam mais as bandas características da fase tetragonal. Por outro lado, as

vibrações características do MgO, as quais devem ser encontradas a 1150 cm^{-1} , também não foram observadas. Com base em tais considerações conclui-se que o ZrO_2 apresenta estrutura cúbica sendo observada uma banda a 610 cm^{-1} , o que está de acordo com dados da literatura [136, 137].

Além disso, tendo em vista a baixa solubilidade do MgO no ZrO_2 [7, 9 e 33], é plausível supor a sua presença fora da rede cristalina do material e influenciando a transição de fase. Como não existem outros sinais que denotem uma segunda fase, supõe-se que o MgO localiza-se na superfície do ZrO_2 . Tal hipótese será confirmada posteriormente com os dados de XPS.

A ausência da estrutura tetragonal pode explicar a descontinuidade observada de alguns parâmetros obtidos por outras técnicas tais como a de área de superfície específica. Estas observações sugerem que a forma cúbica do ZrO_2 é estabilizada por uma camada superficial de MgO, tomando-se como base a hipótese de que para tal quantidade deste último não hajam sinais de formação de uma segunda fase.

Os resultados de espectroscopia Raman indicam, portanto, que a amostra de zircônia pura é constituída na maior parte pela fase tetragonal, mas com a presença de uma pequena parcela de fase monoclinica. A introdução de MgO leva a estabilização da fase tetragonal até o limite de 20%. A partir desta concentração o sistema passa a ter simetria cúbica.

4.2.5 – Análise da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada para caracterizar a superfície das composições $\text{ZrO}_{2(1-x)}\text{-MgO}_{(x)}$. Verifica-se que diferentes contribuições compõem o sinal detectado. A Figura 35 apresenta a relação entre os sinais dos átomos de Mg e de Zr para a excitação com fotoelétrons por raios X. Os índices “1” e “2” são utilizados para identificar as emissões dos níveis 1s e 2s, respectivamente, sendo a emissão 1s o sinal mais superficial e a emissão 2s o sinal mais profundo. A diferença de profundidade de análise está relacionada ao livre caminho médio da emissão de cada nível.

Figura 35. Variação da razão de sinais Mg/Zr em função da concentração de MgO.

No caso do nível 2s do Mg a profundidade de análise calculada é superior ao maior tamanho de partícula encontrada em todas as composições. Desta forma, a análise é feita em toda a partícula. Na tentativa de normalizar os sinais foi empregada a razão do sinal 2s pela soma dos sinais 2s do Mg e 3d do Zr que é apresentado na Figura 35.

O resultado obtido para o sinal 2s é uma reta representando que todo o Mg introduzido na amostra pode ser identificado. No caso do sinal 1s, como o livre caminho médio é muito menor, a profundidade de análise passa a ser muito menor que o tamanho das partículas e o sinal analisado passa a ser das camadas mais superficiais do material. O resultado mostra que existe uma forte segregação do Mg em todas as amostras analisadas e que o fenômeno é mais intenso para as concentrações menores. Como toda formação de excesso em uma superfície leva a uma diminuição da sua energia, acredita-se que estas mudanças sejam responsáveis pelo controle das transformações de fase neste sistema. Com o início da adição de Mg, a forte segregação na superfície faz com que a energia do sistema seja favorável para a formação da fase tetragonal. O fenômeno continua o mesmo até que ocorra a estabilização da fase cúbica. Foi mostrado anteriormente que a formação de excesso de superfície leva a estabilização do tamanho de partícula [58, 65, 66, 93] e que também tem influência na transição de fase [62]. Este fenômeno é comprovado pela redução do tamanho de cristalito para todas as concentrações de MgO (Figura 25).

A variação de tamanho de partículas calculada a partir das análises de área de superfície específica, em que se observa uma redução do tamanho médio até concentrações de 10 % MgO e depois uma diminuição contínua até o aparecimento da segunda fase, pode ser explicada em função do estado de aglomeração dos

materiais na fase tetragonal. Ao que tudo indica, a zircônia contendo MgO e estabilizada na fase tetragonal apresenta um início de formação de pescoço entre as partículas devido à sinterização. Parte da superfície partícula/gás é então transformada em contorno de grão e não pode ser medida através da adsorção de gases. Com a mudança de fase para cúbica para concentrações superiores a 10% em mol de MgO a formação de pescoço durante a cristalização das partículas é fortemente diminuída e, a partir daí, somente o mecanismo de estabilização de tamanho de partículas por efeito da segregação se manifesta.

Figura 36. Variação das áreas de superfície (S_{BET}) e de contorno de grão (S_{CG}) no sistema $ZrO_{2(1-X)}-MgO_{(X)}$ em função da quantidade de MgO.

O fenômeno de agregação das partículas pode ser visualizado calculando-se a área de superfície total a partir do tamanho de cristalito e subtraindo desses valores a S_{BET} . Desta forma é possível estimar a área específica do contorno de grão (S_{CG}). Representando as duas áreas em função da concentração de MgO (Figura 36) é possível verificar que até a concentração de 10 % a S_{BET} diminui fortemente enquanto a S_{CG} aumenta. Este fenômeno representa a aglomeração do sistema através da formação de contornos de grão. A partir de 20 % as duas áreas aumentam proporcionalmente e o estado de aglomeração diminui devido à transformação de fase da zircônia de tetragonal para cúbica. Este fato deve indicar que a fase tetragonal é mais facilmente sinterizada que a fase cúbica nas condições de preparação deste trabalho.

4.2.6 – Análise da amplitude sônica eletrocinética

Uma outra maneira de caracterizar a físico-química da superfície de um material é avaliar o seu comportamento eletrocinético por meio da sua dispersão em solventes adequados. Pós cerâmicos tipicamente apresentam pouca solubilidade em H_2O mas os grupos superficiais permanecem em equilíbrio com o solvente promovendo a formação da dupla camada elétrica [114], a qual atua como uma barreira energética contra o fenômeno de aglomeração.

Como citado anteriormente, os pós sintetizados foram dispersos em H_2O deionizada. A partir dos seus valores de pH originais foram realizadas titulações potenciométricas no intuito de avaliar o ponto isoelétrico dos materiais, ou seja, o

valor de pH no qual a carga elétrica na superfície das partículas é nula mediante a adsorção específica de íons. No caso de óxidos, os íons determinantes de potencial são H^+ e OH^- . A Figura 37 exibe a caracterização eletrocinética do ZrO_2 puro sintetizado pelo método Pechini.

Figura 37. Comportamento eletrocinético (mobilidade vs. pH) para o ZrO_2 sintetizado pelo método Pechini.

A caracterização eletrocinética envolveu a medida da mobilidade eletroforética dinâmica (μ_D) em função da variação de pH através das substâncias tituladas (HNO_3 e KOH). O ZrO_2 em H_2O deionizada apresentou um $pH = 4,9$. Realizando a titulação com o KOH verificou-se o ponto isoelétrico do material para

pH = 5,9. Este valor pode ser considerado um pouco básico, com relação aos dados da literatura [148], mas tal comportamento resulta da dessorção de hidroxilas ligadas à superfície do material. Na Figura 38 é exibido o comportamento eletrocinético para pós de ZrO_2 contendo MgO.

Figura 38. Comportamento eletrocinético (mobilidade vs. pH) para pós de (●) ZrO_2 puro e contendo (△) 5, (□), 20 e (×) 60 % molar de MgO.

Foram avaliadas amostras contendo 5, 20 e 60 % molar de MgO e comparadas com o comportamento eletrocinético do ZrO_2 puro sintetizado pelo método Pechini. Verifica-se que não apenas em função da quantidade empregada de MgO, mas também em função do fenômeno de segregação há o deslocamento do ponto isoelétrico rumo a valores de pH mais básicos, próximos ao do MgO puro

que ocorre em torno de pH 12 [148]. Os correspondentes pontos isoelétricos das amostras utilizadas são identificados na Tabela 12.

Tabela 12. Pontos isoelétricos determinados para as amostras de pós de ZrO_2 puro e contendo 5, 20 e 60 % molar de MgO .

X_{Mg} (% molar)	$\text{pH}_{\text{inicial}}$	$\text{pH}_{\text{isoelétrico}}$
0	4,9	5,9
5	8,0	6,3
20	10,2	10,4
60	10,4	ND ^{**}

^{**}ND = Não foi determinado por fatores experimentais.

Deve ser ressaltado que a determinação do ponto isoelétrico envolve a adsorção de cargas na superfície do material, logo, representa uma caracterização do estado físico-químico da superfície. A presença de MgO na superfície do ZrO_2 é confirmada pelo deslocamento dos valores de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ e $\text{pH}_{\text{isoelétrico}}$ com relação aos valores do ZrO_2 puro. Tal comportamento entra em concordância com os dados de DRX e FTIR.

A amostra de ZrO_2 contendo 60 % em mol de MgO chama a atenção por não apresentar um ponto isoelétrico. Se de fato a microestrutura para este material for semelhante à que foi esquematizada na Figura 21, a curva de comportamento eletrocinético possui contribuições do MgO segregado na superfície do ZrO_2 e do MgO livre (nucleado fora da rede cristalina do ZrO_2). A correspondente diminuição da sua mobilidade eletroforética para valores de pH inferiores a 10 estaria relacionada com a dissolução de uma fração de MgO . Tal comportamento constitui-se numa situação em que o aumento de condutividade da suspensão gerado pela

dissolução afeta a estabilidade da dupla camada elétrica no sentido de diminuir o seu potencial, o qual é constatado pela diminuição da mobilidade das partículas dispersas.

Na Figura 39 é exibido o comportamento da condutividade da suspensão do material em função do pH. Verifica-se que ele entra em concordância com a hipótese anteriormente apresentada. Os máximos de condutividade ocorrem para valores de pH próximos de 8 e 14 onde atua a dissolução por HNO_3 e KOH , respectivamente.

Figura 39. Variação da condutividade em função do pH para a amostra de ZrO_2 contendo 60 % molar de MgO .

A taxa de dissolução do material está relacionada com o excesso de superfície, o qual é crescente até a máxima quantidade de MgO suportada pelo ZrO_2 , ou seja, 40 % em mol de MgO . A quantidade de substância titulada (HNO_3 ou KOH) e o tempo de equilíbrio com a suspensão do material também são fatores a serem considerados nesse processo.

5. CONCLUSÕES

Os materiais à base de ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini e calcinados em duas etapas apresentaram controle das fases cristalinas dependente da concentração do aditivo MgO .

Foi verificada que para quantidades de 5 % em mol a microestrutura tem a sua relação de fases presentes alterada. O MgO cristalino, na forma de periclásio, não foi observado nos difratogramas para concentrações inferiores a 40 % em mol, o que indica que uma fração dos íons Mg^{2+} estão presentes em parte em solução sólida no ZrO_2 e o restante segregado na sua superfície, visto que o limite de solubilidade do MgO no ZrO_2 nas temperaturas utilizadas é muito baixo. Através da análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) comprovou-se tal hipótese através da presença simultânea de cátions Mg^{2+} tanto no interior da rede cristalina quanto na superfície das partículas de ZrO_2 . Como consequência, os valores de área de superfície específica são diretamente influenciados pela presença do MgO . O comportamento observado é explicado como consequência da posição que o íon Mg^{2+} ocupa na estrutura do ZrO_2 quando da sua síntese e resulta de um balanço energético entre a superfície e a rede cristalina do material.

Estima-se que as variações de área de superfície específica conduzam a variações de energia de superfície. Logo, o desenvolvimento de um excesso de superfície deve ocorrer como um processo de diminuição de energia livre com a consequente estabilização de um polimorfo (fase).

Deste modo, a estabilidade dos polimorfos do ZrO_2 deve apresentar uma dependência direta em relação à energia de superfície, visto que é a variável mais

afetada pela presença do MgO. Numa dada temperatura, portanto, deve haver um equilíbrio entre tais contribuições energéticas. No entanto, quando da adição do MgO, o valor da energia de superfície é alterado favorecendo a formação de um dos polimorfos:

$$\gamma_M \Delta A_M = \gamma_T \Delta A_T = \gamma_C \Delta A_C \quad (16)$$

onde γ representa a energia de superfície do polimorfo (M – monoclinica, T – tetragonal e C – cúbica) e ΔA a sua área de superfície.

A partir das caracterizações no precursor polimérico e nos pós resultantes dos tratamentos térmicos constatou-se diferença de comportamento em função da quantidade de MgO. A presença deste na superfície foi acompanhada por técnicas específicas como a espectroscopia vibracional no infravermelho, Raman e XPS, além de amplitude sônica eletrocinética. As diferenças existentes entre os espectros dos diferentes polimorfos resultam das diferenças nos espaçamentos cátion-ânion e coordenação das espécies na superfície promovidos pela presença dos íons Mg^{2+} . A coordenação atômica assume um fator decisivo na estabilidade de um polimorfo devido ao equilíbrio energético da superfície com relação à rede cristalina do material.

A segregação dos íons Mg^{2+} , além de promover uma diminuição na energia livre da superfície, altera a físico-química dos materiais permitindo novas aplicações tecnológicas.

REFERÊNCIAS*

-
- [1] RUFF, O.; EBERT, F. Refractory ceramics: I, The forms of zirconium dioxide. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, vol. 180, nº 1, p. 19-41, 1929.
- [2] Disponível em:
<<http://encyclopedia.thefreedictionary.com/Cubic%20zirconium%20oxide>> Acesso em: 30 de setembro de 2004.
- [3] WAGNER, C. Mechanism of electric conduction in Nerst glower. **Naturwissenschaften**, vol. 31, p. 265-268, 1943.
- [4] HUND, F. Fluorite phases in the system $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$: its defect structure and electrical conductivity. **Z. Phys. Chem.**, vol. 199, nº 1-3, p. 142-151, 1952.
- [5] KIUUKOLA, K.; WAGNER, C. Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes. **J. Electrochem. Soc.**, vol. 104, nº 6, p. 379-387, 1957.
- [6] KINGERY, W. D.; PAPIS, J.; DOTY, M. E.; HILL, D. C. Oxygen ion mobility in cubic $\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$. **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 42, nº 8, p. 393-398, 1959.
- [7] SUBBARAO, E. C. **Advances in ceramics Vol. 3 – Science and technology of zirconia: zirconia – An overview** (Edited by A. H. Huer & L. W. Hobbs). Ohio (USA): The American Ceramic Society Inc., 1981. p. 1-24.
- [8] SOMIYA, S. **Advanced technical ceramics**. San Diego: Academic Press Inc., 1989. p. 27-64.

* De acordo com:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro. 2002.

[9] STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics – An introduction to zirconia**. Publicação n.º 113. 2.ª Edição. Leeds: Magnesium Elektron Ltd., 1986. p.8-22.

[10] Stanford materials company technical support team. Applications and preparations of zirconia and stabilized zirconia powders. Stanford materials Co. California (USA), 1999. p.1-6.

[11] Disponível em: <http://www.tulsoft.com/cubic_zirconia_photo.html> Acesso em: 30 de setembro de 2004.

[12] VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo (SP): Editora Edgard Blücher Ltda, 1973. p.117-122.

[13] Disponível em: <http://2spi.com/catalog/tools/zirconia_mortar_pestles.html> Acesso em: 30 de setembro de 2004.

[14] Disponível em: <http://www.sandmate.com/sandmate_gcziircgreen1_f.html> Acesso em: 30 de setembro de 2004.

[15] BRUCE, P. G. **Solid state electrochemistry** (Edited by P. G. Bruce). London: Cambridge University Press, 1995. p.1-41.

[16] DELL, R. M.; HOOPER, A. **Solid electrolytes: general principles, characterization, materials and applications** (Edited by P. Hagemmüller). New York: Academic Press Inc., 1978. p.1-80.

[17] LOGOTHETIS, E. M. **Advances in Ceramics – Volume III – Science and Technology of Zirconia**. Ohio: The American Ceramic Society Inc., 1981. p.388-405.

[18] Disponível em: <http://www.oxybaby.co.uk/sensors_explained.html> Acesso em: 30 de setembro de 2004.

[19] Disponível em: <<http://fuelcells.si.edu/so/sofcmain.htm#history>> Acesso em: 30 de setembro de 2004.

[20] HAMLING, B. H.; LATTIMER, R. E. Zirconia fibres and composites in severe environments. Private communication. Zircar Products Inc., P. O. Box 458, Florida, NY 10921.

