

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGEM

**RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS PROCESSUAIS E O  
CONTROLE DE TIPO E TAMANHO DE FASES NA OBTENÇÃO DE  
PARTÍCULAS NANOESTRUTURADAS DE  $ZrO_2$  POR SOL-GEL**

**Venina dos Santos**

Tese para a obtenção do título de  
Doutor em Engenharia

Porto Alegre – RS

2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGEM

**RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS PROCESSUAIS E O  
CONTROLE DE TIPO E TAMANHO DE FASES NA OBTENÇÃO DE  
PARTÍCULAS NANOESTRUTURADAS DE  $ZrO_2$  POR SOL-GEL**

**Venina dos Santos**

Mestre em Química

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2008

TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA, AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGEM).

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mára Zeni Andrade

Co-orientador: Prof. Dr. João Marcos Hohemberger

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nádyá Pesce da Silveira

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Célia de Fraga Malfatti

Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, sei que corro o risco de parecer indelicada com aquelas que não estão citadas nominalmente, mas, os meus sinceros agradecimentos.

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado saúde, força e perseverança diante dos obstáculos que enfrentei para concluir mais essa meta em minha vida.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela orientação, incentivo, dedicação e apoio técnico-científico no desenvolvimento deste trabalho.

À Gabriela, minha amada filha, que acabou sentindo comigo todos os efeitos deste tempo de estudo e dedicação, peço desculpas pelos momentos de ausência e de mau humor.

Aos meus irmãos Luiz Antônio, Pedro Flávio, João Carlos, Rosa Maria e suas famílias pela “torcida”.

Aos co-orientadores, Prof<sup>a</sup> Dra. Mara Zeni Andrade e Prof. Dr. João Marcos Hohemberger, cada um em sua área de conhecimento, muito me ajudaram e me apoiaram durante o meu trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul pelo apoio e investimento dedicados.

À DuPont pela doação dos alcóxidos usados nesse trabalho.

À Rosmary Nichele Brandalise, minha amiga e companheira na lida entre as várias atividades exigidas durante o período de doutoramento.

À amiga Maria Alice Reis Pacheco pela amizade e ajuda.

Aos colegas do LACER-UFRGS, com os quais sempre pude contar com o apoio e atenção de todos. Em especial, ao Ricardo Thomé que muito me ajudou no trabalho experimental e na sistematização dos dados de DRX e análises térmicas, ao Antonio Takimi nas análises de MET, ao Leonardo Oliveira (Ladeira) pelas análises de Raman, junto a *Universitat Jaume I* (Espanha), ao Gabriel Guedes pelo suporte nos tratamentos térmicos de minhas amostras, à Margarete e à Tânia pela “força”.

Ao Prof. Dr. Juan Carda, responsável pelo *Servei Central d'Instrumentació Científica*, Universitat Jaume I, pelo uso dos equipamentos para caracterização das amostras por Espectroscopia Raman e análises térmicas.

Ao Laboratório de Sólidos e Superfícies IQ-UFRGS, na pessoa do Prof. Dr. Edílson Benvenuto pelas análises e discussão de resultados de área superficial específica e distribuição de poros por BET.

À Valéria Weiss Angeli pela amizade, contribuições e intervenção junto à Prof<sup>a</sup> Dra. Silvia Stanisçuaski Guterres em viabilizar o uso do equipamento Zetasizer Nano ZS.

À Prof<sup>a</sup> Dra. