Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Obtenção e Caracterização de Eletrólitos Sólidos
de Céria-Gadolínia**

Renata Ayres Rocha

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora: Dra. Eliana Navarro S. Muccillo

Agência Financiadora: FAPESP

São Paulo

2001

*Aprender é descobrir aquilo que você já sabe.
Fazer é demonstrar que você o sabe.
Ensinar é lembrar aos outros que eles sabem tanto quanto você.
(Richard Bach)*

Agradecimentos

Agradeço:

à Dra. Eliana N. S. Muccillo, pela orientação deste trabalho;
ao Dr. Reginaldo Muccillo, pelos ensinamentos durante o trabalho;
ao IPEN, pela oportunidade de realizar o projeto;
à FAPESP pela bolsa de mestrado concedida;

e também

à FAPESP projetos 92/02962, 95/05172-4, 96/09604-9, 97/06152-2;
ao Centro de Processamento de Pós – CPP-IPEN, pelas análises de adsorção gasosa;
ao Laboratório de Análises de Gases – Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA – IPEN, pelas análises de teor de carbono;
ao Laboratório de Processos Cerâmicos - LPC – Escola Politécnica – USP-SP, pelas análises de FT-IR e porosimetria ao mercúrio;

à Sandra, pelas (várias) discussões dos resultados, conversas, amizade, carinho e ajuda;
ao Dr. Douglas Gouvêa, pelas sugestões, amizade e disponibilização dos equipamentos do LPC – EPUSP;
aos amigos Dr. Fábio, Daniel, José Fernando e Eduardo, pelas ajudas quando precisei;
às amigas Dra. Ivana, Yone, Érica, Luciana, Tatiane, pelas conversas, amizade e análises realizadas;
aos amigos do prédio 4 do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – IPEN;
aos amigos do Laboratório de Processos Cerâmicos - LPC – EPUSP, pelos momentos de descontração e amizade;
ao Dr. José Oscar V. Bustillos e à Taís pelas análises de teor de carbono;
ao Gilberto e ao Kléber, pelas análises realizadas no LPC;

à Ana Lúcia, Celso, Nildemar e Rene pelas imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura e ao Glauson, pelas fotos;
aos amigos que deram incentivo a este trabalho;
à todos que colaboraram direta ou indiretamente para a finalização deste trabalho.

Sem esquecer de agradecer

à minha mãe, Ceci e ao meu irmão, Luiz Fernando, que sempre estiveram comigo durante este período;

Resumo

Obtenção e Caracterização de Eletrólitos Sólidos de Céria-Gadolínia

Renata Ayres Rocha

Soluções sólidas de $\text{CeO}_2\text{:Gd}_2\text{O}_3$ foram obtidas a partir de três técnicas de síntese que se utilizam de matrizes poliméricas: técnica dos precursores poliméricos ou citratos, técnica do citrato amorfo e técnica do PVA. O principal objetivo deste trabalho é a obtenção de pós reativos e cerâmicas sinterizadas densas. Para a caracterização dos materiais, foram analisadas as resinas precursoras, o pó calcinado a duas temperaturas e os compactos sinterizados. Os principais resultados mostram que: as soluções sólidas podem ser obtidas a temperaturas relativamente baixas; os pós apresentam tamanho nanométrico de partículas; a densificação é dependente da técnica de síntese e do teor de dopante. A técnica do PVA deve ser utilizada com cuidado, principalmente quando há possibilidade de ocorrer auto-ignição durante a decomposição térmica da resina precursora. Utilizando-se a técnica dos precursores poliméricos, o teor de carbono residual foi mais elevado do que nas outras duas técnicas, como esperado. A técnica do citrato amorfo foi a que permitiu obter cerâmicas mais densas. A resistividade elétrica da cerâmica sinterizada é função do teor de dopante, do teor de pureza e da porosidade, como sugerido na literatura.

Abstract

Preparation and Characterization of Ceria-Gadolinia Solid Electrolytes

Renata Ayres Rocha

$\text{CeO}_2\text{:Gd}_2\text{O}_3$ solid solutions have been prepared by the following techniques based on polymeric matrices: the citrate, the amorphous citrate and the PVA techniques. The main purpose was to obtain reactive powders for preparing highly dense sintered ceramic pieces. The precursor resin, calcined powders and sintered compacts were studied by several techniques for complete characterization. The main results show that solid solutions may be obtained at relatively low temperatures and that powder particles are in the nanosize range, whatever is the technique used for the synthesis of the solid solution. However, the densification of sintered compacts is found to be dependent on dopant content and synthesis technique. The PVA technique should be used with caution, mainly due to combustion that may occur during precursor decomposition. The residual carbon content was found to be higher for powder prepared by the citrate technique. Specimens with high densification were obtained following the amorphous citrate technique. Electrical resistivity results are in agreement with previous results that suggest a dependence of the porosity of the sintered compacts on the dopant content and also on the material chosen for precursor.

Índice

Lista de figuras	i
Lista de tabelas	iv
I. Introdução	1
I.1. Eletrólitos Sólidos	1
I.1.1. Óxido de Cério	3
I.1.2. Soluções Sólidas de Céria-Gadolinia	4
I.2. Objetivos	9
II. Fundamentos Teóricos	10
II.1. Técnicas de Síntese de Materiais Cerâmicos	10
II.1.1. Técnica dos Precursores Poliméricos	14
II.1.2. Técnica do Citrato Amorfo	17
II.1.3. Técnica do PVA	24
II.2. Revisão Bibliográfica	31
II.2.1. Técnica dos Precursores Poliméricos	31
II.2.1.1. Soluções sólidas à base de óxido de háfnio	32
II.2.1.2. Soluções sólidas à base de óxido de tório	32
II.2.1.3. Soluções sólidas à base de óxido de zircônio	33
II.2.1.4. Soluções sólidas à base de óxido de cério	35
II.2.2 Técnica do Citrato Amorfo	36
II.2.3. Técnica do PVA	40
III. Materiais e Métodos	45
III.1. Materiais	45
III.2. Métodos de Síntese	45
III.3. Métodos de Caracterização	47
III.3.1. Fundamentos Teóricos	47
III.3.2. Condições das Análises	50

IV. Resultados e Discussão	53
V. Conclusões	84
VI. Referências Bibliográficas	86

Lista de figuras

Figura 1.	Modelo de estrutura cristalina da solução sólida céria-gadolínia.	6
Figura 2.	Esquema das reações desenvolvidas no processo Pechini.	15
Figura 3.	Comparação da estrutura molecular e funcionalidades do (a) ácido cítrico e (b) ácido poliacrílico.	17
Figura 4.	Estrutura do ácido cítrico.	19
Figura 5.	Curva de análise termogravimétrica do ácido cítrico anidro, ao ar.	22
Figura 6.	Esquema das reações que ocorrem durante a decomposição térmica dos complexos metal-citrato formados durante a síntese.	23
Figura 7.	Estrutura do PVA (x corresponde a 88-99 mol% e y, 1-12 mol%).	24
Figura 8.	Representação da formação das ligações tipo ponte de hidrogênio, relacionadas com o grau de hidrólise.	26
Figura 9.	Diagrama esquemático de relação entre viscosidade aparente e grau de hidrólise e entre solubilidade e grau de hidrólise para soluções aquosas de PVA.	28
Figura 10.	Interações entre a cadeia polimérica do PVA e os íons metálicos para a formação da resina. (a) interação com grupos -OH, (b) ligações químicas com a cadeia polimérica.	29
Figura 11.	Esquema da eliminação de água e ácido acético do PVA durante a decomposição térmica.	31
Figura 12.	Fluxogramas das seqüências experimentais.	46
Figura 13.	Curvas de análise térmica diferencial das resinas preparadas pelas técnicas Pechini, citrato amorfo e PVA.	54

Figura 14. Curvas de análise termogravimétrica das resinas preparadas pelas técnicas Pechini, citrato amorfo e PVA.	57
Figura 15. Espectros de absorção de radiação infravermelha dos precursores da técnica Pechini, resina e amostra CeGd-PEC calcinada a 400 °C e 600 °C.	59
Figura 16. Espectros de absorção de radiação infravermelha do precursor da técnica citrato amorfo, resina e amostra CeGd-CA calcinada a 400 °C e 600 °C.	61
Figura 17. Espectros de absorção de radiação infravermelha do precursor da técnica PVA, resina e amostra CeGd-PVA calcinada a 400 °C e 600 °C.	62
Figura 18. Curvas de distribuição de tamanho de partículas para amostras calcinadas a 400 °C e 600 °C. (a) CeGd-PEC, (b) CeGd-CA, (c) CeGd-PVA.....	65
Figura 19. Difratogramas de raios X das amostras preparadas a partir das técnicas Pechini, citrato amorfo e PVA, calcinadas a (a) 250 °C, (b) 400 °C e (c) 600 °C.	71
Figura 20. Difratogramas de raios X das amostras preparadas a partir das técnicas (a) Pechini, (b) citrato amorfo e (c) PVA, calcinadas a 250 °C, 400 °C e 600 °C.	73
Figura 21. Micrografias dos pós preparados pelas técnicas (a) Pechini, (b) citrato amorfo e (c) PVA calcinados a 400 °C, obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Aumento 2000x.	75
Figura 22. Micrografias das amostras (a) CeGd-CA e (b) CeGd-PVA obtidas em microscópio eletrônico de varredura, mostrando a morfologia (estrutura tipo alvéolo) de uma partícula / aglomerado do pó calcinado a 400 °C. Aumento 8000x.....	76
Figura 23. Micrografias dos pós preparados pelas técnicas (a) Pechini, (b) citrato amorfo e (c) PVA calcinados a 600 °C, obtidas em microscópio eletrônico de	

	varredura. Aumento 2000x.	77
Figura 24.	Micrografias da superfície de fratura das amostras preparadas pelas técnicas (a) Pechini, (b) citrato amorfo e (c) PVA sinterizadas a 1500 °C / 3 h, obtidas em microscópio eletrônico de varredura.	79
Figura 25.	Micrografias da superfície de fratura das amostras (a) $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e (b) $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ sinterizadas a 1500 °C / 3 h e (c) $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ sinterizada a 1500 °C / 5 h, preparadas pela técnica citrato amorfo, obtidas em microscópio eletrônico de varredura.	80
Figura 26.	Diagramas de impedância das amostras $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (inferior) e $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (superior). Temperatura de medida: 227 °C e 229 °C, respectivamente	83

Lista de tabelas

Tabela 1.	Definições de grau de hidrólise.	25
Tabela 2.	Relações entre massa molecular e viscosidade da solução de PVA.	27
Tabela 3.	Técnicas de síntese e códigos das amostras.	52
Tabela 4.	Amostras produzidas e coloração das resinas.	53
Tabela 5.	Resultados da determinação do teor de carbono residual para amostras calcinadas a 400 °C / 1 h ou 600 °C / 1 h.	64
Tabela 6.	Valores de diâmetro esférico equivalente (d_{50}) para as amostras CeGd-PEC, CeGd-CA e CeGd-PVA, calcinadas a 400 °C / 1 h ou 600 °C / 1 h.	67
Tabela 7.	Área específica (S) e diâmetro esférico equivalente (d_{BET}) para pós calcinados a diferentes temperaturas.	68
Tabela 8.	Valores de área específica obtidos por adsorção gasosa e porosimetria ao mercúrio, para amostras calcinadas a 600 °C / 1 h.	69
Tabela 9.	Valores do tamanho de cristalito determinados por difração de raios X para pós calcinados de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$	72
Tabela 10.	Valores de densidade geométrica a verde (d_g), densidade hidrostática (d_h) e % em relação à densidade teórica (d_t) para amostras calcinadas a 600 °C / 1 h e sinterizadas a 1500 °C / 3 h.	81
Tabela 11.	Valores de densidade hidrostática (d_h) e % em relação à densidade teórica (d_t) para amostras calcinadas a 600 °C / 1 h.	82

I. Introdução

I.1. Eletrólitos Sólidos

Eletrólitos são materiais no estado líquido ou fundido e nestes materiais, a migração de íons é comum. Quando esses materiais estão no estado sólido, as espécies móveis são os elétrons e os buracos, como no caso de metais e semicondutores. Entretanto, em alguns sólidos, as espécies móveis não são elétrons nem buracos, mas são iônicas. Os sólidos que possuem esta propriedade são chamados de eletrólitos sólidos [1].

Os eletrólitos sólidos são, portanto, materiais no estado sólido que possuem uma condutividade parcial ou total devido às substituições e/ou deslocamentos iônicos [2]. Entre os eletrólitos sólidos, a condução mais comum é a de íons mono ou divalentes devido à formação de vacâncias [1].

Do ponto de vista de estrutura cristalina, os eletrólitos sólidos possuem aspectos similares na formação de vacâncias móveis e podem ser divididos em três categorias: unidimensional, bidimensional (estrutura em camadas) e tridimensional. Quando o eletrólito sólido está na forma de monocristais, a dimensionalidade não é importante para a migração do íon, devido à existência de um único grão. Se o eletrólito for policristalino, quanto maior a dimensionalidade, melhor a atuação do eletrólito [1].

Os eletrólitos sólidos podem ser classificados de acordo com sua estrutura em cristalinos ou amorfos. Os cristais iônicos possuem uma condutividade iônica ou podem ser parcialmente semicondutores, dependendo da faixa de temperatura. O número de transferência, ou seja, a relação entre o tipo de condutividade (iônica ou eletrônica) e a condutividade total determina o tipo de condutividade [2].

A estrutura deve apresentar uma interação eletrostática reduzida entre os elementos da rede cristalina e os íons móveis, para a obtenção

de condutores iônicos com propriedades otimizadas, ou seja, para que as interações entre os íons e os elementos da rede cristalina não interfiram nas propriedades elétricas [1].

Embora a capacidade dos sistemas óxidos como eletrólitos sólidos seja determinada, em parte, pelas propriedades como permeabilidade, resistência ao choque térmico e resistência ao ataque químico, a condutividade iônica e o número de transferência são os critérios mais importantes [3].

Eletrólitos sólidos condutores de íons O^{2-} podem ser à base de ZrO_2 dopados com CaO , Y_2O_3 , La_2O_3 , R_2O_3 (R = terras raras), MgO , óxidos de metais de transição; à base de ThO_2 ; de CeO_2 ; de HfO_2 ; de óxidos de metais trivalentes [3]. O uso mais comum de elementos de terras raras no campo dos eletrólitos sólidos é na utilização como dopante. A dopagem tem a função de produzir vacâncias nos sólidos formando solução sólida substitucional. Em alguns casos, ocorre a estabilização de fases condutoras a altas temperaturas [1,2].

Quando são formadas as soluções sólidas nos sistemas à base de CeO_2 , ZrO_2 , HfO_2 ou ThO_2 , a presença de cátions di- ou trivalentes na rede cristalina causa a formação de vacâncias aniônicas para manter a neutralidade elétrica, aumentando a condutividade do íon O^{2-} e promovendo uma condução quase que exclusivamente iônica, em amplas faixas de temperatura e pressão de oxigênio [3].

Aplicações

As aplicações dos eletrólitos sólidos são várias: como sensores de oxigênio em veículos, no controle da razão ar-combustível, diminuindo a emissão de gases poluentes; na medida do teor de oxigênio em aço líquido, onde o eletrólito é imerso no aço fundido e portanto deve ser resistente ao choque térmico; em células de combustível, nas quais a energia química do combustível é convertida em energia elétrica, sem uma etapa intermediária de energia térmica. Os eletrólitos sólidos podem ainda ser utilizados como eletrodos seletivos a íons; condutores

protônicos; condutores de íons de elementos de terras raras trivalentes; sensores de umidade, sendo aplicados em controles de processo e proteção do meio ambiente [1-6].

I.1.1.1. Óxido de Cério

O óxido de cério (CeO_2) possui uma estrutura do tipo fluorita, grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$, similar ao óxido de zircônio, com número de coordenação igual a oito, ou seja, cada ânion está coordenado com oito cátions, mas os íons Ce^{4+} são facilmente reduzidos a Ce^{3+} a baixas pressões de oxigênio [3]. O óxido de cério, assim como o óxido de zircônio, apresenta características de condutor de íons oxigênio [1].

A condutividade iônica do óxido de cério puro é comparativamente pequena e dependente do teor de pureza dos materiais de partida (condutividade iônica extrínseca), assim a dopagem do material é utilizada para aumentar o valor da condutividade iônica. Com a dopagem, os sítios de íons tetravalentes (Ce^{4+}) são substituídos por terras raras trivalentes (R^{3+}) para produzir vacâncias de oxigênio (vacâncias aniônicas), para preservar a neutralidade elétrica [1,3].

A concentração de vacâncias de íon O^{2-} é determinada pela concentração de dopantes. Se ocorrer a redução do óxido, há a formação de vacâncias e de elétrons livres, o que provoca o aumento da condutividade devido à condução eletrônica [5].

Em altas pressões de oxigênio, as soluções de CeO_2 - óxido de terras raras são condutores aniônicos. Quando cátions com valência menor que a valência do íon Ce são introduzidos na subrede de Ce^{4+} , a formação de vacâncias aniônicas é mais favorável energeticamente do que a formação de pares elétron-buraco. Usando a notação de Kröger e Vink [7], a reação que ocorre a baixas pressões de oxigênio pode ser escrita como [3]:

onde e^- representa o excesso de elétrons que pode ser acomodado pelo íon Ce^{4+} e $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ representa a vacância de oxigênio duplamente ionizada. Altas concentrações de vacâncias de oxigênio deslocam a reação para a esquerda e assim a concentração de íons Ce^{4+} diminui com o aumento da concentração de dopante. Com isso, o número de transporte iônico deve aumentar [3].

I.1.2. Soluções Sólidas de Céria - Gadolínia

As características elétricas da solução sólida de céria dopada com gadolínia, utilizadas como eletrólitos em SOFC (solid oxide fuel cell) ou sensores de oxigênio, são influenciadas por fatores como pureza, homogeneidade química, densidade, uniformidade estrutural, quantidade de contornos de grão e tamanho e concentração do dopante [8,9].

O óxido de gadolínio possui uma estrutura cúbica do tipo C, semelhante à estrutura do tipo fluorita. Na estrutura fluorita, cada cátion está circundado por um cubo de oito ânions. A estrutura C-cúbica pode ser derivada removendo-se $\frac{1}{4}$ dos ânions e rearranjando-se os íons remanescentes [3]. Para 25% dos cátions, as vacâncias (posições intersticiais em relação à estrutura cúbica tipo C) alinham-se ao longo da diagonal do cubo e os ânions estão localizados nos vértices de um octaedro levemente distorcido. Todas as seis distâncias metal-oxigênio são iguais. Em relação aos cátions, as vacâncias estão alinhadas ao longo da diagonal da face do cubo formando um octaedro distorcido, apresentando três diferentes valores de distâncias metal-oxigênio [3].