[21] BRATTON, R. J.; LAU, S. K. **Zirconia thermal barrier coatings - Advances in Ceramics – Volume III – Science and Technology of Zirconia**. Ohio: The American Ceramic Society Inc., 1981. p.226.

[22] Disponível em: <<http://www.almath.co.uk>> Acesso em: 30 de setembro de 2004.

[23] GARVIE, R. C.; URBANI, C.; KENNEDY, D. R.; MCNEUER, J. C. Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics. **J. Mater. Sci.**, vol. 19, p. 3224-3228, 1984.

[24] SHEN, Z. J.; ADOLFSSON, E.; NYGREN, M.; GAO, L.; KAWAOKA, H.; NIIHARA, K. Dense hydroxyapatite-zirconia ceramic composites with high strength for biological applications. **Adv. Mat.**, vol. 13, nº 3; p. 214-216, 2001.

[25] KIM, H. W.; KONG, Y. M.; KOH, Y. H.; KIM, H. E.; KIM, H. M.; KO, J. S. Pressureless sintering, mechanical and biological properties of fluor-hydroxyapatite composites with zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 86, nº 12, p. 2019-2026, 2003.

[26] Disponível em: <<http://www.andent.com>> Acesso em: 23 de maio de 2005.

[27] Disponível em: <<http://www.mel.go.jp>> Acesso em: 23 de maio de 2005.

[28] GARVIE, R. C. **Zirconium dioxide and some of its binary systems**. San Diego: Academic Press Inc., 1970. p.117-120.

-
- [29] KISI, E. H.; HOWARD, C. J. **Zirconia engineering ceramics: old changes – new ideas**. Switzerland: TransTech Inc., 1998. p.1-36.
- [30] KELLY, P. M.; ROSE, L. R. F. The martensitic transformation in ceramics – its role in transformation toughening. **Prog. Mat. Sci.**, vol. 47, p. 463-557, 2002.
- [31] HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 83, nº 3, p. 461-487, 2000.
- [32] GARVIE, R. C.; HANNINK, R. J. R.; PASCOE, R. T. Ceramic steel?. **Nature**, 258; p.703-704; 1975.
- [33] 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.
- [34] QUEIROZ, C. A. S.; ÁVILA, D. M.; ABRÃO, A.; MUCCILO, E. N. S. Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza. **Cerâmica**, 47, p.301, 2001.
- [35] PYDA, W.; HABERKO, K.; ZUREK, Z. Zirconia stabilized with a mixture of rare earth oxides. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 10, p.453-459, 1992.
- [36] NASAR, R. S.; **Estabilização da fase ZrO_2 .MgO e sinterização do pó dopado com TiO_2 , CuO e ZnO**. 1994. 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 1994.
- [37] 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. p.18-25.
- [38] PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus Editora Ltda. 1997. p.20-45.

-
- [39] ROTH, R.S. Pyrochlore-type compounds containing double oxides of trivalent and tetravalent ions. **J. Res. Natl. Bur. Stand.**, 56 (1), 17-25, RP 2643, 1956.
- [40] COUGHANOUR, L. W.; ROTH, R. S.; MARZULLO, S.; SENNETT, F. E. Solid-state reactions and dielectric properties in the system magnesia-zirconia-titania and lime-zirconia-titania. **J. Res. Natl. Bur. Stand.**, 54 (4), 191-99, RP 2580, 1955.
- [41] COUGHANOUR, L. W.; ROTH, R. S.; DE PROSSE, V. A. Phase equilibrium reactions and dielectric properties in the systems lime-titania and zirconia-titania. **J. Res. Natl. Bur. Stand.**, 52 (1), 37-42, RP 2470, 1954.
- [42] DIETZEL, A.; TOBER, H. Zirconium dioxide and binary system with zirconia as component. **Ceram. Abstr.**, january, p23a, 1954.
- [43] SHI, J. L.; LIN, Z. X.; YEN, T. S. Effect of dopants on the crystallite growth of superfine zirconia powder. **The Institute of Scientific and Technical Information of China**, Technical Report PB95-247789, p. 1-6, 1994.
- [44] JAGADISH, C. R.; RANJAN, K. P.; PRAMANIK, P. Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powder of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ). **J. Eur. Ceram. Soc.**, 20, p.1289-1295, 2000.
- [45] SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3.^a Edição. Portugal: McGraw-Hill de Portugal Ltda. 1998. 892 p.
- [46] STUBICAN, V. S.; HELLMAN, H. J. **Advances in Ceramics – Volume III – Science and Technology of Zirconia**. Ohio: The American Ceramic Society Inc. 1981. p.25-36.
- [47] DUWEZ, P.; ODELL, F.; BROWN JUNIOR, F. H. Stabilization of zirconia with calcia and magnesia. **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 35, nº 5, p. 107-113, 1952.