Os óxidos de terras raras utilizados como dopantes podem substituir o íon Ce^{4+} com a formação de vacâncias de oxigênio (equação 2) [8,9] ou ocupar interstícios (equação 3) [10]:

onde R'_{Ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} na rede cristalina por um íon R^{3+} , O_o^x representa os íons oxigênio da estrutura cristalina, V_o'' representa a vacância de oxigênio e R^{3+}_i , o íon terra rara em posição intersticial.

A equação que permite o cálculo da densidade da CeO_2 dopada com terras raras para o modelo da equação 2 é apresentada a seguir [10,11]:

$$D_{vac} = 4.(x .M_R + (1-x) .M_{Ce} + (2-x/2) .M_O) / N_A .a^3 \quad (4)$$

onde M_R , M_{Ce} e M_O são as massas atômicas dos elementos, N_A é a constante de Avogadro, a é o parâmetro de rede para a estrutura cúbica e x refere-se ao teor de Gd em $Ce_{1-x}Gd_xO_{1-x/2}$ [10].

A 1400 °C, o óxido de gadolínio é 100% solúvel no CeO_2 [3]. Para a solução sólida de CeO_2 : 10% mol Gd_2O_3 , foram encontrados os seguintes parâmetros de rede: 0,5420 nm [12] e 0,5422 nm [11,13]. Utilizando-se estes valores na equação 4, obtém-se um valor de densidade para $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ igual a 7,25 g.cm⁻³, o que está de acordo com valores encontrados na literatura para a mesma composição (7,24 g.cm⁻³) [14].

O modelo da estrutura da solução sólida céria-gadolínia é apresentado na figura 1 [15]. Os círculos pequenos representam os íons oxigênio, os íons Gd^{3+} e Ce^{4+} ocupam o centro de oito pequenos cubos, de maneira alternada. O quadrado mostrado na posição de corpo centrado do cubo grande representa uma vacância de oxigênio. O deslocamento dos íons O^{2-} da posição ideal na estrutura fluorita é representado pelas setas.

Figura 1. Modelo de estrutura cristalina da solução sólida céria-gadolínia.

Como já mencionado, a condutividade iônica do óxido de cério puro é baixa, assim a dopagem do material se faz necessária. A condutividade iônica máxima é obtida com dopantes que possuam raio iônico próximo ao raio iônico do elemento da matriz (elemento hospedeiro [1,3,15,16], o que permite que não ocorra nem expansão nem contração na rede cristalina [15,16], resultando em uma energia de associação mínima entre o dopante e as vacâncias de oxigênio, sendo que essa condutividade é dependente do método utilizado para a preparação das amostras [17]. O raio iônico ideal é um valor próximo a 0,104 nm, para cátions trivalentes em sistemas de óxido de cério [16]. Este valor está próximo ao valor do raio iônico do Gd^{3+} , que é igual a 0,105 nm [17]; o raio iônico do Ce^{4+} é igual a 0,097 nm [18].

Valores similares de condutividade são conseguidos a temperaturas de 1000 °C para ZrO_2 : 9 mol% Y_2O_3 (0,12 S.cm⁻¹) [6] e a 800 °C para o CeO_2 : 10 mol% Gd_2O_3 (0,12 S.cm⁻¹) [19]. Portanto, a solução sólida de óxido de cério dopado com óxido de gadolínio vem sendo estudada para aplicações em células de combustíveis que devem operar a temperaturas intermediárias (500 °C a 700 °C) [6,20].

Alguns resultados da literatura para a solução sólida céria-gadolínia:

A seguir, serão apresentados alguns resultados encontrados na literatura para as soluções sólidas de céria-gadolínia, em suas composições mais estudadas, produzidas por diferentes técnicas de síntese.

Através da precipitação simultânea dos oxalatos de cério e gadolínio, A. Overs e I. Riess ^[14], em 1982, obtiveram a solução sólida $(\text{CeO}_2)_{0,9}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,1}$. Pelos difratogramas de raios X, foi constatado que as amostras calcinadas a temperaturas acima de 800 °C apresentaram o pico de reflexão referente ao plano (422), confirmando a existência da solução sólida. As amostras sinterizadas a 1000 °C por 1,5 h apresentaram densidade aparente de 83% da densidade teórica, enquanto que as amostras que passaram por tratamentos térmicos posteriores apresentaram densidade de 93% da densidade teórica. Foram obtidas áreas específicas entre 36 m².g⁻¹ e 88 m².g⁻¹, dependendo das condições da síntese ^[14].

Também através da precipitação dos oxalatos e utilizando moagem por 1 h, P. Durán, C. Moure e J. R. Jurado ^[9], em 1994, produziram soluções sólidas de céria-gadolínia a 4 mol% e 8 mol% de Gd₂O₃. Os pós secos obtidos possuíam a forma prismática, mantida também após a calcinação. A área específica dos pós calcinados obtida foi de 55 m².g⁻¹ para a amostra com 4 mol% de Gd₂O₃ e 64 m².g⁻¹ para a amostra com 8 mol% de Gd₂O₃ e o tamanho médio de partículas foi de 3 µm e 1,5 µm para as amostras com 4 mol% e 8 mol%, respectivamente. As densidades aparente acima de 98% da densidade teórica foram obtidas com a sinterização a 1500 °C, com as cores das amostras variando do amarelo-claro (4 mol%) para o creme (8 mol%). A análise dilatométrica até 1500 °C mostrou uma retração total de 23% ^[9].

As soluções sólidas com composição Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} foram obtidas por K. Huang, M. Feng e J. B. Goodenough ^[11] em 1998 através do método convencional de misturas de óxidos e através do método sol-gel.

Os pós obtidos foram compactados e sinterizados a 1585 °C por 15 h e 6 h, para os métodos convencional e sol-gel, respectivamente. A curva termogravimétrica mostrou uma perda de massa em torno de 60% e o difratograma de raios X do pó calcinado a 700 °C mostrou a cristalização do material na forma cúbica fluorita. Os pós produzidos pelo método sol-gel são esféricos com tamanho médio de partícula primária de 250 nm ^[11].

As soluções sólidas de composição $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{GdO}_{1,5})_{0,2}$ foram obtidas por R. S. Torrens, N. M. Sammes e G. A. Tompsett ^[19] em 1998 através das técnicas de precipitação dos oxalatos (co-precipitação inversa) e reação no estado sólido (mistura de óxidos). A difração de raios X confirmou que os pós possuem estrutura cúbica fluorita. Os pós produzidos apresentaram tamanho de partículas em torno de 0,3 μm e os compactos apresentaram densidades relativas após a sinterização acima de 86%, dependendo das condições de síntese, calcinação e sinterização ^[19].

I.2. Objetivos

Os resultados descritos nesses trabalhos de pesquisa mostram que uma das principais dificuldades com relação ao uso da solução sólida de $\text{CeO}_2\text{:Gd}_2\text{O}_3$ está na sua baixa sinterabilidade. O uso de altas temperaturas ($> 1500\text{ }^\circ\text{C}$) e tempos relativamente longos ($> 5\text{ h}$) se faz necessário para se obter uma boa densificação ($> 95\%$ da densidade teórica), mesmo em soluções sólidas preparadas por técnicas não convencionais.

Verifica-se, também, que boa parte dos trabalhos envolvendo a síntese desta solução sólida utilizam a técnica de co-precipitação de sais. As técnicas que empregam matrizes poliméricas foram pouco estudadas para esse fim, como será mostrado no próximo capítulo. Assim, este trabalho tem como objetivos:

- ✓ síntese da solução sólida $\text{CeO}_2\text{:Gd}_2\text{O}_3$ através de técnicas químicas, utilizando matrizes poliméricas.
- ✓ caracterização física dos pós calcinados e dos compactos sinterizados.
- ✓ caracterização elétrica dos compactos sinterizados.
- ✓ verificar, entre as três técnicas utilizadas, qual técnica permite a obtenção de pós mais reativos e compactos mais densos.

II. Fundamentos Teóricos

II.1. Técnicas de Síntese de Materiais Cerâmicos

O processo cerâmico ideal deve fornecer pós bem caracterizados em tamanho e distribuição de tamanho de partículas, alta pureza e homogeneidade química, com alta sinterabilidade para permitir a sinterização a temperaturas relativamente baixas [21]. As técnicas de síntese de materiais cerâmicos devem permitir que sejam obtidos materiais com estas características e assegurar também a reprodutibilidade dos resultados.

As técnicas de síntese de materiais cerâmicos podem ser classificadas em técnicas de fase sólida, onde ocorre uma simples mistura dos óxidos, ou carbonatos ou ambos, e em técnicas em fase vapor e em fase líquida, nas quais ocorre uma reação química entre os constituintes.

As técnicas químicas de preparação de pós podem ser definidas como aquelas que não compreendem as etapas tradicionais de mistura, calcinação e moagem [22]. Além disso, nas técnicas químicas as temperaturas de calcinação são menores que as utilizadas nas reações do estado sólido pois as distâncias de difusão são menores nos pós preparados pelas técnicas químicas [23].

Os métodos de síntese através de reações químicas permitem o controle da composição química, do tamanho das partículas e distribuição granulométrica, sendo possível assim o controle da microestrutura da cerâmica sinterizada, levando a um corpo cerâmico com propriedades físicas reprodutíveis [21].

As características desejáveis em pós cerâmicos são alta pureza; alta superfície específica [22]; inexistência de aglomerados ou contendo aglomerados com baixa resistência mecânica, tal que possam se desintegrar facilmente, por exemplo, durante a compactação e com homogeneidade química em escala molecular, o que é necessário em

cerâmicas eletrônicas, nas quais as propriedades são definidas pelas quantidades de óxidos dopantes e em cerâmicas estruturais [23]. Assim, as técnicas químicas são ideais para se obter esses materiais.

As técnicas de solução podem ser divididas de acordo com o método de remoção do solvente e as técnicas de fase vapor são divididas de acordo com a presença e natureza das reações de fase vapor [21]. Neste trabalho, as técnicas em solução utilizadas são aquelas que empregam uma matriz polimérica.

Técnicas de fase sólida

O método convencional de síntese de pós cerâmicos multicomponentes é a reação no estado sólido entre os óxidos e/ou carbonatos [24]. A repetição de ciclos de moagem e calcinação é muitas vezes necessária para se conseguir uma melhor interação entre os constituintes. Temperaturas relativamente altas são necessárias para que as reações no estado sólido aconteçam [23].

Os métodos de reação no estado sólido requerem um contato efetivo das partículas reagentes e uma distribuição homogênea de cada elemento para garantir um produto uniforme. A moagem pode introduzir contaminantes a partir dos materiais abrasivos, modificando as características dos materiais produzidos em diferentes lotes [25]. Reações entre óxidos simples a altas temperaturas resultam em óxidos não homogêneos [26].

Os problemas encontrados no processamento de soluções sólidas preparadas a partir de técnicas que empregam altas temperaturas são a dificuldade de se controlar o crescimento exagerado dos grãos, a segregação dos dopantes e a possível perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes a altas temperaturas [27].

Outras desvantagens são a formação de fases indesejáveis, baixa sinterabilidade, como resultado de pós fortemente aglomerados, crescimento anormal dos grãos, controle impreciso da estequiometria e da razão molar, pequena homogeneidade química, principalmente

quando são introduzidos óxidos dopantes durante a síntese de cerâmicas eletrônicas [27].

Técnicas de fase vapor

As reações de fase vapor são caracterizadas pela possibilidade de uso de vários tipos de aquecimento, como por exemplo aquecimento em forno, por laser, plasma ou propagação de chama, e pela formação de partículas a partir da nucleação homogênea de vapores supersaturados [23,29].

As partículas, formadas a partir dos óxidos fundidos por nucleação, crescem por coalescência transformando-se em gotas maiores. Conforme ocorre a solidificação, as partículas passam a formar agregados sólidos, que são associados a aglomerados fracos de baixa resistência mecânica [23,29].

As técnicas de fase vapor compreendem a vaporização e condensação, que é o método mais comum para a fabricação de vapor de uma composição desejada, através da evaporação ou sublimação do material cerâmico [22]; a decomposição do vapor, na qual o material cerâmico desejado pode ser obtido pela decomposição da fase vapor de uma substância, a alta temperatura [21] e reações vapor – vapor e vapor – sólido, onde não é necessário volatilizar o material precursor e normalmente são utilizados cloretos metálicos. Para a reação vapor – sólido, um exemplo simples é a oxidação de pós metálicos para formar óxidos [22].

Técnicas de fase líquida

As técnicas químicas em fase líquida permitem a síntese em temperaturas mais reduzidas. As técnicas mais utilizadas são sol-gel, co-precipitação, polimerização de complexos, géis à base de ácido acético ou ácido cítrico, reações em sais fundidos, síntese hidrotérmica, pirólise de polímeros e outras [23,27].

O principal objetivo da co-precipitação é a síntese de óxidos multicomponentes através da formação de precipitados intermediários, utilizando-se óxidos hidratados ou oxalatos, tal que uma mistura dos componentes é formada durante a precipitação simultânea e a homogeneidade química é mantida durante a calcinação [23].

As técnicas de solução (ou em fase líquida) podem ser divididas pela forma como o solvente é eliminado. Dentre os métodos de extração do solvente, podem ser citados: vaporização do solvente, onde é realizada uma evaporação lenta do solvente, até a secagem, produzindo um sal; a volatilização do solvente utilizando-se matrizes gelatinosas, amorfas ou vítreas formadas pela desidratação da solução, nas quais as taxas de difusão nos materiais amorfos são lentas, o que diminui a segregação durante a síntese [22].

Outros métodos de extração do solvente são a precipitação e filtração, onde as soluções contendo os cátions desejados são misturadas e precipitadas e o precipitado produzido é separado do líquido normalmente por filtração e então decomposto no produto cerâmico desejado, assim os diferentes cátions podem ser precipitados simultaneamente, realizando-se a adição da solução de cátions a um excesso da solução do agente precipitante; a extração e filtração, na qual o solvente é removido pela introdução da solução em um solvente desidratante e o sol-gel, onde os processos são caracterizados pela etapa de remoção da água por evaporação [22].

Pós cerâmicos de partículas esféricas podem ser obtidos pelo método sol-gel. Uma variação deste processo compreende a hidrólise de alcóxidos metálicos, que não devem possuir taxas de hidrólise muito diferentes para evitar a segregação no produto final [23].

Uma melhor homogeneidade química pode ser conseguida através do método de polimerização de complexos, mas este processo tem o inconveniente da dificuldade da remoção efetiva dos componentes orgânicos do material [27].

Os métodos de síntese que se utilizam de uma matriz polimérica têm a vantagem das ligações químicas dos cátions na cadeia polimérica

e o desenvolvimento de resinas altamente viscosas. Como as ligações químicas são destruídas durante a pirólise, a alta viscosidade favorece a baixa mobilidade dos cátions, o que auxilia na morfologia dos cristalitos/ aglomerados [28].

II.1.1. Técnica dos Precursores Poliméricos

A patente desenvolvida por Pechini [24] descreve um processo de síntese que utiliza ácidos α -hidroxicarboxílicos, como os ácidos cítrico, láctico e glicólico, em combinação com álcool polihidroxílico, como o etileno glicol, para formar uma resina através de reações de condensação.

O ácido atua como um agente quelante que liga quimicamente os cátions que estão dissolvidos como sais em solução aquosa. Os cátions podem ser utilizados na forma de cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos [28].

A solução contendo os cátions e a solução de ácido cítrico são misturadas com um álcool polihidroxílico e mantidos sob agitação e aquecimento até ser obtida uma solução límpida. O aquecimento a temperaturas moderadas (entre 150 °C e 250 °C) causa uma reação de condensação, ou seja, ocorre a poliesterificação entre o complexo metal-quelato e o álcool polihidroxílico com a formação de uma molécula de água. Um esquema da reação é mostrado na figura 2 [21].

O processo mais comum consiste na dissolução de 1 mol do metal, em geral na forma de nitrato, e de 2 a 8 mols de ácido cítrico e um excesso de álcool polihidroxílico (etileno glicol) até a formação de uma solução límpida. Com a remoção do solvente por evaporação, não ocorre a cristalização, em vez disso, uma resina polimérica é formada, contendo os metais “presos” na rede polimérica. A calcinação desta resina remove os constituintes orgânicos deixando como “resíduo” a composição cerâmica desejada [28].

Figura 2. Esquema das reações desenvolvidas no processo Pechini.

Existem duas reações básicas que fazem parte do processo de síntese do precursor cerâmico: a quelação entre os cátions complexados e o ácido cítrico e a poliesterificação do ácido hidroxicarboxílico com o etileno glicol em uma solução levemente ácida [32].

Durante o aquecimento a temperaturas moderadas, ocorre a poliesterificação e o excesso de água é removido, resultando na resina polimérica sólida, que pode ou não apresentar ligações cruzadas (podendo ser dissolvida em água quente), dependendo da estequiometria [28].

Com o aumento da temperatura durante a síntese, a solução torna-se mais viscosa, com a formação de bolhas e espuma, acompanhada da mudança de cor da solução até a gelificação, sem a formação de precipitado visível ou turbidez [33].

A calcinação em torno de 400 °C provoca a quebra das cadeias poliméricas e a queima do material. Nesta etapa, assume-se que há uma pequena segregação dos cátions que se mantêm aprisionados na

rede polimérica. O aquecimento entre 500 °C e 900 °C promove a oxidação dos cátions, formando cristalitos dos óxidos desejados [28].

A composição em massa na qual ocorre uma maior expansão da resina é a que apresenta a razão ácido cítrico: etileno glicol igual a 60:40, em massa. A resina expandida é facilmente desaglomerada antes ou depois da calcinação. O tamanho das partículas após a calcinação está relacionado com a forma e tamanho das partes da resina “queimada” [28].

A água é necessária em quantidade suficiente para garantir a mistura homogênea de todos os componentes. Durante o aquecimento, o excesso de água tende a ajudar a expansão da resina, próximo ao seu ponto de ebulição [28]. O excesso de água na solução de partida implica em dois casos. Primeiro, quando a mistura aquosa é rapidamente aquecida para a queima em um forno pré-aquecido, a ebulição tumultuada pode fazer com que algumas partículas de substância polimérica saiam da solução. Segundo, como a formação de vapores e a poliesterificação do precursor ocorrem simultaneamente, o vapor d'água quebra a nova rede polimérica formada, levando à formação de uma resina menos porosa [34].

Os precursores orgânicos não atuam somente como agentes quelantes e formadores da resina, mas também fornecem calor de combustão para a calcinação [28,34]. Se for utilizado muito material orgânico, pode ocorrer um efeito negativo, pelo aumento da temperatura durante a calcinação. A matéria orgânica excessiva normalmente queima na forma de chamas, o que resulta em aglomerados parcialmente sinterizados [34]. A temperatura mais elevada faz com que ocorra a formação de cristalitos maiores, que estão fortemente aglomerados. O conteúdo de carbono residual no pó calcinado é indesejado, mas temperaturas de calcinação mais baixas podem não ser suficientes para queimar toda a matéria orgânica [28].

O ácido poliacrílico pode ser utilizado na síntese, em substituição ao ácido hidrocarboxílico. Por ter uma maior funcionalidade, como mostra a figura 3, o ácido poliacrílico permite a formação de um maior

número de ligações cruzadas durante a formação da resina polimérica, aumentando a homogeneidade química e diminuindo a tendência de segregação durante o aquecimento e a calcinação. Um possível benefício é a diminuição da quantidade de etileno glicol necessária para formar a resina [28].

O ponto de gel representa a composição crítica da mistura ácido cítrico: etileno glicol na qual se inicia a formação de um gel polimérico insolúvel na solução de partida. No ponto de gel, a solução perde a sua fluidez, o que implica na formação de uma rede tridimensional [32]. Para a gelificação de 1 mol de ácido cítrico, deve ser adicionado pelo menos $3/4$ de mol de etileno glicol. Do mesmo modo, $2/3$ de mol de ácido cítrico são necessários para gelificar 1 mol de etileno glicol [32].

Figura 3. Comparação da estrutura molecular e funcionalidades do **(a)** ácido cítrico e **(b)** ácido poliacrílico [28].

II.1.2. Técnica do Citrato Amorfo

Esta técnica é conhecida por sintetizar materiais para a produção de cerâmicas de alta qualidade. As vantagens atribuídas a esta técnica são a mistura homogênea dos constituintes, bom controle da estequiometria e a produção de partículas reativas submicrométricas utilizando um processo relativamente rápido [35]. A técnica do citrato amorfo preserva a homogeneidade da solução aquosa no gel e também

no óxido final, com vantagens na produção de óxidos dopados de alta homogeneidade [36].

Esta técnica foi proposta por P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly, A. Sugier [30] para a produção de cerâmicas com várias aplicações, entre elas, catalisadores, pigmentos e cerâmicas especiais. Podem ser utilizados um número qualquer de elementos metálicos em proporções diversas, dispersos numa massa vítrea em escala atômica de maneira perfeitamente homogênea. Os pós obtidos são constituídos de partículas muito pequenas e de superfície específica muito elevada ou de aglomerados constituídos de tais partículas [30].

A técnica do citrato amorfo consiste na preparação de compostos químicos constituídos de oxigênio e pelo menos dois elementos e na formação de uma solução estável dos íons constituintes associados a um composto químico preparado pela adição de uma substância orgânica [30].

Esta substância orgânica é fortemente complexante e se decompõe sob a ação do calor, ocorrendo inicialmente uma rápida concentração da solução, para evitar a precipitação e uma posterior desidratação, seguida de uma decomposição térmica [30].

Os materiais de partida à base de misturas amorfas, para a síntese de cerâmicas avançadas, retêm os íons metálicos necessários à síntese em uma boa homogeneidade. Esta mistura pode ser obtida a partir de soluções contendo os íons e um ácido orgânico polifuncional que tenha no mínimo uma função hidroxila e uma função carboxila, com por exemplo os ácidos cítrico, maleico, tartárico, glicólico, ou láctico [25]. Baseado nesta definição, é mais adequado chamar esta técnica de polimerização em meio orgânico. A estrutura do ácido cítrico é mostrada na figura 4. O ácido cítrico promove a regularidade desses íons, ou seja, a cristalinidade do material [37].

Figura 4. Estrutura do ácido cítrico.

Para cada 3 moléculas de ácido cítrico presentes na solução inicial, 1 permanece sem combinar com nenhum elemento e pode ser removida da mistura por evaporação ou decomposição. A formação dos complexos libera íons NO_3^- , que ficam livres para produzir ácido nítrico e vários óxidos de nitrogênio [36].

A quantidade de ácido cítrico utilizada nesta técnica está relacionada em equivalente-grama: 1 equivalente grama de ácido cítrico para cada equivalente grama total de metal. Esta é a quantidade mínima de ácido cítrico necessária para que todos os íons metálicos sejam complexados pelo metal [25,31,35]. A quantidade do composto complexante depende da composição do material que será produzido. Utiliza-se de preferência entre 0,5 a 2 equivalente-grama do ácido para cada equivalente-grama do complexo [30]. A quantidade mínima de ácido cítrico é utilizada para fazer com que os íons metálicos fiquem ligados ao ácido, caso todos os íons NO_3^- sejam eliminados [36].

O ácido cítrico dissolve em solução aquosa, produzindo os íons H_2Cit^- , HCit^{2-} e Cit^{3-} , onde Cit corresponde ao ânion citrato. Para valores de pH baixos, o íon H_2Cit^- é predominante na solução. Valores altos de pH favorecem a formação do íon Cit^{3-} . Os precursores são higroscópicos devido à presença de ácido cítrico livre e nitratos metálicos [35].

A eliminação de ácido cítrico ocorre de acordo com uma reação do tipo [31]:

Esta reação, que é acompanhada por uma forte eliminação de CO_2 , indica o índice de oxidação de uma partícula do ácido orgânico [31].

A complexidade da composição utilizada e a viscosidade elevada impedem a precipitação dos compostos. As soluções viscosas assim obtidas são bastante estáveis. Devido à sua estabilidade, a solução pode ser desidratada sem risco de ocorrer precipitação e segregação dos cátions [31].

Um passo importante na preparação do precursor é a desidratação rápida da solução a temperaturas não muito elevadas [25]. A desidratação produz inicialmente uma solução viscosa que depois se transforma em um sólido vítreo, amorfo e transparente que se decompõe, com o tratamento térmico, obtendo-se o óxido [30]. Para obter um óxido de composição homogênea, é necessário evitar a segregação das espécies metálicas presentes na solução. Assim, a etapa de evaporação/ concentração altera a viscosidade da solução, impedindo a formação de compostos cristalinos intermediários [30].

A última etapa do processo é a decomposição do precursor, que pode ser realizada em atmosfera controlada ou não, a uma temperatura superior a 200 °C e, em particular, próxima de 600 °C. A condição essencial é que esteja no domínio de estabilidade ou de metaestabilidade dos óxidos produzidos. Em geral, é interessante uma rápida calcinação para evitar a segregação dos elementos antes da formação do óxido desejado [30].

Para precursores à base de nitrato-citrato, existem 2 tipos de reações de pirólise: o tipo I é caracterizado pela reação contínua relacionada a uma reação energética, correspondente a precursores que contêm íons nitrato e metais, que possuem uma forte atividade catalítica e ocorre com precursores contendo, por exemplo, Fe, Ni, Ag, Cu, Co, que possuem uma forte atividade catalítica durante o processo de oxidação [31,36].

O segundo tipo de comportamento na pirólise, tipo II, é identificado pelo processo em dois estágios, no qual uma etapa intermediária de decomposição ocorre devido à formação de um precursor estável semidecomposto, que consiste num sal duplo (misto) de citrato [31,36].

A diferença entre os dois tipos de pirólise não é o mecanismo de reação, mas está associada à estabilidade do citrato produzido durante a perda de nitratos da solução [36]. Na pirólise do tipo I, o fenômeno ocorre de maneira contínua a partir de 80 °C - 100 °C até o final da decomposição. Para o outro tipo de decomposição (pirólise do tipo II), existe uma etapa intermediária entre 110 °C - 150 °C [31].

A decomposição térmica ao ar, para materiais que apresentam o comportamento do tipo I, termina em temperaturas relativamente baixas (350 °C - 400 °C). O precursor semidecomposto (comportamento do tipo II) é um sólido granulado opaco, que conserva as características dos íons metálicos que o constitui [31]. Na pirólise do tipo II, o ácido cítrico, devido à semidecomposição, permanece uma fração intacto e ligado aos íons metálicos e uma outra fração é decomposta ou oxidada completamente [31].

O primeiro estágio da pirólise do tipo II implica na auto-oxidação do precursor vítreo, em que a maior parte dos íons nitrato é eliminada, provocando a oxidação completa de uma grande quantidade de ácido cítrico não combinado. O precursor semidecomposto oriundo desta reação aparece ainda como um hidroxicitrato misto [31].

A pirólise completa ao ar dos precursores vítreos fornece uma mistura de gases constituída de CO₂, vapor de água e óxidos de nitrogênio [25]. A pirólise do ácido cítrico anidro, ao ar, é mostrada na figura 5.

A desidratação é feita a ~80 °C, à pressão atmosférica ou sob vácuo e com o decorrer do tempo pode ocorrer ebulição. Com o aumento da viscosidade, torna-se mais difícil a formação das bolhas. Depois de uma certa etapa do processo, é observada a formação de uma massa rígida que constitui o precursor vítreo [30,31]. A qualidade do precursor

obtido depende, por sua vez, da decomposição do sistema e da evaporação. Esta deve ser rápida o suficiente e acompanhada de uma agitação da solução para impedir a cristalização.

Figura 5. Curva de análise termogravimétrica do ácido cítrico anidro, ao ar.

A massa rígida obtida é constituída de um tipo de estrutura, formada por inúmeros pequenos alvéolos transparentes. O aspecto vítreo do precursor sugere que ele seja amorfo. O precursor é extremamente higroscópico e a coloração depende principalmente da natureza e concentração dos íons metálicos [30, 31].

O precursor vítreo é considerado um sólido complexo, sem uma ordem regular, onde se verificam ligações entre as funções ácido e álcool do ácido complexante (e, eventualmente, dos seus produtos de decomposição parcial) e os íons metálicos. A existência de mais de uma função no ácido orgânico permite a uma mesma molécula se combinar com dois ou mais cátions diferentes. O precursor vítreo tem a aparência de um polímero tridimensional. A ausência de ordem devido à ruptura ao acaso das diversas ligações explica o amorfismo do precursor e suas propriedades, sabendo que ele é homogêneo macroscopicamente e isotrópico [31].

A pirólise de sais orgânicos amorfos permite obter uma grande variedade de óxidos mistos ou em solução sólida, puros ou dopados, de homogeneidade perfeita. O método praticamente não apresenta nenhuma limitação no que se refere a sua natureza e composição. A pirólise pode ocorrer a temperaturas relativamente baixas para a obtenção de óxidos com partículas ultrafinas e a utilização de temperaturas mais altas ajustadas ao processo permite um aumento na granulometria [31].

Este método permite obter cerâmicas com densidade próxima da densidade estrutural ou cristalográfica [31]. Qualquer que seja o aspecto e as características do precursor, os produtos que são obtidos a partir da decomposição térmica são constituídos por partículas muito finas, de dimensões entre 10 e 500 nm [30].

A figura 6 apresenta um esquema das reações que podem ocorrer durante a decomposição térmica dos complexos formados na solução.

J.Am. Ceram. Soc. 82 [6] (1999) 1409-1415.

Figura 6. Esquema das reações que ocorrem durante a decomposição térmica dos complexos metal-citrato formados durante a síntese.

II.1.3. Técnica do PVA

O composto álcool polivinílico (PVA) é uma substância efetiva e versátil devido à sua estabilidade em solução, sua compatibilidade química com diversos componentes e sua variedade de tipos, de acordo com as características de síntese [38]. Devido à sua solubilidade em água e suas características de queima limpa (sem deixar resíduos), o PVA é utilizado em várias aplicações que requerem um ligante temporário, como na fabricação de cerâmicas, na conformação de pós cerâmicos a verde [38,39].

O álcool polivinílico:

O álcool vinílico não é um monômero estável para a polimerização: assim, ele sofre um rearranjo para formar acetaldeído, como mostra a figura 7. O PVA é produzido comercialmente a partir de ésteres vinílicos. O produto deste processo é um copolímero de álcool vinílico e acetato vinílico [38]. A água atua como um agente finalizador da polimerização do PVA [40].

Figura 7. Estrutura do PVA (x corresponde a 88-99 mol% e y, 1-12 mol%) [40].

A razão entre o álcool e o acetato é uma das propriedades principais do PVA e determina suas características. A quantidade de funcionalidade de álcool vinílico, ou seja, o número de funções –OH presente na substância, expressa em mol% de unidades de álcool vinílico, é chamada de grau de hidrólise. O grau de hidrólise é o fator principal que determina a cristalinidade do PVA e as características de solubilidade [38].

A viscosidade da solução de PVA é influenciada pelas ligações de hidrogênio intra e inter cadeias, formadas entre os grupos hidroxila polares das moléculas de PVA [40,41]. A extensão das pontes de hidrogênio entre as cadeias e entre soluto-solvente é determinada pelo grau de hidrólise, definido por [42]:

$$\text{grau de hidrólise} = x / (x+y) \cdot 100\% \quad (6)$$

onde x e y são as frações molares dos grupos hidroxila e acetato, respectivamente, especificados na fórmula estequiométrica da figura 7 [42].

A vantagem de se utilizar o PVA é que a extensão das pontes de hidrogênio pode ser ajustada pela variação do seu grau de hidrólise [42]. A tabela 1 mostra os diferentes graus de hidrólise que podem ser encontrados no PVA.

Tabela 1. Definições de graus de hidrólise [38].

Grau	Hidrólise (mol%)
Super	99,3+
Totalmente	98,0-98,9
Intermediário	95,0-97,0
Parcialmente	87,0-89,0
Baixo	79,0-81,0

O PVA é um polímero predominantemente amorfo, mas existem alguns cristalitos que são formados como resultado de segmentos alinhados da cadeia polimérica que interagem entre si. O número de cristalitos formados, ou grau de cristalinidade, varia com o grau de hidrólise. O PVA parcialmente hidrolisado possui uma cristalinidade de cerca de 25%, enquanto que o PVA totalmente e super hidrolisado possui uma cristalinidade de 50% [38].

A cristalinidade do PVA é resultado das ligações do tipo ponte de hidrogênio entre as cadeias poliméricas. Quando duas cadeias aproximam-se, elas podem se alinhar de tal maneira que o hidrogênio de um grupo hidroxila pode interagir com o oxigênio do grupo hidroxila da cadeia vizinha. Embora este tipo de ligação tenha uma força inferior às ligações químicas, as várias pontes de hidrogênio formadas ao longo da cadeia possuem uma forte energia de ligação associada a elas [38].

Isto explica porque, ao se dissolver o PVA, a solução deve ser aquecida para alcançar a completa solubilização: uma quantidade de energia deve ser fornecida para romper as ligações entre os grupos hidroxila das cadeias adjacentes [38].

Figura 8. Representação da formação das ligações do tipo ponte de hidrogênio, relacionada com o grau de hidrólise.

Na figura 8, as ligações entre carbonos são representadas por linhas contínuas, com as ligações dos grupos hidroxila. Com a aproximação das cadeias, ocorre a interação entre o oxigênio de uma cadeia e o hidrogênio da outra cadeia. **(A)** alto grau de hidrólise (>98%), resultando em ligações fortes. **(B)** baixo grau de hidrólise (~88%), resultando em menor quantidade de pontes de hidrogênio [38].

O aumento do grau de hidrólise torna o polímero mais cristalino e forma ligações de ponte de hidrogênio mais fortes. Assim, a solubilidade do PVA diminui com o aumento do grau de hidrólise [42]. O A massa molecular do PVA também afeta a solubilidade. Polímeros com alta massa molecular necessitam de maior energia para a completa

dissolução [38]. A tabela 2 apresenta o grau de polimerização e a faixa de massa molecular associada.

A etapa crítica do processo de dissolução do PVA é a dispersão das partículas em água. É importante adicionar o PVA lentamente, utilizando boa agitação e água fria, pois as partículas irregulares se aglomeram rapidamente, dificultando a dissolução. Uma vez que as partículas estejam bem dispersas na água fria, a solução pode ser aquecida entre 85 °C e 95 °C, por no mínimo, 30 minutos. O polímero em solução é estável nesta temperatura [38].

Tabela 2. Relações entre massa molecular e viscosidade da solução de PVA [38].

Classe de PVA	Grau de polimerização	Faixa de massa molecular	4% viscosidade (cP)*
Ultra baixo	150-300	13.000-23.000	3-4
Baixo	350-650	31.000-50.000	5-7
Intermediário	700-950	60.000-100.000	13-16
Médio	1000-1500	125.000-150.000	28-32
Alto	1600-2200	150.000-200.000	55-65

* 1 cP = 1 x 10⁻³ Pa.s

Com o aquecimento, durante a solubilização, as pontes de hidrogênio são rompidas pela energia térmica, aumentando a solubilidade do PVA. Sob resfriamento, espera-se que as pontes de hidrogênio possam se rearranjar, aumentando a viscosidade da solução e criando uma estrutura de gel [42].

A figura 9 mostra um diagrama esquemático das relações entre viscosidade da solução e grau de hidrólise e entre solubilidade e grau de hidrólise das soluções aquosas de PVA. A viscosidade aparente diminui com uma inicial diminuição do grau de hidrólise e depois passa a aumentar com a diminuição do grau de hidrólise. Ao contrário, a solubilidade mostra um máximo com a variação da extensão da

hidrólise. As curvas de solubilidade e grau de hidrólise são função da massa molecular do polímero, da concentração do soluto, tempo de armazenamento da solução e temperatura ambiente [42].

Figura 9. Diagrama esquemático de relação entre viscosidade aparente e grau de hidrólise e entre solubilidade e grau de hidrólise para soluções aquosas de PVA [42].

A técnica de polimerização utilizando o PVA

A técnica de polimerização utilizando o PVA ou, simplesmente, técnica do PVA é um método químico simples e versátil que pode ser utilizado para a preparação de pós finos de óxidos e outros materiais a temperaturas relativamente baixas e a partir de reagentes de laboratório facilmente encontrados [43,44]. O processo compreende a desidratação térmica de uma solução homogênea de nitratos metálicos e álcool polivinílico. A pirólise dessa mistura orgânica homogênea resulta no sistema óxido desejado [44]. O PVA se decompõe exotermicamente a temperaturas menores que 500 °C, sem deixar resíduos.

A técnica compreende a evaporação rápida de uma solução aquosa 10% em massa de álcool polivinílico e dos nitratos dos metais desejados, seguida de uma calcinação para a obtenção do pó. A quantidade de PVA na mistura final está relacionada com a razão molar íon metálico : monômero vinílico [39,40,41,43]. A proporção de PVA utilizada é tal que existem 4 vezes mais cargas positivas (valência dos cátions) do que cargas negativas (grupos OH^- no final da molécula de PVA) [40].

A estrutura polimérica do PVA mantém a viscosidade da solução e inibe a segregação ou precipitação dos constituintes metálicos da solução. A evolução do aquecimento a partir da combustão da matéria orgânica facilita a reação entre os constituintes metálicos a temperaturas externas relativamente baixas [43]. A figura 10 apresenta os tipos de interação que podem ocorrer para a formação da resina polimérica.

Figura 10. Interações entre a cadeia polimérica do PVA e os íons metálicos para a formação da resina. **(a)** interação com os grupos -OH, **(b)** ligações químicas com a cadeia polimérica.

Quando o volume da solução de PVA e nitratos metálicos é reduzido por evaporação, os íons nitrato (NO_3^-) promovem um meio de oxidação *in situ* para a decomposição do PVA. Quando a desidratação se completa, os nitratos se decompõem com a formação de vapores de NO_2 , formando uma resina orgânica. Este precursor é então desaglomerado e calcinado, obtendo-se assim o óxido desejado [39,30,44].