-
- [48] GARVIE, R. C.; GOSS, M. F. Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals. **J. Mater. Sci.**, 21, p.1253-1257, 1986.
- [49] HOLMES, H. F.; FULLER JUNIOR., E. L.; GAMMAGE, R. B. Heats of immersion in the zirconium oxide-water system. **J. Phys. Chem.**, 76, 10, p.1497-1502, 1972.
- [50] CHIOU, Y. H.; LIN, S. T. Influences of powder preparation routes on the sintering behaviour of doped ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 . **Ceramics International**, 23, 2, p.171-177, 1997.
- [51] BENAÏSSA, M.; SANTIESTEBAN, J. G.; DIAZ, G.; YACAMÁN, M. J. On the atomic structure of Fe/Mn promoted sulfated zirconia. **Surf. Sci. Lett.**, 364, p.L591-594, 1996.
- [52] PITCHER, M. W.; USHAKOV, S. V.; NAVROTSKY, A.; WOODFIELD, B. F.; LI, G.; BOERIO-GOATES, J.; TISSUE, T. M. Energy crossovers in nanocrystalline zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.**, 88, 1, p.160-167, 2005.
- [53] NAVROTSKY, A. Progress and new directions in high temperature calorimetry. **Phys. Chem. Min.**, 24, p. 222-241, 1997.
- [54] NAVROTSKY, A. Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism. **Geochem. Trans.**, 4, 6, p.34-37, 2003.
- [55] KINGERY, W. D. **Advances in Ceramics – Vol.1: Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics**. Ohio: The American Ceramic Society Inc., 1981. p.1-22.
- [56] WOLF, D. **Materials interfaces: atomic-level structure and properties**. London: Chapman & Hall Inc., 1992. p. 1-7.

-
- [57] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science**. New York: Plenum Press. 1996. p.1-9.
- [58] GOUVÊA, D. **Influência da segregação/solubilização de íons durante a síntese e a sinterização de pós cerâmicos**. 2003. 173 f. Livre Docência – Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2003.
- [59] TULLER, H. L.; BAEK, K-K. **Ceramic Transactions Vol. 41 – Grain Boundaries and Interfacial Phenomena in Electronic Ceramics**. Ohio: The American Ceramic Society Inc., 1994. p.19-34.
- [60] HONDROS, E. D. Interfacial engineering – a perspective. **Mater. Sci. Eng.**, A166, p.1-10, 1993.
- [61] HAN, J. H.; KIM, D. Y. Interactions and chemistry of defects at grain boundaries of ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, 84, 3, p.539-550, 2001.
- [62] CASTRO, R. H. R.; USHAKOV, S. V.; GENGEMBRE, L.; GOUVÊA, D., NAVROTSKY, A. Surface energy and thermodynamic stability of gamma-alumina: Effect of dopants and water. **Chem. Mater.**, 18, 7, p.1867-1872, 2006.
- [63] J. Nowotny; **The Science of Ceramic Interfaces: Interface Defect Chemistry and Its Impact on Properties of Oxide Ceramic Materials**. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Inc., 1991. p.79-204.
- [64] STONEHAM, A. M.; TASKER, P. W. **Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials: The Theory of Ceramic Surfaces (Edited by J. Nowotny & L. C. Dufour)**. New York: Elsevier Science Publishing Inc., 1988. p.1-20.
- [65] GOUVÊA, D.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; SMITH, A.; BONNET, J. P. Chemical synthesis of homogeneous SnO₂ powders doped with manganese. **Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.**, 30, p.915-927, 1993.

-
- [66] GOUVÊA, D.; VARELA, J. A.; SMITH, A.; BONNET, J. P. Morphological characteristics of SnO₂ based powders containing manganese. **Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.**, 33, p.343-354, 1996.
- [67] GIBBS, J. W. **The Scientific papers of J. Willard Gibbs – Volume 1**. New York: Dover Inc., 1961. 260 p.
- [68] KINGERY, W. D. Plausible Concepts Necessary and Sufficient for Interpretation of Ceramic Grain-Boundary Phenomena: Part I – Grain Boundary Characteristics, Structure and Electrostatic Potential. **J. Am. Ceram. Soc.**, 57, 1, p.1-8, 1974.
- [69] KINGERY, W. D. Plausible concepts necessary and sufficient for interpretation of ceramic grain-boundary phenomena: Part II – solute segregation, grain-boundary diffusion and general discussion. **J. Am. Ceram. Soc.**, 57, 2, p.74-83, 1974.
- [70] WYNBLAT, P.; McCUNE, R. C. **Materials science research vol.14: chemical aspects of equilibrium segregation to ceramic interfaces – surfaces and interfaces in ceramic and ceramic metal systems (Edited by J. Pask & A. Evans)**. London: Plenum Press Inc., 1981. p.83-95.
- [71] SAMORJAI, G. A. The evolution of surface chemistry – a personal view of building the future on past and present accomplishments. **J. Phys. Chem. B**, 106, p. 9201-9213, 2002.
- [72] CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics – principles for ceramic science and engineering**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1997. p.351-368.
- [73] MEIGNEN, V.; CARIO, L.; LAFOND, A.; MOËLO, Y.; GUILLOT-DEUDON, C.; MEERSCHAUT, A.; Crystal structures of two new oxysulfides La₅Ti₂MS₅O₇ (M = Cu, Ag): evidence of anion segregation. **J. Sol. Stat. Chem.**, 177, p. 2810-2817, 2004.