A liberação de gases como NO_2 e H_2O (vapor d'água) no estágio inicial e CO , CO_2 e H_2O nos estágios posteriores do processo de decomposição, resultam em um material altamente poroso que produz óxidos de partículas finas. A evolução dos gases não auxilia somente a desintegração do produto, mas também dissipa o calor de combustão, inibindo a sinterização das partículas mais finas [44].

A baixa temperatura de decomposição exotérmica (400 °C - 500 °C) do material orgânico presente no precursor reduz a temperatura de processamento para a preparação de qualquer óxido

misto ^[44]. A expansão do gel ocasionada pela evolução dos gases ocorre até a secagem completa do precursor ^[40]. A agitação constante é necessária para auxiliar a saída de vapor da solução ^[39].

A adição do PVA à solução de nitratos torna a solução viscosa sem ocorrer precipitação. Para a preparação de pós homogêneos, é necessário distribuir os cátions ao longo da resina. Uma quantidade suficiente de água é necessária para garantir a mistura homogênea dos materiais de partida. Durante a evaporação, a água auxilia a saída dos gases no seu ponto de ebulição. A solução é convertida em uma massa porosa e facilmente desaglomerada, transformando-se em um pó precursor fino. Assume-se que não há segregação dos vários cátions que permanecem aprisionados na massa evaporada ^[39].

Os resíduos de carbono a partir do PVA fornecem calor de combustão durante a calcinação do precursor. Quando é utilizado excesso de PVA na solução de partida, a grande quantidade de resíduos de carbono no precursor aumenta a temperatura local durante a calcinação ao ar. Este aumento da temperatura local produz cristalitos maiores que estão fortemente aglomerados ^[39].

A comparação da análise térmica diferencial (ATD) do pó precursor com a ATD do PVA puro mostra que a decomposição do PVA ocorre a temperaturas mais altas (500 °C) do que a da resina precursora ^[39] e que a decomposição do PVA ocorre de maneira gradual ^[45]. A diminuição desta temperatura pode ser atribuída à presença de metais no precursor, obtidos através da evaporação da solução. Durante a decomposição térmica do PVA, duas reações acontecem: eliminação de água e ácido acético, resultados da desidratação e eliminação dos grupos acetato residual e a despolimerização do PVA, produzindo aldeídos insaturados ^[45]. A reação de decomposição é mostrada na figura 11.

Óxidos metálicos são conhecidos por atuar como eficientes catalisadores na oxidação de resíduos de carbono ao ar ^[46]. Assim, a presença dos cátions causa uma diminuição da temperatura de ignição e aumenta a taxa de oxidação dos resíduos de carbono ^[39].

Uma das principais vantagens desta técnica em relação à técnica desenvolvida por Pechini é a menor quantidade de matéria orgânica liberada e portanto uma menor dificuldade de eliminação deste material.

Figura 11. Esquema da eliminação de água e ácido acético do PVA durante a decomposição térmica [45].

II.2. Revisão Bibliográfica

A obtenção de materiais cerâmicos através de técnicas químicas em solução tem sido amplamente estudada pois estas permitem a síntese de pós com características otimizadas e homogeneidade química a partir de tratamentos térmicos a temperaturas relativamente baixas. Dessa maneira, será apresentada uma revisão bibliográfica relacionada com as técnicas de síntese utilizadas neste trabalho.

II.2.1. Técnica dos Precursores Poliméricos

Entre as três técnicas de síntese utilizadas neste trabalho, a técnica dos precursores poliméricos, desenvolvida por Pechini [24], tem sido a mais empregada no preparo de diversas composições cerâmicas. Como a literatura sobre a utilização da técnica dos precursores poliméricos para a síntese de materiais cerâmicos é muito vasta, podendo ser obtidos materiais como ThO₂, ZrO₂, CeO₂, SrTiO₃, perovskitas, supercondutores, titanatos [28,46-51] entre outros e o

principal objetivo desta revisão bibliográfica é exemplificar o uso da técnica, serão brevemente apresentados resultados obtidos para materiais cerâmicos condutores de íons oxigênio, em analogia ao material utilizado.

II.2.1.1. Soluções sólidas à base de óxido de háfnio

As soluções sólidas à base de óxido de háfnio são preparadas através, principalmente, da técnica de termólise de complexos com ácido oxálico [52,53]. Entretanto, não foram encontradas referências sobre a utilização da técnica dos precursores poliméricos para a obtenção de soluções sólidas de HfO_2 .

II.2.1.2. Soluções sólidas à base de óxido de tório

O dióxido de tório, ThO_2 , possui uma temperatura de fusão das mais elevadas entre os óxidos cerâmicos ($T_f = 3300\text{ }^\circ\text{C}$). Isto torna necessário utilizar temperatura igual ou superior a $2000\text{ }^\circ\text{C}$ para obter uma densificação suficiente para fins de aplicação.

O único trabalho de pesquisa envolvendo o ThO_2 encontrado refere-se à obtenção da solução sólida ThO_2 : x mol% Y_2O_3 utilizando a técnica dos precursores poliméricos com o objetivo de reduzir a temperatura de sinterização [51].

As matérias-primas utilizadas foram os nitratos dos cátions. O material produzido apresentou os principais picos de difração de raios X da estrutura fluorita (óxido de tório), com aglomerados de $1,1\text{ }\mu\text{m}$ e partículas com tamanho menor que 30 nm , de acordo com a distribuição de tamanhos de partículas por espalhamento laser e micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão, respectivamente. Os pós obtidos pela técnica dos precursores poliméricos apresentaram uma distribuição estreita de tamanho de partículas, o que permitiu atingir mais de 90% da densidade teórica para a temperatura de sinterização de $1550\text{ }^\circ\text{C}$ [51].

O material sinterizado, produzido pela técnica dos precursores poliméricos, apresentou uma resistividade cerca de 30 vezes menor que o material sinterizado obtido pela mistura de óxidos e possui um tamanho médio de grão de 0,3 μm , observado nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura [51].

II.2.1.3. Soluções sólidas à base de óxido de zircônio

Para o dióxido de zircônio, ZrO_2 , foram encontrados diversos trabalhos na literatura utilizando a técnica dos precursores poliméricos. Nesta revisão serão citados os trabalhos que envolvem, como cátion dopante, um elemento de terra rara.

Os trabalhos mostram algumas alterações no procedimento desenvolvido por Pechini, principalmente nas relações molares e na ordem de adição dos reagentes para a polimerização [33,46,54-58].

Em 1994, Yashima desenvolveu um trabalho sobre a solução sólida $\text{ZrO}_2\text{:CeO}_2$ [46], que apresenta boas propriedades mecânicas. O precursor polimérico foi calcinado a 450 °C / 1 h, sendo que ele sofreu uma auto-combustão. O pó obtido foi sinterizado a 1590 °C.

Os resultados mostraram que os orgânicos são eliminados acompanhados de reações exotérmicas, na faixa de temperatura entre 300 °C e 900 °C, com uma perda de massa entre 80% e 90%. De acordo com a quantidade de CeO_2 utilizada como dopante, os difratogramas de raios X mostraram picos referentes à estrutura cúbica ou tetragonal. Entretanto, a análise por espectroscopia Raman mostrou que as amostras apresentavam a fase tetragonal, ou seja, o espalhamento Raman consegue detectar as pequenas diferenças existentes entre os eixos *a* e *c* da estrutura cristalina [46].

Pós cerâmicos à base de zircônia dopada com óxido de lantânio ($\text{ZrO}_2\text{:La}_2\text{O}_3$) foram obtidos pela técnica dos precursores poliméricos [54], calcinados a 750 °C e caracterizados através da difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados da difração de raios X mostraram os principais picos referentes à fase tetragonal da zircônia,

confirmando a estabilização do óxido de zircônio. Pela microscopia eletrônica de varredura pode-se observar que o pó apresentava partículas com tamanho submicrométrico [54].

Soluções sólidas de $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ preparadas pela técnica dos precursores poliméricos [55], baseada na poliesterificação entre o ácido cítrico e o etileno glicol, foram calcinadas a 450 °C e depois tratadas termicamente a várias temperaturas e caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Raman, análise térmica diferencial e análise termogravimétrica [55].

Os resultados mostraram que o precursor apresentava-se amorfo e o aumento da temperatura do tratamento térmico aumentou a cristalinidade do material. A perda de massa foi de aproximadamente 60% e através da espectroscopia Raman, pode-se observar uma pequena banda, relacionada com a presença de vacâncias [55].

Outros trabalhos referentes à solução sólida zircônia-céria [56,57] foram desenvolvidos pela técnica dos precursores poliméricos para o estudo das características dos pós e sinterização [57], relações entre ácido cítrico e etileno glicol e entre íon metálico e ácido cítrico, temperatura de calcinação, formação das fases e morfologia dos pós [56]. Demonstrou-se que esta rota de síntese é um método efetivo para a preparação de pós com tamanho de partículas nanométrico [57], conseguindo-se assim um alto valor para a superfície específica, alcançando 74 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e que a sinterabilidade depende do teor de CeO_2 adicionado, do estado de aglomeração das partículas e da quantidade de fase monoclinica, obtendo-se assim densidades relativas teóricas entre 86% e 97% da densidade teórica. Pós não-aglomerados podem ser obtidos de acordo com as condições de síntese [56].

O trabalho de Yamamoto também refere-se à solução sólida $\text{ZrO}_2\text{:CeO}_2$ [33]. De acordo com os autores, a desvantagem da técnica dos precursores poliméricos é a dificuldade de remoção efetiva da grande quantidade de material orgânico introduzida durante o processamento. A resina obtida foi tratada termicamente a 400 °C / 5 h e o pó precursor foi calcinado a 600 °C ou 800 °C.

Os resultados obtidos mostraram que as amostras apresentavam picos da fase tetragonal da zircônia, na região de alto ângulo, de acordo com os difratogramas de raios X, o que está de acordo com os resultados obtidos por espectroscopia Raman [33].

Ainda relacionado com a síntese de eletrólitos sólidos à base de zircônia, foram preparadas soluções sólidas de $\text{ZrO}_2\text{:Gd}_2\text{O}_3$ também pela técnica dos precursores poliméricos [58]. O precursor obtido foi calcinado a 250 °C / 1 h e 800 °C / 1 h. Os pós obtidos foram caracterizados por análise térmica diferencial e termogravimétrica, difração de raios X, superfície específica, distribuição de tamanho de partículas, análise dilatométrica.

Os resultados mostraram que há uma perda de massa de cerca de 90% e que acima de 750 °C a resina está completamente decomposta. Os pós apresentavam tamanho nanométrico de partículas. O difratograma de raios X apresentou picos referentes somente à fase cúbica, mostrando assim a estabilização total da zircônia [58].

II.2.1.4. Soluções sólidas à base de óxido de cério

Soluções sólidas de CeO_2 dopadas foram obtidas pela técnica dos precursores poliméricos por Mogensen [47] e sinterizadas a 1600 °C / 2 h, obtendo-se assim compactos com densidades próximas de 90% da densidade teórica. Através da difração de raios X, verificou-se a presença de picos relacionados com a estrutura cúbica tipo fluorita, característica do óxido de cério.

As medidas de resistividade elétrica dos materiais mostraram que o valor máximo de condutividade foi obtido para a solução sólida $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e que a resistividade do contorno de grão é relativamente baixa a 1000 °C. Os resultados experimentais mostraram que o requisito de se produzir materiais com condutividade iônica maior que $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$, para utilização como eletrólitos sólidos, é fácil de se conseguir pela técnica dos precursores poliméricos.

Dragoo e Chiang ^[59] sintetizaram soluções sólidas de céria-ítria e céria-gadolínia por três técnicas químicas, entre elas uma adaptação do método desenvolvido por Pechini. As resinas obtidas foram calcinadas entre 600 °C e 800 °C, compactadas e sinterizadas em atmosfera de argônio entre 1520 °C e 1530 °C por 8 h a 18 h.

Os resultados mostraram que os picos observados através da difração de raios X do corpo sinterizado estão relacionados somente com a fase fluorita. As análises químicas da céria-gadolínia mostraram que os principais contaminantes são Mg e Si, que estão associados à regiões de baixa densificação e poros grandes. Em algumas dessas regiões foi observado o aumento da concentração de Gd.

Outro trabalho referente à obtenção de soluções sólidas de céria pela técnica dos precursores poliméricos é o trabalho de Kim ^[60], referente ao estudo do efeito da adição de co-dopantes em soluções sólidas de céria-gadolínia. Os precursores obtidos foram calcinados a 450 °C / 5 h, peneirados com peneira de malha 120 mesh (125 µm), tratados a 950 °C / 1 h e moídos por 20 h em moinho de bolas, com meios de moagem de zircônia. Os compactos foram sinterizados a 1400 °C / 2 h ao ar. Todas estas etapas mostram a dificuldade de se obter soluções sólidas à base de céria com alta sinterabilidade.

II.2.2. Técnica do Citrato Amorfo

Uma das maneiras de se obter óxidos homogêneos é partir de misturas amorfas que contenham na sua “estrutura” os íons metálicos distribuídos de maneira homogênea ^[25]. A técnica conhecida por citrato amorfo permite a obtenção de precursores amorfos com aparência vítrea ou de espuma sólida constituída de células com paredes vítreas ^[25,31,30,61].

Em um dos trabalhos de Marcilly ^[25], a análise termogravimétrica mostrou que os íons instáveis (nitratos) se decompõem no intervalo entre 90 °C e 100 °C e que temperaturas próximas a 600 °C são

suficientes para a pirólise do precursor. Os produtos da pirólise são o CO, CO₂, H₂O e NO_x.

A adição de NH₃ pode facilitar a dissolução dos componentes na solução, melhorando a homogeneidade da mesma [31]. Os precursores obtidos são higroscópicos, devido à presença de ácido cítrico livre e nitratos metálicos [31,36] e podem apresentar uma decomposição térmica do tipo I ou do tipo II, de acordo com as características do precursor [31].

Materiais como os precursores de Fe₂O₃, Al₂O₃, apresentam decomposição térmica do tipo I (fenômeno contínuo a partir de 80 °C ou 100 °C, até o final do tratamento, que ocorre a temperaturas relativamente baixas, cerca de 400 °C); já o YAlO₃ apresenta decomposição térmica do tipo II, com um patamar intermediário, entre 150 °C e 250 °C, referente à formação de um precursor semi-decomposto metaestável [31,62].

Como há a introdução de um componente orgânico na síntese de materiais inorgânicos, existe uma pequena quantidade de matéria orgânica presente no óxido final, mesmo após a calcinação. Esta quantidade é determinada pelo teor de carbono residual. Para o YAlO₃, utilizando-se uma razão metal: ácido cítrico igual a 1:2, com uma calcinação a 600 °C / 3 h, o teor de carbono determinado estava próximo a 2% em peso [31].

No trabalho de Sale, no qual foi estudada a síntese e caracterização de perovskitas do tipo La_{1-x}Sr_xMnO₃ [35], observou-se, através das micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, que a aparência amorfa e “fofa” das partículas é alterada para uma aparência particulada com o aumento da temperatura de calcinação. A análise de teor de carbono residual apresentou valores entre 5,41% em peso para temperatura de calcinação de 400 °C / 2 h e 0,09% em peso para uma temperatura de 1400 °C / 2 h. A uma temperatura intermediária de 700 °C / 2 h, o teor de carbono residual determinado foi de 2,75% em peso. As amostras preparadas a 700 °C analisadas por adsorção gasosa apresentaram uma área específica de ~18 m².g⁻¹.

Para materiais como compostos contendo Y-Ba-Cu-O ou La-Ba-Sr-Cu-O, observa-se, no trabalho de Sale [62], uma diferença no comportamento durante a decomposição térmica, sendo caracterizados como do tipo II e tipo I, respectivamente. A diferença entre os processos tipo I e tipo II não está relacionada com o mecanismo de reação e sim com a estabilidade com complexos metal-citrato formado [35]. Quanto menor a temperatura de decomposição/oxidação dos precursores, menor é a temperatura de início de sinterização e maior é a retração linear, em porcentagem, devido à diferença de tamanho das partículas do pó precursor [62].

A técnica do citrato amorfo demonstrou ser eficiente na obtenção do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [36,63], com o cuidado de manter o pH da solução inicial próximo a 6 para evitar a precipitação do Ba^{2+} . O precursor é amorfo à difração de raios X e a fase cristalina, sem a presença de fases intermediárias, foi obtida a partir de 900 °C; a análise termogravimétrica mostrou uma perda de massa próxima de 70%. A utilização de acetatos e não nitratos como fonte dos íons é preferível para se evitar uma eventual combustão espontânea [63].

Composições metálicas de Cu-Co-Al foram sintetizadas por Di Cosimo [64,65] através da técnica do citrato amorfo. As curvas de análise térmica diferencial ao ar mostraram que os picos exotérmicos principais encontram-se a 135-145 °C e entre 275-285 °C e a perda de massa total está entre 60 e 70% [64]. A análise por espectroscopia de infravermelho mostrou as mudanças que ocorrem na estrutura dos compostos, desde os precursores até o material tratado a 500 °C, tanto para a decomposição ao ar como para a decomposição sob N_2 (até 200 °C).

No trabalho de Yashima, onde foi estudada a solução sólida de $\text{ZrO}_2\text{:CaO}$ [66], verificou-se pela difração de raios X que os precursores apresentaram picos alargados referente à fase fluorita. A análise térmica dos precursores mostrou pequena perda de massa, devido à temperatura de tratamento térmico realizado anteriormente. Foram realizadas análises por espectroscopia Raman, onde foi possível identificar as fases e detectar pequenas quantidades de impurezas.

Na síntese de LaMnO_{3+d} estudada por Taguchi [37], observou-se que a formação do gel foi possível utilizando de 0,0023 a 0,0015 mol de ácido cítrico. Com o aumento da quantidade de ácido cítrico, os picos exotérmicos observados na análise térmica diferencial deslocaram-se para temperaturas mais altas. A partir das análises térmica e de espectroscopia de infravermelho foi possível determinar a composição química dos géis.

Soluções sólidas $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2\text{:CeO}_2$ foram obtidas por Kakihana [26] pela técnica do citrato amorfo. A solução inicial foi aquecida e evaporada por aproximadamente 2 h para a remoção do excesso de água e formação do gel que foi tratado a 200 °C para remoção dos compostos voláteis, a 450 °C para remoção dos orgânicos e entre 600-1000 °C para a cristalização dos óxidos, verificada através da difração de raios X. As análises térmicas mostraram que não ocorre decomposição do material em temperaturas acima de 500 °C e pela espectroscopia Raman foi possível determinar a presença da fase tetragonal nas amostras.

No trabalho desenvolvido por Kwon [67], LiAlO_2 foi obtido a partir de técnicas químicas, entre elas a técnica do citrato amorfo. A solução inicial foi evaporada a 80-90 °C por 1-2 dias sob vácuo para a obtenção do gel que foi tratado a 105 °C em forno elétrico por 2-3 dias. O material apresentou-se cristalino a partir de 400 °C e a fase única foi obtida a 800 °C. A partir da análise térmica, observou-se que os picos exotérmicos em torno de 180 °C, 400 °C e 600 °C referem-se à decomposição dos íons nitrato, do ácido cítrico e à cristalização dos óxidos, respectivamente.

As mudanças nos grupos funcionais do precursor foram analisadas por espectroscopia de infravermelho [67]; o teor de carbono residual diminuiu com o aumento da temperatura (de 0,537% em peso para 950 °C / 2 h para 0,02% em peso para 1100 °C / 2 h) e tempo de tratamento térmico (de 0,537% em peso para 950 °C / 2 h para 0,047% em peso para 950 °C / 5 h); para o material tratado a 900 °C / 2 h, a superfície específica encontrada foi de 15 m².g⁻¹.

No estudo do citrato de bário e titânio, utilizado para a síntese de BaTiO_3 [68], foi possível verificar a estrutura do sal e o comportamento durante a decomposição térmica, através de espectroscopia de infravermelho, difração de raios X e ^{13}C -NMR.

Outros materiais obtidos pela técnica do citrato amorfo foram Mn_5O_8 [69], compósitos de céria-alumina [70], GdFeO_3 [71], MgO [72] e $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ [73], para os quais foram obtidos resultados qualitativamente similares.

II.2.3. Técnica do PVA

A técnica do PVA é uma técnica de síntese relativamente simples, pois a formação do gel / resina precursora ocorre pela oclusão dos cátions metálicos pela molécula de álcool polivinílico.

Supercondutores do tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ foram preparados pela técnica de sol-gel, com a utilização do PVA [74]. Os resultados mostraram que a perda de massa está em torno de 85% e picos exotérmicos foram encontrados na faixa entre 300 °C e 440 °C, referentes à decomposição dos nitratos e da matéria orgânica. O gel precursor apresentou-se amorfo à difração de raios X e a obtenção de material cristalino, sem a presença de fases intermediárias, foi verificada nas amostras calcinadas a partir de 900 °C / 2 h. A temperatura e o tempo de calcinação utilizados para a obtenção de fase única, com pequenas quantidades de fases intermediárias, foram menores que os utilizados quando o material é preparado por reação no estado sólido.

Nos trabalhos de Pramanik [43,44,39,75,76], a temperatura de decomposição verificada através das análises térmica diferencial e termogravimétrica estava entre 400 °C e 500 °C, relacionadas com a decomposição da matéria orgânica. A presença de carbono residual foi verificada por espectroscopia de infravermelho, onde foram encontradas bandas referentes aos íons carboxilatos a $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$ e bandas referentes aos íons nitrato a $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ e 820 cm^{-1} . A

intensidade diminuiu com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Para o sistema misto conhecido por PLZT (chumbo-lantânio-zircônio-titânio), bandas referentes ao composto foram encontradas na análise do material calcinado na região entre 597 cm^{-1} a 589 cm^{-1} .

As micrografias das amostras de PLZT e PZT mostraram que os pós calcinados possuem diferentes distribuição de tamanho de partículas, dentro da faixa de 10 a 300 nm. O precursor apresentou uma perda de massa de 40% e picos exotérmicos a $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $455\text{ }^{\circ}\text{C}$. Através da difração de raios X, observou-se que os precursores são amorfos e amostras homogêneas foram obtidas com a calcinação a temperaturas baixas, devido à diminuição das distâncias de difusão dos cátions na matriz polimérica (distribuição homogênea dos cátions) [39].

Uma outra maneira de se obter pós cerâmicos através de técnicas químicas utilizando-se o PVA como agente gelificante consiste em usar uma mistura de PVA e uréia, como na síntese de ortoferritas (RFeO_3) estudada por Pramanik [76]. Após a evaporação da solução contendo PVA e os cátions, foi adicionada uréia. Com a completa desidratação, o PVA é oxidado, transformando-se em ácido carboxílico com a eliminação de gases como NO_2 , H_2O , CO_2 e NH_3 .

A análise térmica das ortoferritas mostrou picos exotérmicos a $233\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $352\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondentes a combustão da matéria orgânica, com uma perda de massa de 45%. Bandas de infravermelho foram observadas a 1630 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} , referentes ao íon carboxilato; 3200 cm^{-1} , referente ao modo de vibração da ligação O-H; $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ e 795 cm^{-1} , referentes aos diferentes modos de vibração do íon nitrato [76]. Essas bandas diminuem de intensidade com o aumento da temperatura de calcinação [43].

As amostras analisadas por difração de raios X apresentaram picos de difração cristalinos característicos do material a temperaturas de calcinação mais baixas que outras técnicas estudadas [76] e os pós são constituídos de aglomerados de partículas finas.

Para o MgAl_2O_4 , verificou-se através das análises termogravimétrica e térmica diferencial uma perda de massa de 60% e

um pico exotérmico intenso a 500 °C, relativo à combustão dos resíduos de carbono do PVA e à formação do sistema óxido desejado [75]. Entretanto, mesmo após um tratamento térmico de 600 °C / 2 h, os pós obtidos permaneceram amorfos [43]. No caso do ZnAl_2O_4 , o material permanece amorfo após um tratamento a 500 °C / 2 h.

Quando são utilizados ou introduzidos materiais orgânicos na síntese de pós cerâmicos, é esperado que, no final da síntese, exista uma pequena quantidade de carbono residual no material obtido, quando calcinado a baixas temperaturas. No trabalho de Kweon, que estudou a síntese de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ [77], observa-se que, utilizando uma relação íon metálico : PVA de 1:2, com tratamentos térmicos a 300 °C / 1 h ao ar e 800 °C / 1 h ao ar, há uma porcentagem de carbono residual no material: cerca de 3% e 0,57%, respectivamente. A decomposição do material ocorreu a 200 °C e a 400 °C, sendo esta última a mais intensa.

A temperatura de cristalização encontrada por Kweon [77,78] é aproximadamente 300 °C menor que a temperatura de cristalização das soluções sólidas obtidas por reação no estado sólido, assim como também existe uma grande diferença entre os valores de área específica dos pós obtidos pela técnica sol-gel e por reação no estado sólido.

O tamanho das partículas observado para o composto LiCoO_2 [78] foi de 100 nm e uniforme. A morfologia da fase amorfa influenciou a morfologia da fase cristalina. Observou-se que quanto maior a quantidade de PVA utilizada, menor a quantidade de carbono residual nos materiais cristalinos e maior a quantidade de carbono residual nos materiais amorfos. A perda de massa está em torno de 22%.

Na síntese de LaMnO_3 , o uso do PVA permitiu a diminuição da temperatura de cristalização [79], assim como em outros materiais. A análise térmica diferencial mostrou um pico exotérmico alargado entre 300 °C e 430 °C referentes à decomposição do PVA e à combustão da matéria orgânica para formar o material cristalino.

Nos trabalhos desenvolvidos por Kriven [40,80-82], observou-se que a distribuição de tamanho de partículas encontra-se na faixa de 1 a 100 μm [80], o teor de carbono residual nas amostras calcinadas a 800 °C / 1 h foi de 0,06% em peso e a densidade relativa obtida para amostras sinterizadas a 1300 °C / 2 h atingiu 92% da densidade teórica da cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Foi também verificado que esta técnica de síntese não é influenciada por alterações no pH da solução inicial.

A maior parte da perda de massa ocorreu entre 200 °C e 500 °C, relacionados com os picos exotérmicos referentes à decomposição do PVA e combustão da matéria orgânica [40,80,82]. Eventos térmicos que ocorrem a temperaturas mais altas podem estar relacionados com a decomposição de fases intermediárias formadas durante o tratamento térmico.

Materiais que constituem o cimento portland também podem ser produzidos a partir da técnica do PVA [81]. O grau de polimerização do PVA influenciou nas características do material, devido à diferença de tamanho das cadeias poliméricas.

Na síntese de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ estudada por Kriven [82], observou-se uma perda de massa em etapas distintas. Na espectroscopia de infravermelho, as bandas de absorção relacionadas aos grupos acetato (1600 cm^{-1} a 1800 cm^{-1}) e hidroxila (3000 cm^{-1} a 3700 cm^{-1}) estão presentes tanto no PVA quanto no gel precursor. As diferenças entre os espectros estão na eliminação das bandas relacionadas às ligações de CH_2 e CH_3 (2700 cm^{-1} e 3000 cm^{-1}) e no aparecimento das bandas relacionadas aos íons nitrato (900 cm^{-1} a 1400 cm^{-1}). Para temperaturas de calcinação entre 650 °C e 800 °C, os pós apresentaram uma área específica de $12\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as partículas são formadas por porosidade interna interconectada, sendo aglomerados de 50 a 100 nm.

Para materiais cristalinos, a quantidade de carbono residual variou com a quantidade de PVA utilizada, estando os valores entre

0,83% e 0,21% [78,83]. As amostras obtidas nesta temperatura (300 °C) são amorfas, mas no caso do $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$, a amostra é cristalina [83].

Na síntese de $\text{Zr}_{0,88}\text{Ce}_{0,12}\text{O}_2$ pela técnica do PVA [33], os resultados de análise térmica mostraram uma perda de massa de ~60% até 550 °C e um pico exotérmico largo entre 300 °C e 550 °C, relacionado com a queima de matéria orgânica. Amostras calcinadas a 600 °C apresentaram-se cristalinas e a espectroscopia Raman permitiu verificar a presença da fase tetragonal do composto.

De forma geral, os trabalhos realizados utilizando a técnica do PVA têm em comum os seguintes aspectos: 1) análises térmicas dos precursores apresentam aproximadamente a mesma perda de massa, com a variação relacionada com os sais de partida e os picos exotérmicos relacionados com a combustão da matéria orgânica também encontram-se na mesma região de temperatura; 2) verifica-se que o gel precursor é amorfo à difração de raios X e que as temperaturas de obtenção das fases cristalinas dependem do material estudado, mas são menores que as temperaturas de obtenção de fases cristalinas por reação no estado sólido; e 3) a espectroscopia de infravermelho mostra a eliminação das bandas referentes aos íons carboxilato, nitratos e água quando analisado o material precursor, o gel ou resina precursora e o óxido final.

Não foram encontrados, na literatura, trabalhos envolvendo a síntese de soluções sólidas à base de CeO_2 utilizando as técnicas do citrato amorfo e do PVA.

III. Materiais e Métodos

A seguir, serão apresentados os materiais de partida utilizados nas sínteses, as metodologias empregadas no preparo das soluções sólidas e as técnicas de caracterização.

III.1. Materiais

Para a síntese das soluções sólidas de céria-gadolínia de composição $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ foram utilizados:

- ✓ nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 99,99%, Aldrich);
- ✓ óxido de gadolínio (Gd_2O_3 – 99,9%, Aldrich);
- ✓ ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 99,5%);
- ✓ etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ - P.A.);
- ✓ álcool polivinílico – PVA (MM = 125000, grau de hidrólise = 88%);
- ✓ ácido nítrico (HNO_3 – 65%, P.A.);
- ✓ água deionizada.

III.2. Métodos de síntese

As sínteses foram realizadas através das técnicas dos precursores poliméricos (Pechini), citrato amorfo (Marcilly) e PVA, como mostra a figura 12.

Inicialmente, foram preparadas soluções de nitrato de cério 2 mol/L e de nitrato de gadolínio, dissolvendo-se o óxido de gadolínio em uma mistura de 1:2 (em volume) de ácido nítrico e água.

Quantidades estequiométricas de nitrato de cério e nitrato de gadolínio foram misturadas e mantidas sob aquecimento e agitação por 10 min. Após isto, foram adicionados os agentes complexantes referentes a cada técnica de síntese: solução de ácido cítrico (técnicas Pechini e citrato amorfo), mantendo-se também sob aquecimento e

agitação por 10 min e no caso da técnica Pechini, depois da homogeneização dos complexos citrato-metal, foi adicionado etileno glicol. Na técnica do PVA, o agente complexante adicionado à solução de nitratos foi uma solução 10% em massa de álcool polivinílico.

Figura 12. Fluxogramas das seqüências experimentais.

As relações molares utilizadas em cada uma das sínteses foram: na técnica dos precursores poliméricos a razão molar metal: ácido cítrico foi igual a 1:2 e a razão, em massa, de ácido cítrico: etileno glicol foi igual a 60:40; na técnica do citrato amorfo, a razão metal: ácido cítrico utilizada foi de 1:2 e na técnica do PVA, a razão molar metal: monômero vinílico foi também igual a 1:2.

Após a homogeneização da solução de partida, aumentou-se a temperatura, mantendo-se a agitação, ocorrendo o início da evaporação de água e a saída de vapores de NO_x de cor laranja. Assim ocorreu a formação do gel polimérico, também de cor laranja, com aumento da viscosidade da solução. No caso da técnica do PVA, o gel formado tem a cor amarela. Com a eliminação total de NO_x, observou-se mudanças na cor de cada um dos géis. Finalmente, observou-se a formação da resina, com aparência de espuma fofa.

As resinas assim obtidas foram pré-calcinadas a 250 °C / 1 h, (forno EDG 1800) com razão de aquecimento de 2 °C/min e resfriamento ao natural, ou seja, o forno é desligado após o patamar, para a queima e eliminação inicial da matéria orgânica.

Os materiais foram calcinados a 400 °C ou 600 °C / 1 h (forno EDG 1800) com razão de aquecimento de 2 °C/min e resfriamento ao natural, para a obtenção das soluções sólidas $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$.

Os pós foram compactados uniaxialmente na forma de pastilhas, com pressão de 96 MPa e sinterizados ao ar a 1500 °C / 3 h ou 1500 °C / 5 h em forno resistivo (Lindberg).

III.3. Métodos de caracterização.

III.3.1. Fundamentos teóricos

Análise térmica

As análises térmicas são definidas como as medidas de propriedades químicas e físicas dos materiais em função da temperatura. A análise termogravimétrica é utilizada para verificar as alterações na massa de uma substância em função do tempo ou da temperatura. A análise térmica diferencial mostra a variação de temperaturas da amostra e de um material de referência, quando ambos são submetidos a uma programação de temperatura [84].

Espectroscopia de absorção de radiação infravermelha

Uma alteração na energia total de uma molécula devido à interação com a radiação eletromagnética pode ser observada como um espectro de absorção do material. A energia total de uma molécula consiste na soma das contribuições de energia rotacional, vibracional, eletrônica e eletromagnética [85]. Uma condição básica para a absorção de radiação infravermelha é que a frequência da radiação absorvida deve corresponder à frequência do modo normal de vibração. A posição

das bandas de absorção é utilizada para a identificação qualitativa pois cada grupo funcional químico apresenta bandas em frequências características. As principais metodologias utilizadas para a análise por espectroscopia de absorção de infravermelho são a transmissão, reflectância difusa, reflectância total atenuada, emissão e infravermelho acoplado à microscopia [86].

Determinação do teor de carbono

A determinação de carbono em amostras inorgânicas é realizada utilizando-se o princípio analítico de absorção da radiação infravermelha e ocorre em duas etapas: primeiro há a extração dos gases da amostra sob atmosfera de oxigênio, em forno de radiofrequência, na forma de CO e CO₂ e depois, a identificação analítica destes gases em uma célula infravermelha. Aceleradores são utilizados para auxiliar a combustão das amostras no forno de indução, diminuindo o ponto de fusão. O carbono é analisado a níveis de ppm (limite mínimo de detecção = 0,5 ppm) [87].

Distribuição de tamanho de partículas

Na determinação da distribuição de tamanho de partículas por espalhamento laser, as partículas passam através de um feixe laser em um meio líquido, normalmente água ou álcool ou ao ar. Detectores na câmara de análise medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada, ou ainda, a razão entre as intensidades da luz espalhada em ângulos fixos em relação à direção do feixe incidente. O sinal proveniente dos detectores é convertido em informação a respeito da distribuição de tamanho de partículas através de algoritmos [29,88].

Análise de área específica

O modelo de adsorção gasosa desenvolvida por Brunauer, Emmett & Teller (1938) descreve a adsorção física de gases, normalmente N₂, em superfícies sólidas. Os dados da quantidade acumulada de gás adsorvido versus a pressão a uma dada temperatura são utilizados para

a construção da isoterma de adsorção. Os dados são tratados de acordo com a teoria de adsorção para chegar ao valor da área específica, em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [89].

Difratometria de raios X

A difração de raios X pode ser utilizada para a identificação de fases, análise quantitativa, determinação do parâmetro de rede de células unitárias de soluções sólidas, determinação da estrutura cristalina e tamanho de cristalito [84]. Quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e destrutiva em outras. Para haver interferência construtiva, deve-se observar a Lei de Bragg para a difração de raios X [84,90]. A Lei de Bragg é a condição essencial para que ocorra a difração por um sólido e a equação que a representa é [90]

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

onde λ = comprimento de onda da radiação, **d** = distância interplanar entre dois planos adjacentes, θ = ângulo de incidência ou ângulo de Bragg e **n** = número inteiro de comprimentos de onda, também chamado de ordem de reflexão.

Porosimetria ao mercúrio

A porosimetria ao mercúrio consiste na intrusão gradual de mercúrio em amostras sólidas porosas, com aumento da pressão de intrusão, seguida por uma extrusão de mercúrio quando a pressão é diminuída. A medida da distribuição de tamanho de poros é influenciada pela forma e estrutura dos poros. Algumas das limitações desta técnica são a presença de poros não cilíndricos, a compressibilidade do mercúrio e da amostra a altas pressões, quebra das estruturas porosas durante a intrusão de mercúrio, diferenças no ângulo de contato durante a intrusão e extrusão [91].

Microscopia eletrônica de varredura

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), um feixe de elétrons é acelerado entre um catodo e um anodo que depois passa através de lentes condensadoras e varre a superfície da amostra contida em uma câmara mantida sob vácuo. A interação do feixe com a amostra promove a formação de elétrons secundários, retroespalhados, elétrons Auger, emissão de raios X característicos, catodoluminescência e emissão de fótons. As interações analisadas são a emissão de elétrons secundários e retroespalhados [29,92]. Estes sinais são utilizados para examinar características das amostras como composição e topografia.

Espectroscopia de impedância

As medidas de espectroscopia de impedância no estudo de eletrólitos sólidos foram inicialmente utilizadas por Bauerle [93] em 1969. As medidas fornecem um conjunto de semi-círculos e a primeira etapa da análise é relacioná-los com as propriedades do material (grão) e fenômenos de interface, relacionados com o contorno de grão. A medida é realizada formando-se uma célula composta pelo material em estudo e uma camada metálica em cada uma das faces (eletrodos). Um sinal elétrico é aplicado a estes eletrodos e a corrente resultante passa pela célula. A impedância da célula é calculada e o resultado é apresentado na forma de um diagrama, utilizado para determinar um circuito elétrico equivalente e determinar as propriedades elétricas do material [93,94].

III.3.2. Condições das análises

As resinas foram analisadas por análise térmica diferencial e termogravimétrica (Netzsch STA 409) e por espectroscopia de absorção de radiação infravermelha com transformada de Fourier – FT-IR (Nicolet Magna – IR 560).