-
- [74] ALDÉN, M.; SKRIVER, H. L.; JOHANSSON, B. Ab initio surface core-level shifts and surface segregation energies. **Phys. Rev. Lett.**, 71, 15, p. 2449-2452, 1993.
- [75] KROPMAN, B. L.; BLANK, D. H. A.; ROGALLA, H. Binary mixtures of self-assembled monolayers on SrTiO₃: Experimental evidence for phase segregation. **Langmuir**, 16, p. 1469-1472, 2000.
- [76] BERNASIK, A.; KOWALSKI, K.; SADOWSKI, A. Surface segregation in yttria-stabilized zirconia by means of angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy. **J. Phys. Chem. Sol.**, 63, p. 233-239, 2002.
- [77] WYNBLATT, P.; ROHRER, G. S.; PAPILLON, F. Grain boundary segregation in oxide ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 23, p. 2841-2848; 2003.
- [78] FABRIS, S.; ELSÄSSER, C. First-principles analysis of cation segregation at grain boundaries in α -Al₂O₃. **Acta Materialia**, 51, p. 71-86; 2003.
- [79] WILKES, M. F.; HAYDEN, P.; BHATTACHARYA, A. K. Surface segregation on lanthanum and cerium ions in ceria/lanthana solid solutions: comparison between experimental results and a statistical-mechanical model. **Appl. Surf. Sci.**, 206, p. 12-19, 2003.
- [80] VAN DER GUCHT, J.; BESSELING, N. A. M.; FLEER, G. J. Surface segregation in polydisperse polymer melts, **Macromolecules**, 35, p. 6732-6738, 2002.
- [81] TSUBANIKO, H.; NOGAMI, A.; YAMAMOTO, Y.; YAMAMOTO, A.; TERASAWA, M.; MITAMURA, T.; KINOMURA, A.; HORINO, Y. Surface segregation phenomena of solute elements in Al-Pb and Al-Fe dilute binary alloys. **Appl. Surf. Sci.**, 238, p. 464-468, 2004.
- [82] FOILES, S. M. Calculation of the surface segregation of Ni-Cu alloys with the use of the embedded-atom method. **Phys. Rev. B**, 32, 12, p. 7685-7693, 1985.

-
- [83] MURAKI, K.; FUKATSU, S.; SHIRAKI, Y.; ITO, R. Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells. **Appl. Phys. Lett.**, 61, 5, p. 557-559, 1992.
- [84] SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1975. p. 42-60.
- [85] ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **J. Mater. Chem.**, 8, p. 2073-2076, 1998.
- [86] McHALE, J. M.; AUROUX, A.; PERROTA, A. J.; NAVROTSKY, A. Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. **Science**, 277, p.788-791, 1997.
- [87] LI, M.; FENG, Z.; XIONG, G.; YING, P.; XIN, Q.; LI, C. Phase transformation in the surface region of zirconia detected by UV Raman spectroscopy. **J. Phys. Chem. B**, 105, p.8107-8111, 2001.
- [88] 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.
- [89] RIGNEY, M. P.; FUNKENBUSCH, E. F.; CARR, P. W. Physical and chemical characterization of microporous zirconia. **J. Chromatogr. A**, 499, p.291, 1990.
- [90] TANABE, K. Surface and catalytic properties of ZrO₂. **Mater. Chem. Phys.**, 13, p.347, 1985.
- [91] GOUVÊA, D. **Efeito da segregação do manganês na morfologia dos pós e na sinterização do SnO₂**. 1995. 129 f. Tese. Doutorado em Química - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 1995.

-
- [92] CASTRO, R. H. R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. 2005. 92 f. Tese. (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [93] PEREIRA, G. J. Surface segregation of additives on SnO₂ based powders and their relationship with macroscopic properties. **Appl. Surf. Sci.**, 195, p.277-283, 2002.
- [94] ESTEVES, M. C.; GOUVÊA, D.; SUMODJO, P. T. A. Effect of fluorine doping on the properties of tin oxide base powders prepared via Pechini's method. **Appl. Surf. Sci.**, 229, p.24-29, 2004.
- [95] MARCOS, P. J. B. Efeitos da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pós de ZrO₂ durante a síntese pelo método Pechini. **Cerâmica**, Volume 50, pg. 38, 2004.
- [96] FALLA, M. P. H. **Estudo nanoestrutural de pós à base de SnO₂ para a construção de sensores de gases seletivos ao SO₂**. 2005. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [97] LANGE, F. F. Structural ceramics: a question of fabrication reliability. **J. Mater. Ener. Sys.**, 6, p. 107-113, 1984.
- [98] RIMAN, R. E. **Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing: the chemical synthesis of ceramic powders (Edited by R. J. Pugh & L. Bergström)**. New York: Marcel Dekker Inc., 1994. p.29-62.
- [99] JOHNSON JUNIOR, D. W. Nonconventional powder preparation techniques. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 60, 2, p. 221-243, 1981.
- [100] ILER, R. K. **Science of ceramic chemical processing: inorganic colloids for forming ultrastructures**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1986. 256 p.

-
- [101] LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 68, 5, p. 1002-1007; 1989.
- [102] PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline earths titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U. S. Patent N.º 3330697; 1967.
- [103] SPEYER, R. F. **Thermal analysis of materials**. New York: Marcel Dekker Inc. 1994. p.1-5;
- [104] BROWN, M. E.; **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**; Cambridge: Chapman & Hall Ltd. 1988. p.7-62.
- [105] WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**; Micromeritics Instrument Corporation – USA. 1997.p.193-217.
- [106] SHIELDS, J. E.; **Porosity, density, and surface area measurements – Engineered Materials Handbook Volume 4: Ceramics and Glasses**. ASM International. 1991. p. 580-584;.
- [107] ALLEN,T. **Particle size measurement Vol 2: Surface area and pore size determination**. 5th Edition. Cambridge: Chapman & Hall Ltd. 1997.
- [108] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3.rd Edition; New Jersey: Prentice Hall Inc. 2001. p.1-28.
- [109] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2.nd Edition. New York: John Wiley & Sons Inc. 1974. p.656-690.
- [110] JEAN, L.; BERNARD, B. *CELREF V3: Cell parameters refinement program from powder diffraction diagram*; Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique -

Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble – France; Disponível em <http://www.inpg.fr/LMGP>. Acesso em 10/05/2004.