Os pós calcinados foram analisados por espectroscopia de absorção de radiação infravermelha com transformada de Fourier – FT-IR; teor de carbono residual (LECO modelo CS400), distribuição de tamanho de partículas, por espalhamento laser (CILAS modelo 1064), análise de superfície específica, pela técnica de adsorção gasosa – BET (Micromeritics modelo ASAP 2010); difratometria de raios X (Bruker-AXS D8 Advance); observação da forma e tamanho das partículas em microscópio eletrônico de varredura (Philips modelo XL 30).

As amostras a verde foram caracterizadas através da densidade calculada pelo método geométrico e determinação da distribuição de tamanho de poros, por porosimetria ao mercúrio (Micromeritics Autopore III);

As amostras sinterizadas foram caracterizadas pela densidade aparente, calculada pelo método de Arquimedes; observação da superfície de fratura em microscópio eletrônico de varredura e resistividade elétrica por espectroscopia de impedância (Hewlett Packard 4192A).

As análises térmica diferencial e termogravimétrica das resinas produzidas e secas em estufa a 45 °C foram realizadas com razão de aquecimento de 10 °C /min até 1200 °C, sob fluxo de ar sintético e com resfriamento ao natural, utilizando-se α -alumina como padrão. As curvas de correção foram realizadas com as mesmas condições da análise.

As análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas com laser He-Ne, utilizando-se o acessório de transmissão, com pastilhas de KBr misturado ao pó, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} (infravermelho médio).

Para a análise do teor de carbono residual, as amostras, na forma de pó, foram misturadas com um fundente (estanho/tungstênio) e aquecidas a 1200 °C.

Para a determinação da distribuição de tamanho de partículas, foi preparada uma suspensão em água destilada, utilizando-se pirofosfato de sódio como dispersante.

A análise dos pós calcinados pelo método BET para determinação da área específica foi realizada utilizando-se uma temperatura de 300 °C para secagem das amostras e nitrogênio como gás adsorvente.

As amostras foram analisadas por difração de raios X no intervalo $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$, passo de $0,05^\circ$ por 1 s, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$, para determinação das fases presentes no material e no intervalo $25^\circ < 2\theta < 31^\circ$, passo de $0,01^\circ$ por 5 s para determinação do tamanho de cristalito.

A preparação das amostras, na forma de pós, para observação no microscópio eletrônico de varredura, consiste na preparação de uma suspensão em álcool isopropílico e na retirada de uma alíquota para ser depositada no porta-amostra adequado e levada à estufa de 45 °C por 10 min para secagem. No caso das superfícies de fratura, as amostras são coladas no porta-amostra com tinta de prata. Após isto, o material é recoberto com ouro por sputtering.

Na porosimetria ao mercúrio, o ângulo de contato utilizado foi de 130° e a pressão máxima foi de 60.000 psi (possibilitando a penetração do mercúrio em poros de $0,003\ \mu\text{m}$).

Para as medidas elétricas, foram aplicados nas pastilhas eletrodos de prata por pintura, seguido de tratamento térmico a 500 °C / 30 min para a cura da resina. As medidas foram feitas na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, no intervalo de temperatura de 200 °C a 450 °C.

A tabela 3 relaciona as técnicas utilizadas para as sínteses e o código de cada uma das amostras, para uma melhor identificação e explicação dos resultados.

Tabela 3. Técnicas de síntese e códigos das amostras.

Técnica de síntese	Código da amostra
Pechini	CeGd-PEC
Citrato Amorfo	CeGd-CA
PVA	CeGd-PVA

IV. Resultados e Discussão

Inicialmente serão apresentados os aspectos gerais observados durante a síntese das soluções sólidas. Os resultados das análises realizadas para a caracterização dos materiais serão apresentados e discutidos na sequência.

Durante a síntese da solução sólida céria-gadolínia pelas três técnicas, observou-se uma mudança na viscosidade da solução de partida, indicando a formação do gel e uma alteração na cor da solução. As cores de cada uma das resinas preparadas são mostradas na tabela 4.

Tabela 4. Amostras produzidas e coloração das resinas.

Amostra	Técnica de síntese	Cor da resina
CeGd – PEC	Pechini	Amarela
CeGd – CA	Citrato Amorfo	Amarela
CeGd – PVA	PVA	Amarela clara

Após a pré-calcinação a 250 °C, a amostra CeGd-PEC apresentou uma cor marrom, com aparência de espuma sólida, onde podem ser observados grandes poros. Foi possível verificar também que a resina sofreu uma expansão de volume durante a pré-calcinação, mas com a eliminação da matéria orgânica, o volume diminui.

Após a pré-calcinação, a amostra CeGd-CA apresentou uma cor amarela clara, também com aparência de espuma sólida. A resina sofreu uma expansão de volume, que, diminui com a eliminação da matéria orgânica e vapores de H₂O e NO_x.

Após o tratamento térmico a 250 °C, a amostra CeGd-PVA possui uma cor branca amarelada, também com aparência de espuma sólida, que pode ser desaglomerada mais facilmente que as resinas preparadas pela técnica Pechini ou citrato amorfo.

Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica

As análises térmica diferencial e termogravimétrica foram realizadas simultaneamente. Como as resinas são higroscópicas, elas foram mantidas em estufa a 45 °C, temperatura suficiente para mantê-las secas e não iniciar um processo de decomposição. A figura 13 mostra as curvas da análise térmica diferencial das resinas preparadas pelas 3 técnicas.

Figura 13. Curvas de análise térmica diferencial das resinas preparadas pelas técnicas Pechini, citrato amorfo e PVA.

As temperaturas marcadas na figura referem-se às temperaturas nas quais se encontram os picos exotérmicos mais intensos, relacionados com a decomposição da matéria orgânica, na forma de CO e CO₂, observados para outros materiais preparados pela mesma técnica [26,28,32,34,37], e cristalização do material, ou seja, 367 $^{\circ}\text{C}$ para o material preparado pela técnica citrato amorfo e 446 $^{\circ}\text{C}$ para o material preparado pela técnica Pechini. A taxa de aquecimento utilizada durante a análise foi escolhida com base em dados da literatura, para

que fosse possível uma comparação dos resultados. Com uma taxa de aquecimento mais lenta, talvez fosse possível separar os picos exotérmicos relacionados com a eliminação da matéria orgânica e cristalização do material.

A análise térmica da amostra preparada pela técnica do PVA foi realizada com o material pré-calcinado a 250 °C, pois abaixo desta temperatura a resina sofre uma expansão rápida e intensa. Isto está relacionado com o tipo de interação que ocorre na formação desta resina. Durante a síntese pelas técnicas Pechini ou citrato amorfo, ocorre a formação de complexos metal - citrato ou metal - ácido cítrico - etileno glicol, ou seja os cátions estão distribuídos ao longo das cadeias poliméricas através de ligações químicas [28,31].

No caso da técnica do PVA, o que ocorre é o envolvimento dos cátions pela molécula de PVA, com uma possível interação química [74,81]. Desta maneira, o que se verificou durante a decomposição térmica da resina obtida pela técnica do PVA foi a manutenção do Ce^{3+} , proveniente da solução de nitratos e não a mudança de valência ($Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$), ocorrendo assim a formação de Ce_2O_3 , que sofre ignição [95] e provoca uma reação de combustão, permitindo a decomposição total da resina a baixas temperaturas. Assim, nesta amostra, não foi verificado nenhum pico endo ou exotérmico intenso, como ocorreu em outros materiais preparados pela técnica do PVA [39,40,43,44].

As curvas de análise térmica diferencial das resinas preparadas pelas técnicas Pechini e citrato amorfo apresentaram um comportamento semelhante, relacionado com a presença do ácido cítrico, comum nas duas resinas. A diferença na temperatura de decomposição e cristalização ocorre devido à polimerização do ácido cítrico com o etileno glicol para a formação dos complexos orgânicos, que é realizada durante a síntese pela técnica Pechini. Na técnica citrato amorfo, ocorre a complexação do ácido cítrico com o cátion metálico e este complexo se decompõe, provavelmente, em temperaturas mais baixas, como mostra o resultado obtido.

O pico endotérmico encontrado nas curvas de análise térmica diferencial das resinas preparadas pelas técnicas Pechini e citrato amorfo a ~ 100 °C está relacionado com a eliminação de água da resina. Isto mostra como a resina é higroscópica, pois mesmo sendo mantida em estufa a 45 °C, a temperatura não é suficiente para evitar que a resina absorva água. Durante o preparo da amostra para a análise térmica, provavelmente a resina também absorve água.

Como a análise térmica do material preparado pela técnica do PVA foi realizada com a amostra após a combustão e calcinação a 250 °C, não são observados, na curva da análise térmica diferencial, picos endotérmicos referentes à eliminação de água do material. Pode-se verificar, então, que essa amostra aparentemente calcinada a 250 °C não é higroscópica.

Como já foi observado em alguns trabalhos [26,32,33,44,55,79,80], a decomposição da matéria orgânica e a cristalização do material ocorrem simultaneamente, havendo dessa maneira a superposição dos picos exotérmicos da análise térmica diferencial referentes a esses eventos.

As três técnicas de síntese permitem, portanto, de acordo com a análise térmica diferencial, obter soluções sólidas de $\text{CeO}_2\text{:Gd}_2\text{O}_3$ a temperaturas relativamente baixas (< 500 °C).

A figura 14 mostra as curvas de análise termogravimétrica para as resinas preparadas pelas 3 técnicas. Novamente, o material preparado pela técnica do PVA analisado foi a amostra pré-calcinada a 250 °C, ou seja, após a combustão da resina.

Figura 14. Curvas de análise termogravimétrica das resinas preparadas pelas técnicas Pechini, citrato amorfo e PVA.

Observou-se que a resina preparada pela técnica Pechini é a que apresenta uma maior perda de massa (69,1%), pois neste caso é maior a quantidade de matéria orgânica introduzida durante a síntese para a formação da resina polimérica precursora. Este valor está dentro do esperado, supondo a formação de citratos mistos (perda de massa teórica de 71%). É possível observar também que a decomposição ocorre em 3 etapas: entre 25 °C e ~100 °C, (eliminação de água presente nas amostras), entre 100 °C e 325 °C (eliminação de água e decomposição de parte da matéria orgânica) e entre 325 °C e 510 °C (eliminação de maior parte da matéria orgânica e formação da solução sólida), provavelmente devido às alterações que ocorrem nos complexos metal - ácido cítrico formados durante a decomposição térmica. As alterações estão relacionadas com a estabilidade térmica desses complexos [55,33,36].

Através da curva termogravimétrica da resina preparada pela técnica do citrato amorfo, observou-se que ocorre uma perda de massa inicial entre 90 °C e 138 °C, relacionada com a eliminação do ácido

cítrico [31,36]. A decomposição posterior ocorre de maneira contínua até ~420 °C, indicando uma decomposição do tipo I [31,36]. A decomposição do tipo II apresentaria uma etapa intermediária, com a formação de um complexo e a decomposição de uma fração de ácido cítrico livre. A diferença entre os dois tipos de decomposição (tipo I e tipo II) está na estabilidade térmica do citrato produzido durante a perda de nitratos da solução. A perda de massa total é de 60,7%, o que também era um valor esperado, pois a perda de massa teórica, supondo a formação de citratos mistos [37] é de 68%.

Como o material preparado pela técnica do PVA não apresentou nenhum evento térmico intenso, era esperado que a perda de massa fosse mínima (5,5%), referente à eliminação da matéria orgânica residual. A perda de massa teórica, supondo a formação de compostos do tipo PVA-Ce-Gd, é de 62%.

Embora não tenha sido realizada a análise de espectrometria de massa para determinar os materiais que são eliminados durante a decomposição térmica das amostras, é provável que os materiais eliminados sejam os mesmos que outros autores observaram: NO_x, CO, CO₂, H₂O [28,37,26,32,34]. Isto porque as regiões de temperatura nas quais estes materiais são eliminados, encontradas neste trabalho, são similares àsquelas obtidas em outros trabalhos, para outros materiais preparados pelas mesmas técnicas (Pechini, citrato amorfo e PVA).

Assim, a partir das análises térmicas diferenciais e termogravimétricas foram selecionadas duas temperaturas para a calcinação dos materiais: 400 °C / 1 h e 600 °C / 1 h. Utilizando-se essas duas temperaturas de calcinação, o rendimento encontrado foi de 85% para a técnica Pechini, 88% para a técnica citrato amorfo e 53% para a técnica PVA. O valor encontrado para a técnica do PVA é inferior aos outros dois devido às perdas que ocorrem devido à combustão.

Absorção de Radiação Infravermelha

Pela análise por absorção da radiação infravermelha, é possível identificar as ligações químicas presentes no material. Com isso, pode-se observar as alterações nas estruturas químicas das amostras, ou seja, as alterações nos tipos de ligação. No caso de se estudar materiais poliméricos, é possível acompanhar a sua decomposição, a partir da eliminação de bandas relacionadas com alguns tipos de ligações químicas e o deslocamento de outras.

A identificação das bandas presentes nos espectros de absorção foi realizada com base em dados da literatura [96-100].

A figura 15 mostra os espectros de absorção de infravermelho obtidos para amostra produzida a partir da técnica Pechini, desde a resina até o material calcinado (amostra CeGd-PEC). Também são apresentados os espectros dos precursores: ácido cítrico e etileno glicol.

Figura 15. Espectros de absorção de radiação infravermelha dos precursores da técnica Pechini, resina e amostra CeGd-PEC calcinada a 400 °C e 600 °C.

As resinas analisadas para as amostras preparadas pelas três técnicas, foram as amostras mantidas em estufa a 45 °C.

Observa-se que todas as amostras apresentam bandas referentes à presença de água no material (3420 cm^{-1}), sendo que os pós calcinados apresentam uma banda mais alargada e menos intensa. Este fato concorda com a análise térmica diferencial, devido à presença de picos endotérmicos relacionados com a eliminação de água do material. As principais bandas de cada um dos compostos estão identificadas na figura.

O ácido cítrico apresenta bandas a 2630 cm^{-1} (estiramento O-H); 1730 cm^{-1} (estiramento da ligação C=O); 1400 cm^{-1} (C-OH ou COO⁻); 1200 cm^{-1} (estiramento da ligação C-O na deformação O-H); 940 cm^{-1} (deformação da ligação O-H fora do plano). O etileno glicol apresenta bandas a 2940 e 2880 cm^{-1} (estiramento CH₂); 1650 cm^{-1} (ligação H intramolecular); 1460 e 1320 cm^{-1} (deformação O-H no plano ou deformação CH₂), 1200 cm^{-1} (deformação CH₂), 1080 e 1040 cm^{-1} (estiramento C-O simétrico e assimétrico, respectivamente); 879 cm^{-1} (deformação CH₂ ou estiramento C-C) e a 521 cm^{-1} (deformação O-H fora do plano da molécula).

A resina obtida a partir da técnica Pechini apresenta bandas relacionadas com a presença de ácido cítrico e etileno glicol, bandas relacionadas com a poliestерificação, ou seja, com a formação de complexos (banda definida a 1380 cm^{-1}), bandas relacionadas aos íons nitrato ainda presentes na amostras (877 cm^{-1}) e bandas relacionadas com a ligação metal-oxigênio (~500 cm^{-1}). Após o tratamento térmico, as bandas referentes à presença de carbono no material são eliminadas, mas algumas bandas ainda podem ser encontradas na amostra calcinada (1620 cm^{-1} 1380 cm^{-1} , 1060 cm^{-1}), indicando a existência de uma quantidade de carbono residual, o que concorda com o resultado obtido pela análise de teor de carbono. Com o aumento da temperatura de calcinação, essas bandas diminuem de intensidade, chegando a ser quase que totalmente eliminadas para uma temperatura de calcinação de 600 °C.

Os resultados encontrados para as amostras produzidas pela técnica Pechini neste trabalho são semelhantes aos resultados da literatura [101], sendo observadas, na resina, as bandas referentes às ligações entre carbono e oxigênio do material orgânico introduzido e produzido durante a síntese. Com o aumento de temperatura, ocorre a eliminação quase total destas bandas, sendo observadas as bandas relacionadas com a presença de água e das bandas referentes à ligação Ce-O.

A figura 16 mostra os espectros de absorção de infravermelho obtidos para amostra produzida a partir da técnica citrato amorfo, desde a resina até o material calcinado (amostra CeGd-CA). O espectro do ácido cítrico é o mesmo utilizado para o estudo da técnica Pechini.

Figura 16. Espectros de absorção de radiação infravermelho do precursor da técnica citrato amorfo, resina e amostra CeGd-CA calcinada a 400 °C e 600 °C.

Neste caso, a análise da resina mostra as bandas relacionadas à presença de ácido cítrico, à formação dos complexos (1600 cm⁻¹ e 1380 cm⁻¹); à presença de íons nitrato (843 cm⁻¹) e à ligação metal-oxigênio (~500 cm⁻¹). Do mesmo modo que na técnica Pechini, o

tratamento térmico elimina a maior parte das bandas relacionadas com a presença de carbono no material, permanecendo as bandas referentes às ligações devido à presença do carbono residual (1620 cm^{-1} e 1380 cm^{-1}); com o aumento da temperatura do tratamento térmico, diminui a intensidade das bandas relacionadas à presença de carbono na amostra, embora na figura as curvas pareçam semelhantes.

A partir dos espectros obtidos para o precursor, a resina e a amostra CeGd-CA, não é possível determinar a presença da banda relacionada com a presença de ácido cítrico livre (3500 cm^{-1}), pois a banda referente à presença de água encontra-se na mesma região do espectro, sendo bastante alargada e provavelmente sobreposta à banda a 3500 cm^{-1} , que deve ter uma menor intensidade. Assim, a presença de ácido cítrico livre na resina pode ser determinada pela análise termogravimétrica. Os espectros obtidos concordam com os espectros encontrados na literatura para materiais obtidos pela mesma técnica [37,64,102,103].

A figura 17 mostra os espectros de absorção de infravermelho do PVA, da resina e da amostra CeGd-PVA, calcinada a diferentes temperaturas.

Figura 17. Espectros de absorção de radiação infravermelho do precursor da técnica PVA, resina e amostra CeGd-PVA calcinada a 400 °C e 600 °C.

No espectro do PVA são encontradas as bandas relacionadas à sua estrutura polimérica: $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ (estiramento CH e CH_2); 1640 cm^{-1} (estiramento C=O do grupo acetato residual); 1380 cm^{-1} (estiramento O-H no plano ou estiramento C-OH). Na resina são observadas bandas referentes à presença de carbono (1640 cm^{-1} , $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, 1090 cm^{-1} e 1040 cm^{-1}) e à presença da ligação metal-oxigênio ($\sim 500\text{ cm}^{-1}$).