[111] STUART, B. ; ANDO, D. J. **Modern Infrared Spectroscopy**; Chichester: John Wiley & Sons Inc. 1996. p. 1-52.

[112] LOW, M. J. D.; HASEGAWA, M. An infrared method for studying adsorption in situ at the liquid-solid interface. **J. Coll. Int. Sci.**, 26, p.95-101, 1968.

[113] IWASITA, T.; NART, F. C. **Advances in electrochemical science and engineering Vol.2 – in situ fourier transform infrared spectroscopy**; Amsterdam: VCH. 1990. p.126-145.

[114] BERGSTRÖM, L. **Surface chemical characterization of ceramic powders – surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing** (Edited by R. J. Pugh and L. Bergström). New York: Marcel Dekker Inc. 1994. p.71-120.

[115] MARCOS, P. J. B. Estudo de suspensões de zircônia e magnésia em etanol. **Cerâmica**, Volume 47, pg. 187, 2001.

[116] MARCOS, P. J. B. Avaliação do processo de limpeza superficial de pós de zircônia. **Cerâmica**, Volume 48, pg. 187, 2002.

[117] HUNTER, R. J.; Recent developments in the electroacoustic characterization of colloidal suspensions and emulsions. **Coll. and Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.**, 141, p.37-65; 1998.

[118] MONCHO, A.; MARTÍNEZ-LOPEZ, F.; HIDALGO-ÁLVAREZ, R.; Comparative study of theories of conversion of electrophoretic mobility into ζ -potential. **Coll. and Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.**, 192, p.215-226, 2001.

[119] MARLOW, B. J. ; FAIRHURST, D. Colloid vibration potential and the electrokinetic characterization of concentrated colloids. **Langmuir**, 4, p.611-626, 1988.

[120] DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. New developments in acoustic and eletroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated suspensions. **Coll. Surf. A: Phys. Chem Eng. Asp.**, 192, p.267-306, 2001.

[121] FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K. **Introductory Raman spectroscopy**. San Diego: Academic Press Inc. 1994. 434 p.

[122] RAMAN, C. V. **The molecular scattering of light**, Nobel lecture - 1930, disponível em <www.nobelprize.org>, acesso em 5 de outubro de 2006.

[123] SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons Inc., 2005. 222p.

[124] SIEGBAHN, K. M. Electron spectroscopy of atoms, molecules, and condensed matter. **Rev. Mod. Phys.**, 54, pg. 709-728, 1982.

[125] EISBERG, R; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus Ltda. 1994. 928 pg.

[126] KOLASINSKI, K. **Surface science**. New York: John Wiley & Sons Inc. 2001. 328 pg.

[127] FONSECA, F. C.; MUCCILLO, R. Impedance spectroscopy of (yttria-stabilized zirconia)-magnesia ceramic composites., **Sol. Stat. Ionics**, 131, p.301-309, 2000.

[128] PAGE, J. P.; METZBOWER, E. A.; SHANEFIELD, D. J.; HASSELMAN, D. P. H. **Lattice strain in alumina powders – Ceramic processing before firing (Edited by G. Y. Onoda Jr. e L. L. Hench)**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1978. 490 p.

-
- [129] INGEL, R. P.; LEWIS III, D. Lattice parameters and density for Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 . **J. Am. Ceram. Soc.**, 69, N.º 4, p. 325-332, 1986.
- [130] TORAYA, H. Effect of $\text{YO}_{1.5}$ dopant on unit-cell parameters of ZrO_2 at low contents of $\text{YO}_{1.5}$. **J. Am. Ceram. Soc.**, 72, N.º 4, p.662-664, 1989.
- [131] GARVIE, R. C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as crystallite size effect. **J. Phys. Chem.**, 69, N.º 4, p.1238-1243, 1965.
- [132] CHRASKA, T.; KING, A. H.; BERNDT, C. C. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia. **Mater. Sci. Eng. A**, 286, p.169-178, 2000.
- [133] WU, N. L.; WU, T. F.; RUSAKOVA, I. A. Thermodynamic stability of tetragonal zirconia nanocrystallites. **J. Mater. Res.**, 16, N.º 3, p.666-669, 2001.
- [134] CERRATO, G.; BORDIGA, S.; BARBERA, S.; MORTERRA, C. Surface characterization of monoclinic ZrO_2 I. Morphology, FTIR spectral features, and computer modelling. **Appl. Surf. Sci.**, 115, p.53-65, 1997.
- [135] PHILLIPI, C. M.; MAZDIYASNI, K. S. Infrared and Raman spectra of zirconia polymorphs. **J. Am. Ceram. Soc.**, 54, N.º 5, p.254-258, 1971.
- [136] SOBOL, A. A.; VORONKO, Y. K. Stress-induced cubic-tetragonal transformation in partially stabilized ZrO_2 : Raman spectroscopy study., **J. Phys. Chem. Solids**, 65, p.1103-1112, 2004.
- [137] SEKULIC, A.; FURIC, K.; STUBICAR, M. Raman study of phase transitions in pure and alloyed zirconia induced by ball-milling and a laser beam., **J. Mol. Struct.**, 410-411, p.275-279, 1997.
- [138] CALDERON-MORENO, J. M.; YOSHIMURA, M. Characterization by Raman spectroscopy of solid solutions in the yttria-rich side of the zirconia–yttria system., **Sol. Stat. Ionics**, 154-155, p.125-133, 2002.