Do mesmo modo, o tratamento térmico elimina a presença das bandas das ligações de carbono (neste caso com uma eliminação mais eficiente), sendo que nas amostras CeGd-PVA calcinadas são observadas somente duas bandas referentes à presença de carbono: 1600 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} e um aumento da intensidade das bandas relacionadas à coordenação metal-oxigênio. A diferença na banda relacionada com a presença de água adsorvida é referente às diferenças no valor da área específica nas amostras calcinadas a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Assim, podemos observar que os resultados encontrados para a amostra CeGd-PVA, resina e precursor são semelhantes aos encontrados na literatura [40,82].

A técnica de absorção de radiação infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica eficiente para a determinação da evolução de um processo de síntese, com a identificação das ligações presentes no material e a eliminação total ou parcial de algumas ligações, relacionadas com a decomposição do material. Espectros de absorção de infravermelho referentes ao CeO_2 e Gd_2O_3 podem ser encontrados na literatura [104,105].

Determinação do Teor de Carbono

As análises de determinação do teor de carbono residual nas amostras após a calcinação foram realizadas após o tratamento a 400 °C / 1 h ou 600 °C / 1 h. A tabela 5 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5. Resultados da determinação do teor de carbono residual para amostras calcinadas a 400 °C / 1 h ou 600 °C / 1 h.

Amostra	Teor de carbono / % em peso	
	400 °C	600 °C
CeGd-PEC	0,58	0,21
CeGd-CA	0,42	0,30
CeGd-PVA	0,27	0,20

Observou-se que, a 400 °C, a amostra CeGd-PEC apresentou uma maior quantidade de carbono residual, o que está relacionado com a maior quantidade de material orgânico introduzida durante a síntese.

Os valores encontrados para as amostras CeGd-CA e CeGd-PVA são menores do que os valores encontrados na literatura para outros materiais preparados pela mesma técnica [20,23,32,45,46,48,52]. Isto pode estar relacionado com a razão de aquecimento utilizada na calcinação das amostras ou com a quantidade de material calcinado. Uma razão de aquecimento pequena é necessária para uma eliminação eficiente da matéria orgânica presente no material.

Distribuição de Tamanho de Partículas

A figura 18 mostra a distribuição de tamanho de partículas para as amostras calcinadas a 400 °C e 600 °C.

Figura 18. Curvas de distribuição de tamanho de partículas para as amostras calcinadas a 400 °C ou 600 °C, (a) CeGd-PEC, (b) CeGd-CA e (c) CeGd-PVA.

Observou-se que, para a temperatura de 400 °C, as amostras CeGd-PEC e CeGd-CA apresentaram resultados praticamente iguais, tanto na curva de distribuição quanto no valor do diâmetro médio.

A curva da amostra CeGd-PVA apresentou um valor de diâmetro médio menor que o valor dos materiais produzidos pelas técnicas Pechini e citrato amorfo, mas da mesma ordem de grandeza. Os valores encontram-se na tabela 6.

Comparando-se as curvas da figuras 18, é possível verificar que há uma pequena alteração na distribuição de tamanho de partículas / aglomerados da amostra CeGd-PEC, que para a amostra CeGd-CA a variação na distribuição de tamanho de partículas / aglomerados é maior que para a amostra CeGd-PEC e que não há alteração na distribuição de tamanho de partículas / aglomerados dos pós preparados pela técnica do PVA nas diferentes temperaturas de calcinação.

Através dos valores da tabela 6, é possível verificar que para a amostra CeGd-PEC houve um aumento no tamanho médio de partículas / aglomerados, quando o material foi calcinado a 600 °C. Este aumento pode estar relacionado com a formação de aglomerados que não são quebrados durante o preparo da dispersão para a análise ou com o aumento do tamanho de partículas pelo fato de poder estar iniciando-se a sinterização. Para a amostra CeGd-CA, o valor do tamanho médio de partículas / aglomerados para a amostra calcinada a 600 °C é ~4 vezes menor do que para o material calcinado a 400 °C, devido à diferença na morfologia das partículas / aglomerados entre os materiais calcinados a 600 °C e 400 °C, como será mostrado por microscopia eletrônica de varredura. Para a amostra CeGd-PVA, não há diferença significativa no tamanho médio de partículas / aglomerados em relação à temperatura de calcinação.

Tabela 6. Valores de diâmetro esférico equivalente (d_{50}) para as amostras CeGd-PEC, CeGd-CA e CeGd-PVA, calcinadas a 400 °C / 1 h ou 600 °C / 1 h.

	400 °C	600 °C
Amostra	$d_{50} / \mu\text{m}$	$d_{50} / \mu\text{m}$
CeGd-PEC	5,6	6,7
CeGd-CA	5,4	1,3
CeGd-PVA	2,3	2,6

Análise de Área Específica por Adsorção Gasosa

Considerando-se todas as partículas esféricas, e conhecendo-se a densidade teórica do material, é possível calcular o diâmetro esférico equivalente através da equação

$$S = 6/\rho \cdot d \quad (8)$$

onde S representa a área específica, ρ a densidade teórica do material. (7,24 g.cm⁻³) e d o diâmetro esférico equivalente. Os valores de área específica e o correspondente valor de diâmetro esférico equivalente são mostrados na tabela 7. A equação também é válida para outras formas geométricas isotrópicas.

Estes resultados mostram que para a temperatura de calcinação de 400 °C, a técnica de síntese que permite obter pós com maior superfície específica é a técnica Pechini. Já para a temperatura de calcinação de 600 °C, a técnica citrato amorfo é a técnica que permite obter pós com maior superfície específica.

Para um aumento de temperatura, normalmente ocorre a diminuição da superfície específica, pois existe o crescimento das partículas. Isto ocorre com a amostra CeGd-PEC, mas não ocorre com as amostras CeGd-CA e CeGd-PVA, que apresentam uma maior superfície específica com o aumento da temperatura de calcinação. Este

fato está relacionado com a morfologia das partículas, como mencionado anteriormente.

Tabela 7. Área específica (S) e diâmetro esférico equivalente (d_{BET}) para pós calcinados a diferentes temperaturas.

Amostra	400 °C		600 °C	
	S / m ² .g ⁻¹	d_{BET} / nm	S / m ² .g ⁻¹	d_{BET} / nm
CeGd-PEC	68,3	12	23,9	34
CeGd-CA	31,8	26	44,4	18
CeGd-PVA	16,7	49	21,2	39

Nas amostras preparadas pelas técnicas citrato amorfo e PVA, as partículas mantêm a estrutura da resina, formada por pequenos alvéolos transparentes com paredes vítreas [30,82]. Essa aparência ocorre provavelmente devido à expansão durante a transição sol-gel-resina. Com o aumento de temperatura, há a quebra dessa estrutura de alvéolo devido à eliminação, na forma de vapor, dos resíduos de matéria orgânica que possam estar contidos na estrutura.

Para materiais preparados pela técnica do citrato amorfo, já foi verificado que a aparência amorfa e “fofa” do precursor torna-se mais particulada com o aumento da temperatura de tratamento térmico e ocorre a separação do sólido particulado da parte amorfa, relacionada com a presença de matéria orgânica, também com o aumento da temperatura [36]. Para compostos preparados pela técnica do PVA, já foi observado que os pós têm aparência de esferas “quebradas” que podem conter gases aprisionados como NO_x, CO e CO₂. Durante o aquecimento, há a expansão dos gases, que leva à formação de partículas esféricas [40].

Os resultados do cálculo do diâmetro esférico equivalente mostram que os resultados apresentados pelos pós analisados por espalhamento laser representam a distribuição de tamanho de partículas/aglomerados. Assim, pode-se definir que a amostra

preparada pela técnica citrato amorfo a 600 °C é a que apresenta menor tamanho de partículas/aglomerados e esta é a técnica de síntese que apresenta maior diferença em relação às duas temperaturas de calcinação escolhidas.

Porosimetria ao mercúrio

A análise de porosimetria ao mercúrio foi realizada para verificar se seria possível identificar não só a porosidade do material a verde, mas também a porosidade das partículas. As amostras analisadas foram as amostras calcinadas a 600 °C / 1 h, pois estas foram as amostras utilizadas na sinterização, para verificação da densificação do material.

O que foi possível verificar foi que a pressão máxima utilizada para a intrusão do mercúrio na amostra não foi suficiente para preencher todos os poros existentes no material. Pelo resultado parcial, os poros são menores que 0,01 µm.

Entretanto, observou-se que o valor da área acumulada encontrada foi maior que o valor de área específica obtido por adsorção gasosa. Isto indica que, ao preparar as amostras para a análise de porosimetria ao mercúrio, na forma de pastilhas prensadas uniaxialmente, os aglomerados presentes nos pós foram quebrados, o que aumentou o valor da área específica, mostrando que o material é mais reativo do que se previa. Os valores encontram-se na tabela 8.

Tabela 8. Valores de área específica obtidos por adsorção gasosa e porosimetria ao mercúrio, para amostras calcinadas a 600 °C / 1h.

Amostra	Área específica por adsorção gasosa (m ² .g ⁻¹)	Área específica por porosimetria ao mercúrio (m ² .g ⁻¹)
CeGd-PEC	23,9	30,3
CeGd-CA	44,4	77,2
CeGd-PVA	21,2	77,6

Este resultado mostra, de forma indireta, que os aglomerados formados nos pós preparados pelas três técnicas são formados por aglomerados “fracos”, capazes de se desintegrar facilmente, por exemplo, durante a compactação e, por isso mesmo, não devem causar dificuldades para a densificação dos compactos.

Difração de raios X

A figura 19 apresenta o difratograma de raios X das amostras calcinadas a 250 °C, 400 °C e 600 °C. Os resultados são semelhantes e os picos encontrados foram identificados como picos da fase fluorita do óxido de cério (microficha 34-394), com pequeno deslocamento de ângulo devido à formação de solução sólida.

A amostra CeGd-CA é a que apresenta picos mais alargados, a 600 °C, em relação aos difratogramas das amostras CeGd-PEC e CeGd-PVA. Para a temperatura de 400 °C, tanto a amostra CeGd-PEC como a amostra CeGd-CA apresentam picos alargados, indicando que o material ainda não está totalmente cristalino. A amostra CeGd-PVA já apresenta picos bem definidos. Não existe diferença entre os difratogramas das amostras preparadas pela técnica do PVA calcinadas a 400 °C e 600 °C, indicando que o material é totalmente cristalino a 400 °C. O difratograma de raios X das amostras pré-calcinadas a 250 °C indica um início de cristalização das amostras CeGd-PEC e CeGd-CA, com a presença de picos alargados. A amostra CeGd-PVA apresenta picos bem definidos, característicos da fase fluorita.

A evolução da cristalização das amostras, em relação às diferentes temperaturas de tratamento térmico, preparadas pelas três técnicas, pode ser observada na figura 20.

Figura 19. Difrátogramas de raios X das amostras preparadas a partir das técnicas Pechini, citrato amorfo e PVA, calcinadas a (a) 250 °C (b) 400 °C e (c) 600 °C.

Na figura 20, pelo difratograma de raios X das amostras preparadas pela técnica Pechini (CeGd-PEC) **(a)**, observa-se o estreitamento dos picos com o aumento da temperatura de calcinação, o que também ocorre para a amostra preparada pela técnica citrato amorfo (CeGd-CA) **(b)**. No caso da amostra preparada pela técnica PVA (CEGd-PVA) **(c)**, existe um pequeno estreitamento dos picos com o aumento da temperatura de 250 °C para 400 °C, mas não há diferença significativa entre os difratogramas obtidos a partir das amostras calcinadas a 400 °C e 600 °C.

Para as amostras CeGd-PEC, CeGd-CA e CeGd-PVA calcinadas a 400 °C e 600 °C, calculou-se o tamanho de cristalito, utilizando-se o pico referente ao plano [111], utilizando a equação de Debye-Scherrer. Os resultados encontram-se na tabela 9.

Tabela 9. Valores do tamanho de cristalito determinados por difração de raios X para pós calcinados de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$.

Amostra	Tamanho de cristalito / nm	
	400 °C	600 °C
CeGd-PEC	7,4	13,6
CeGd-CA	6,5	9,5
CeGd-PVA	21,4	15,8

Pelos valores da tabela 9, pode-se verificar que, para a amostra CeGd-PEC, com o aumento da temperatura de calcinação, o tamanho de cristalito aumenta, indicando um início de sinterização. Para a amostra CeGd-CA, há a quebra das partículas e um início de sinterização, já que também se observa um pequeno aumento no tamanho médio de cristalito. Entretanto, para a amostra CeGd-PVA, com o aumento da temperatura de calcinação há a diminuição do tamanho de cristalito, ou seja, ocorre a quebra das partículas, sem iniciar a sinterização.

Figura 20. Difrátogramas de raios X das amostras preparadas a partir das técnicas **(a)** Pechini, **(b)** citrato amorfo e **(c)** PVA, calcinadas a 250 °C, 400 °C e 600 °C.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 21 mostra as micrografias dos pós calcinados a 400 °C, obtidas em microscópio eletrônico de varredura.

É possível observar nestas micrografias que as amostras CeGd-CA **(b)** e CeGd-PVA **(c)** possuem partículas / aglomerados porosos. Com aumentos maiores, é possível verificar que estas partículas / aglomerados possuem a aparência de um alvéolo, com canais internos. A amostra preparada pela técnica Pechini **(a)** apresenta partículas não porosas. A figura 22 apresenta as partículas / aglomerados das amostras CeGd-CA e CeGd-PVA, mostrando a aparência de alvéolo.

Para a temperatura de calcinação de 400 °C, as partículas / aglomerados observados em **(b)** e **(c)** retêm a estrutura da resina, que é formada por uma massa porosa que apresenta poros interconectados na forma de canais. Essa temperatura não é suficiente para quebrar essa estrutura e formar partículas sólidas e densas.

Essa diferença de morfologia entre as partículas explica a diferença de comportamento dos materiais quanto à análise de adsorção gasosa e distribuição de tamanho de partículas.

As partículas porosas apresentam uma porosidade que poderia aumentar a área específica, pois o gás adsorvente teria que preencher o espaço interno, mas o que pode acontecer é que os poros são muito pequenos e os canais são mais estreitos que os poros, assim o gás utilizado na análise por adsorção gasosa (N₂) não consegue preencher este espaço vazio. O mesmo acontece para a análise de distribuição de tamanho de partículas por espalhamento laser, pois os alvéolos apresentam um tamanho maior que as partículas e permanecem aglomerados mesmo depois de serem submetidos ao ultrassom para a preparação da suspensão para análise.

As partículas / aglomerados são quebrados devido provavelmente à eliminação de matéria orgânica residual presente, na forma de CO e CO₂, que expande e quebra a estrutura.

(a)

(b)

(c)

Figura 21. Micrografias dos pós preparados pelas técnicas **(a)** Pechini, **(b)** citrato amorfo e **(c)** PVA, calcinados a 400 °C / 1 h, obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Aumento 2000x.

Figura 22. Micrografias das amostras **(a)** CeGd-CA e **(b)** CeGd-PVA obtidas em microscópio eletrônico de varredura, mostrando a morfologia (estrutura tipo alveolo) de uma partícula / aglomerado do pó calcinado a 400 °C. Aumento 8000x.

Comparando-se as micrografias, com mesmo aumento, para as amostras calcinadas a 400 °C / 1 h e 600 °C / 1 h (figuras 21 e 23), observa-se que para as amostras CeGd-PEC o aumento da temperatura de calcinação favorece a coalescência das partículas.

Para as amostras CeGd-CA, o aumento da temperatura promove a quebra das estruturas de alvéolos, aumentando o número de partículas, diminuindo o tamanho das partículas e aumentando a área específica.

Para as amostras CeGd-PVA, o aumento da temperatura de calcinação promove a quebra de algumas partículas porosas que sejam mais frágeis, diminuindo a quantidade de poros nas partículas, mas ainda pode-se observar a presença de partículas porosas.

Portanto, cada uma destas técnicas apresenta uma temperatura ideal de calcinação igual a 400 °C para as amostras preparadas pela técnica Pechini, 600 °C para as amostras preparadas pela técnica citrato amorfo e para a técnica do PVA é difícil afirmar, neste caso, a temperatura ideal para a calcinação, tendo em vista a reação de combustão que ocorre durante a decomposição térmica.

(a)

(b)

(c)

Figura 23. Micrografias dos pós preparados pelas técnicas **(a)** Pechini, **(b)** citrato amorfo e **(c)** PVA calcinados a 600 °C /1 h obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Aumento 2000x.

Os trabalhos que utilizam a técnica Pechini como técnica de síntese de soluções sólidas à base de céria utilizam temperaturas de sinterização na faixa de 1500 °C a 1600 °C, por 2 – 18 h, ou temperaturas mais baixas e tempo mais curto (1400 °C), com uma moagem do material, obtendo assim densidades entre 92% e 99,5% da densidade teórica do material. Para as técnicas citrato amorfo e PVA, não foram encontradas informações na literatura sobre as condições utilizadas para a sinterização de CeO_2 [57,59,60].

A figura 24 apresenta a superfície de fratura das amostras CeGd-PEC, CeGd-CA e CeGd-PVA calcinadas a 600 °C / 1 h e sinterizadas a 1500 °C / 3 h, observadas em microscópio eletrônico de varredura.

Pode-se observar por estas micrografias que a condição de sinterização de 1500 °C / 3 h não foi suficiente para densificar a amostra CeGd-PEC. O material apresenta ainda muitos poros e a formação de pescoço entre as partículas. Já para a amostra CeGd-CA, a temperatura e tempo de sinterização utilizados foram suficientes para a densificação do material, apresentando uma superfície de fratura com pouca porosidade. A superfície de fratura da cerâmica sinterizada preparada pela técnica do PVA é semelhante àquela do citrato amorfo, exceto que há mais porosidade.

A figura 25 mostra as micrografias da superfície de fratura das amostras preparadas pela técnica do citrato amorfo. É possível observar que para as mesmas condições de sinterização (1500 °C / 3h, na figura (a) e (b)), as amostras $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ apresentam superfícies de fratura diferentes. A amostra com menor concentração de óxido de gadolínio como dopante apresenta regiões de menor densificação, com uma porosidade interconectada.

Com o aumento do tempo de sinterização da amostra $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ de 3 h para 5 h, observou-se que a superfície de fratura apresentou uma aparência semelhante à da amostra $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ sinterizada a 1500 °C / 3 h, mas ainda com uma maior concentração de poros.

(a)

(b)

(c)

Figura 24. Micrografias da superfície de fratura das amostras preparadas pelas técnicas (a) Pechini, (b) citrato amorfo e (c) PVA, sinterizadas a 1500 °C / 3 h, obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Aumento 4000x.

(a)

(b)

(c)

Figura 25. Micrografias da superfície de fratura das amostras (a) $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e (b) $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ sinterizadas a 1500 °C / 3 h e (c) amostra $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ sinterizada a 1500 °C / 5 h, preparadas pela técnica citrato amorfo, obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Aumento 4000x.

Densidade Aparente

Os valores para a densidade geométrica a verde, densidade hidrostática calculada após a sinterização e a porcentagem da densidade hidrostática em relação à densidade teórica da solução sólida $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ estão na tabela 10.

Tabela 10. Valores de densidade geométrica a verde (d_g), densidade hidrostática (d_h) e % em relação à densidade teórica (dt) para amostras calcinadas a 600 °C e sinterizadas 1500 °C /3 h.

Amostra	d_g / g.cm⁻³	d_h / g.cm⁻³	% dt
CeGd-PEC	4,08	5,76	79,5
CeGd-CA	3,22	7,18	99,2
CeGd-PVA	3,39	6,62	91,3

A temperatura de calcinação a 600 °C foi escolhida para preparar as amostras para a sinterização pois, nessa temperatura, há um menor teor de carbono residual no material, como apresentado.

As amostras preparadas com material obtido pela técnica citrato amorfo (CeGd-CA) atingiram uma densidade aparente >99% da densidade teórica mostrando ser um pó mais reativo que o obtido pela técnica Pechini, a partir do qual a densificação atingiu ~80% da densidade teórica, sob as mesmas condições.

Para a amostra CeGd-PEC, o valor da % da densidade teórica encontrado era esperado, pois os dados da literatura mostram que devem ser utilizados, para se atingir uma boa densificação, temperaturas mais elevadas ou tempos de sinterização mais longos, ou ainda, uma moagem do material [8,10,13,18,47,59,60]. Para a amostra CeGd-CA, a densificação era esperada, pois resultado semelhante foi encontrado para soluções sólidas à base de zircônia preparadas pela mesma técnica [58], mostrando que uma das vantagens desta técnica é favorecer a densificação, quando comparada a técnicas de síntese

similares. Para a amostra CeGd-PVA, o valor encontrado para a %dt é um valor que mostra que a técnica do PVA é eficiente na obtenção de corpos cerâmicos densos.

Os valores encontrados para a % da densidade teórica estão de acordo com as micrografias das superfícies de fratura das amostras CeGd-PEC, CeGd-CA e CeGd-PVA já apresentadas.

A partir dos resultados de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das amostras estudadas e dos valores de densidade, determinou-se fazer um estudo das propriedades elétricas da amostra CeGd-CA. A amostra de composição $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ também será estudada, pois foi verificado na literatura que as duas composições apresentam diferenças em relação às propriedades elétricas [106].

Os valores de densidade hidrostática e % em relação à densidade teórica de cada uma das composições das amostras obtidas pela técnica do citrato amorfo são apresentados na tabela 11.

Tabela 11. Valores de densidade hidrostática (d_h) e % em relação à densidade teórica (dt) para amostras calcinadas a 600 °C.

Amostra	1500 °C / 3 h		1500 °C / 5 h	
	d_h / g.cm⁻³	% dt	d_h / g.cm⁻³	% dt
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9}	7,18	99,2	-	-
Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}	6,33	87,8	6,46	89,6

Pelos valores da tabela 11, foi possível verificar que as amostras apresentam densificações diferentes a 1500 °C / 3 h, mostrando que a densificação em cerâmicas à base de óxido de cério é também função do teor de dopante. Dessa maneira, foi realizada, para a amostra $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ uma nova sinterização a 1500 °C / 5 h, para aumentar o valor de densidade do material. O aumento do tempo em 2 horas não foi suficiente para que a densificação do material atingisse um valor próximo ao da amostra Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}. Isto está relacionado com a microestrutura apresentada na micrografia da superfície de fratura.

Espectroscopia de impedância

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas por espectroscopia de impedância. A figura 26 apresenta os diagramas das amostras $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, obtidos a temperatura de 227 °C e 229 °C, respectivamente. Os números nos diagramas referem-se ao logaritmo decimal da frequência (Hz).

Figura 26. Diagramas de impedância das amostras $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (inferior) e $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (superior). Temperatura de medida: 227 °C e 229 °C, respectivamente.

As duas amostras apresentam os semicírculos relacionados com a resistividade intragranular (semicírculo a alta frequência) e com a resistividade intergranular (semicírculo a baixa frequência, que não é mostrado na figura). Calculando-se as resistividades para uma mesma temperatura, verificou-se que a amostra de composição $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ é 1,65 vezes mais resistiva que a amostra de composição $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, tanto para os fenômenos intergranulares como para os fenômenos intragranulares. Este resultado confirma aqueles obtidos por Steele [106], que mostraram que a redução da resistividade com a diminuição do teor de dopante está diretamente relacionada com a pureza do precursor (nitrato de cério).

V. Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que:

- 1.** As técnicas químicas de solução que se utilizam de uma matriz polimérica são eficientes para produzir soluções sólidas cerâmicas a temperaturas relativamente baixas e com partículas de tamanho nanométrico.
- 2.** Entre as técnicas utilizadas, foi possível adaptar duas delas (Pechini e Marcilly) para o caso de material que, durante a síntese, sofre auto-ignição, gerando uma combustão na decomposição.
- 3.** No caso da técnica do PVA, isto não foi possível, mostrando que os cátions estão envolvidos pelo polímero formado durante a síntese e que a interação das ligações metal-polímero deve ser relativamente fraca.
- 4.** A análise de absorção de radiação infravermelha permitiu verificar a presença das bandas relacionadas aos precursores na resina obtida durante a síntese e a eliminação da matéria orgânica, com a diminuição de intensidade das bandas referentes às ligações de carbono no material.
- 5.** A temperatura de calcinação deve ser escolhida para favorecer a eliminação de carbono do material e para as técnicas citrato amorfo e PVA, deve ser suficiente para “quebrar” a estrutura de alvéolo. A calcinação a 400 °C / 1 h permitiu obter materiais cristalinos e partículas que mantêm a estrutura da resina formada durante o processo de síntese (técnicas citrato amorfo e PVA) que é quebrada com o aumento da temperatura de calcinação de 400 °C para 600 °C.

6. A análise de porosimetria ao mercúrio, mesmo que incompleta devido ao pequeno diâmetro de poros e às limitações do equipamento, permitiu verificar que as amostras preparadas pelas técnicas citrato amorfo e PVA apresentam valores relativamente altos e similares de área específica, o que explica os valores de % da densidade teórica acima de 90% das amostras CeGd-CA e CeGd-PVA.

7. A técnica citrato amorfo é a técnica que permitiu a síntese de pós cerâmicos com distribuição de tamanho de partículas mais estreita e a obtenção de corpos cerâmicos mais densos, para uma mesma condição de sinterização para as três amostras. Dessa maneira, se o objetivo for a obtenção de compactos mais densos, a técnica do citrato amorfo é a que permite obter melhores resultados para as condições estudadas.

8. A densificação da solução sólida céria-gadolínia é dependente do teor de dopante, assim como a resistividade elétrica.

VI. Referências Bibliográficas

- [1] N. Imanaka, G. Adachi, *Journal of Alloys and Compounds* **250** (1997) 492-500.
- [2] J. Hladik, *Physics of Electrolytes*, vol. 1, Academic Press, London, 1972.
- [3] T. H. Etsell, S. N. Flengas, *Chemical Reviews* **70** [3] (1970) 339-376.
- [4] R. V. Kumar, *Journal of Alloys and Compounds* **250** (1997) 501-509.
- [5] K. Eguchi, *Journal of Alloys and Compounds* **250** (1997) 486-491.
- [6] R. M. Dell, A. Hooper, in P. Hagenmuller et al. *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York, 1978.
- [7] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid State Physics*, vol 3, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, 1956.
- [8] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **129** (2000) 63-94.
- [9] P. Durán, C. Moure, J. R. Jurado, *Journal of Materials Science* **29** (1994) 1940-1948.
- [10] K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima, Y. Hirata, *Journal of Materials Research* **14** [3] (1999) 957-967.
- [11] K. Huang, M. Feng, J. B. Goodenough, *Journal of American Ceramic Society* **81** [2] (1998) 357-362.
- [12] J. D. McCullough, J. D. Britton, *Journal of American Chemical Society* **74** (1952) 5225.
- [13] G. Brauer, H. Gradinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **276** (1954) 209.
- [14] A. Overs, I. Riess, *Journal of American Ceramic Society* **65** [12] (1982) 606-609.
- [15] H. Inaba, R. Sagawa, H. Hayashi, K. Kawamura, *Solid State Ionics* **122** (1999) 95-103.
- [16] D.-J. Kim, *Journal of American Ceramic Society* **72** (1989) 1415
- [17] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics* **83** (1996) 1-16.
- [18] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 761.
- [19] R. S. Torrens, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **111** (1998) 9-15.

- [20] B. C. H. Steele, J. A. K. Zheng, J. Bae, in *Ceramics in Energy Applications*, Proc. of 2nd Int. Conf. of the Institute of Energy, London, 1994, p. 109.
- [21] J. A. Varela, E. Longo, in apostila de mini-curso “*Síntese de pós cerâmicos por soluções químicas*”, realizado durante o 36° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambu, 1992.
- [22] D. W. Johnson Jr., *American Ceramic Society Bulletin* **60** [2] (1981) 221-224.
- [23] D. Segal, *Journal of Materials Chemistry*, **7** [8] (1997) 1297-1305.
- [24] M. P. Pechini, U. S. Patent n° 3.330.697, 1967.
- [25] C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, *Journal of American Ceramic Society* **53** [1] (1970) 56-57.
- [26] M. Kakihana, S. Kato, M. Yashima, M. Yoshimura, *Journal of Alloys and Compounds* **280** (1998) 125-130.
- [27] D. L. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [28] P. A. Lessing, *American Ceramic Society Bulletin* **68** [5] (1989) 1002-1007.
- [29] G. Y. Onoda Jr., L. L. Hench, *Ceramic Processing Before Firing*, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [30] P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly, A. Sugier, FR Patent n° 1.604.707, 1968.
- [31] P. H. Courty, H. Ajot, C. Marcilly, *Powder Technology* **7** (1973) 21-38.
- [32] L. W. Tai, P. A. Lessing, *Journal of Materials Research* **7** [2] (1992) 502-510.
- [33] S. Yamamoto, M. Kakihana, S. Kato, *Journal of Alloys and Compounds* **297** (2000) 81-86.
- [34] L. W. Tai, P. A. Lessing, *Journal of Materials Research*, **7** [2] (1992) 511-519.
- [35] C.-T. Chu, B. Dunn, *Journal of American Ceramic Society* **70** [12] (1987) C-375 – C-377.

- [36] M. S. G. Baythoun, F. R. Sale, *Journal of Materials Science* **17** (1982) 2757-2769.
- [37] H. Taguchi, S. Matsu-ura, M. Nagao, *Journal of Solid State Chemistry* **129** (1997) 60-65.
- [38] S. L. Bassner, E. H. Klingenberg, *American Ceramic Society Bulletin* **77** [6] (1998) 71-75.
- [39] S. K. Saha, P. Pramanik, *Nanostructured Materials* **8** [1] (1997) 29-36.
- [40] M. H. Nguyen, S.-J. Lee, W. M. Kriven, *Journal of Materials Research* **14** [8] (1999) 3417-3426.
- [41] C. Bunn, *Nature* **161** (1948), 929.
- [42] A. Briscoe, P. Luckham, S. Zhu, *Polymer* **41** (2000) 3851-3860.
- [43] A. K. Adak, A. Pathak, P. Pramanik, *Journal of Materials Science Letters* **17** [7] (1998) 559-561.
- [44] S. K. Saha, A. Pathak, P. Pramanik, *Journal of Materials Science Letters* **14** (1995) 35-37.
- [45] S. Baklouti, J. Bouaziz, T. Chartier, J.-F. Baumard, *Journal of European Ceramic Society* **21** (2001) 1087-1092.
- [46] J. T. Gallagher, H. Harper, *Carbon* **2** (1964) 163.
- [46] M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** [10] (1994) 2773-2776.
- [47] M. Mogensen, T. Lindegard, U. R. Hansen, G. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* **141** [8] (1994) 2122-2128.
- [48] E. R. Leite, C. M. G. Sousa, E. Longo, J. A. Varela, *Ceramics International* **21** (1995) 143-152.
- [49] M. Arima, M. Kakihana, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [11] (1996) 2847-2856.
- [50] F. C. Fonseca, R. Muccillo, *Physica C* **267** (1996) 87-92.
- [51] I. C. Cosentino, R. Muccillo, *Materials Letters* **32** (1997) 295-300.
- [52] A. Lakhlifi, M. Taha, P. Satre, Y. Jorand, G. Fantozzi, M. Roubin, *Ceramics International* **23** [4] (1997) 349-359.
- [53] A. Lakhlifi, P. Satre, A. Sebaoun, M. Roubin, *Annales de Chimie-Science des Materiaux* **18** [8] (1993) 565-572.

- [54] R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, I. C. Cosentino, Y. V. França, F. C. Fonseca, N. H. Saito, *Materials Science Forum* **299-300** (1999) 80-90.
- [55] O. Yokota, M. Yashima, M. Kakihana, A. Shimofuku, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [5] (1999) 1333-1335.
- [56] A. L. Quinelato, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, *Applied Organometallic Chemistry* **13** [7] (1999) 501-507.
- [57] A. L. Quinelato, E. Longo, L. A. Perazolli, J. A. Varela, *Journal of the European Ceramic Society* **20** [8] (2000) 1077-1084.
- [58] R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, aceite para publicação no *Materials Letters*.
- [59] A. L. Dragoo, C. K. Chiang, in *Proceedings of the Conference on High Temperature Solid Oxide Electrolytes*, edited by F. Salzano, Brookhaven National Laboratory Associated Universities, New York, 1983, pp 268-261.
- [60] N. Kim, B.-H. Kim, D. Lee, *Journal of Power Sources* **90** (2000) 139-143.
- [61] C. Marcilly, B. Delmon, *Comptes Rendus Serie C* **268** [20] (1969) 1795-1797.
- [62] F. R. Sale, F. Mahloojchi, *Ceramics International* **14** (1988) 229-237.
- [63] P. L. Villa, S. Zanella, V. Ottoboni, A. Ricca, N. Ripamonti, M. Scagliotti, *Journal of the Less-Common Metals* **150** (1989) 299-304.
- [64] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, *Journal of Catalysis* **116** (1989) 71-81.
- [65] J. I. Di Cosimo, A. J. Marchi, C. R. Apesteguía, *Journal of Catalysis* **134** (1992) 594-607.
- [66] M. Yashima, M. Kakihana, K. Ishii, Y. Ikuna, M. Yoshimura, *Journal of Materials Research* **11** [6] (1996) 1410-1420.
- [67] S. W. Kwon, S. B. Park, G. Seo, S. T. Hwang, *Journal of Nuclear Materials* **257** (1998) 172-179.
- [68] J. Tsay, T. Fang, *Journal of American Ceramic Society* **82** [6] (1999) 1409-1415.

- [69] M. Sugawara, M. Ohno, K. Matsuki, *Chemistry Letters* **8** (1991) 1465-1468.
- [70] N. Balagopal, H. K. Varma, K. G. Warriar, A. D. Damodaran, *Ceramics International* **18** (1992) 107-111.
- [71] T. Hattori, S. Nishiyama, Y. Kishi, Y. Iwadate, *Journal of Materials Science Letters* **12** (1993) 883-885.
- [72] T. Nakayama, S. Sato, F. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **69** (1996) 2107-2110.
- [73] Y. M. Hon, K. Z. Fung, M. H. Hon, *Journal of European Ceramic Society* **21** (2001) 515-522.
- [74] Y.-K. Sun, I.-H. Oh, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 4296-4300.
- [75] A. K. Adak, S. K. Saha, P. Pramanik, *Journal of Materials Science Letters* **16** (1997) 234-235.
- [76] A. Pathak, S. D. Kulkarni, S. K. Date, P. Pramanik, *Nanostructured Materials* **8** [1] (1997) 101-117.
- [77] H.-J. Kweon, S.-T. Kuk, H.-B. Park, D. G. Park, K. Kim, *Journal of Materials Science Letters* **15** (1996) 428-430.
- [78] H.-J. Kweon, S. S. Kim, G. B. Kim, D. G. Park, *Journal of Materials Science Letters* **17** (1998) 1697-1701.
- [79] Y. Shimizu, T. Murata, *Journal of American Ceramic Society* **80** [10] (1997) 2702-2704.
- [80] S.-J. Lee, W. M. Kriven, *Journal of American Ceramic Society* **81** [10] (1998) 2605-2612.
- [81] S.-J. Lee, E. A. Benson, W. M. Kriven, *Journal of American Ceramic Society* **82** [8] (1999) 2049-2055.
- [82] M. A. Gülgün, M. H. Nguyen, W. M. Kriven, *Journal of American Ceramic Society* **82** [3] (1999) 556-560.
- [83] H.-J. Kweon, G. B. Kim, H. S. Lim, S. S. Nam, D. G. Park, *Journal of Power Sources* **83** (1999) 84-92.
- [84] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1984.

- [85] M. M. Coleman, P. C. Painter, *Infrared-Absorption Spectroscopy*, in *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* p. 466-469, ed. by J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [86] J. Neal Cox, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, in *Encyclopedia of Materials Characterization* p. 416-427, ed. by C. Richard Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992.
- [87] *Carbon and Sulfur Determination*, Leco Induction Furnace Instruments, Michigan, 1998 (CD-ROM cedido pela Leco Instruments).
- [88] R. G. Iacocca, R. M. German, *The International Journal of Powder Metallurgy* **33** [8] (1997) 35-48.
- [89] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, USA, 1997.
- [90] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1978.
- [91] T. Allen, *Particle Size Measurement, vol 2 Surface area and pore size determination*, 5th edition, Chapman & Hall, London, 1997.
- [92] J. I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2nd edition, Plenum Press, New York, 1992.
- [93] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657-2670.
- [94] M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez, E. Schouler, *Advances in Ceramics vol 3*, Science and Technology of Zirconia, Am. Ceram. Soc., 1981, pp 310-336.
- [95] *Handbook of Chemistry and Physics*, edited by D. R. Lide, 75th edition, CRC Press, 1994-1995.
- [96] N. L. Alpert, W. E. Keiser, H. A. Szymanski. *IR Theory and Practice of Infrared Spectra*, 2nd edition, Plenum Press, New York, 1970.
- [97] H. A. Szymanski, *Interpreted Infrared Spectra vol 2*, Plenum Press, New York, 1966.
- [98] *Infrared Spectra Handbook*, supplements 3 & 4, edited by H. A. Szymanski, Plenum Press, New York, 1963.
- [99] S. Pinchas, I. Laulicht, *Infrared Spectra of Labelled Compounds*, Academic Press, London, 1971.

- [100] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co. London, 1954.
- [101] A. Bianco, M. Paci, R. Freer, *Journal of European Ceramic Society* **18** (1998) 1235-1243.
- [102] J. P. Coutures, P. Odier, *Journal of Materials Science* **27** (1992) 1849-1856.
- [103] N. Chakrabarti, H. S. Maiti, *Journal of Materials Chemistry* **6** [7] (1996) 1169-1173.
- [104] Z. C. Orel, *Applied Spectroscopy* **53** [2] (1999) 241-245.
- [105] A. García-Murillo, C. Le Luyer, C. Dujardin, C. Pedrini, J. Mugnier, *Optical Materials* **16** (2001) 39-46.
- [106] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **129** (2000) 95-110.