-
- [139] BOUVIER, P.; DJURADO, E.; RITTER, C.; DIANOUX, A. J.; LUCAZEAU, G. Low temperature phase transformation of nanocrystalline tetragonal ZrO_2 by neutron and Raman scattering studies., **Int. J. Inorg. Mater.**, 3, p.647-654, 2001.
- [140] DJURADO, E.; BOUVIER, P.; LUCAZEAU, G. Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman spectrometry., **J. Sol. Stat. Chem.**, 149, p.399-407, 2001.
- [141] BOUVIER, P.; LUCAZEAU, G. Raman spectra and vibrational analysis of nanometric tetragonal zirconia under high pressure., **J. Phys. Chem. Sol.**, 61, p.569-578, 2000.
- [142] BYUNG-KOOK, K.; JIM-WOO, H.; KYOUNG, R. H. Quantitative phase analysis in tetragonal-rich tetragonal/monoclinic two phase zirconia by Raman spectroscopy., **J. Mater. Sci. Lett.**, 16, p.669-671, 1997.
- [143] QIN, L; SHEN, Z. X.; LOW, B. L. ; LEE, H. K.; LU, T. J.; DAI, Y. S.; TANG, S. H.; KUOK, M. H. J. Crystallization study of heavy metal fluoride glasses ZBLAN by Raman spectroscopy., **J. Raman. Spectrosc.**, 28; p.495-499, 1997.
- [144] WITKE, K; ÖSTERLE, W.; SKOPP, A.; WOYDT, M. J. Raman microprobe spectroscopy and transmission electron microscopy of thermal sprayed ZrO_2 coatings before and after rub testing of outer air seals., **J. Raman. Spectrosc.**, 32, p.1008-1014, 2001.
- [145] LI, C.; LI, M. J. UV Raman spectroscopic study on the phase transformation of ZrO_2 , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$., **J. Raman Spectrosc.**, 33, p.301-308, 2002.
- [146] LI, M.; FENG, Z.; YING, P.; XIN, Q.; LI, C. Phase transformation in the surface region of zirconia and doped zirconia detected by UV Raman spectroscopy., **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 5, p.5326-5332, 2003.

[147] SHUKLA, S.; SEAL, S.; VIJ, R.; BANDYOPADHYAY, S.; RAHMAN, Z. Effect of nanocrystallite morphology on the metastable tetragonal phase stabilization in zirconia., **Nano Letters**, 2, n.º 9, p. 989-993, 2002.

[148] PARKS, G. A. The isoelectric point of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems., **Chem. Rev.**, 65, p.177-198, 1965.

ANEXOS

ANEXO I

Ficha cristalográfica - ZrO_2 (fase monoclinica)

37-1484	ZrO2														
CAS Number: 1314-23-4	Zirconium Oxide														
Molecular Weight: 123.22	Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 275 (1986)														
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/loor: 2.6															
Rad: CuK α 1															
Lambda: 1.5405981															
Filter: Graph															
d-sp: diffractometer															
Mineral Name:															
Baddeleyite, syn															

2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	
17.419	3	0	0	1	50.116	22	0	2	2	65.384	2	2	3	1	
24.048	14	1	1	0	50.559	13	2	2	1	65.700	6	0	2	3	
24.441	10	0	1	1	51.193	5	1	2	2	65.884	4	1	3	2	
28.175	100	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	3	2	2
34.383	11	0	2	0	55.400	11	3	1	0	71.071	2	2	2	3	
35.309	13	0	0	2	55.570	9	3	1	1	71.300	4	4	0	1	
35.900	2	2	0	1	55.883	6	0	3	1	71.950	1	4	0	0	
38.396	1	[	2	1	0]	57.168	7	1	1	3	72.104	1	2	3	2
38.541	4	1	2	0	57.861	4	1	3	1	72.450	<1	0	4	0	
39.411	<1	0	1	2	58.268	3	2	2	2	72.642	<1	3	1	2	
39.990	<1	2	1	1	59.775	8	1	3	1	73.580	<1	3	1	3	
40.725	12	1	1	2	60.055	7	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	1	2	1	61.984	5	3	1	2	76.410	1	1	1	4	
44.826	7	2	1	1	62.838	8	1	1	3	77.392	<1	3	3	0	
45.522	6	2	0	2	64.079	1	3	2	0	78.079	<1	4	0	1	
48.949	2	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 III

Ficha cristalográfica - ZrO₂ (fase cúbica)

27-0997	Quality:	ZrO ₂
CAS Number:		Zirconium Oxide
Molecular Weight: 123.22		Ref: Katz, J. Am. Ceram. Soc., 54, 531 (1971)
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/cor:		
Rad: CuKα		
Lambda: 1.5418		
Filter: Ni		
d-sp:		

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					

ANEXO IV

Ficha cristalográfica - MgO (fase periclásio)

45-0946	Quality: *	Mg O
CAS Number:		Magnesium Oxide
Molecular Weight: 40.30		Ref. Kern, A., Doetzer, R., Eysel, W., Mineralogisch-Petrographisches Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, [1993]
Volume[CD]: 74.68		
Dx: 3.585	Dm: 3.560	
S.G.: Fm3m (225)		
Cell Parameters:		
a 4.211	b	c
α	β	γ
SS/FOM: F10=101(.0099, 10)		
I/Icor: 1.0		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.5405981		
Filter: Ge		
d-sp: diffractometer		
Mineral Name:		
Periclase, syn		

2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l
36.937	4	1	1	1	78.630	10	2	2	2	127.28	14	4	2	2
42.917	100	2	0	0	94.052	8	4	0	0	143.75	4	5	1	1
62.304	39	2	2	0	105.73	2	3	3	1					
74.691	5	3	1	1	109.76	19	4	2	0					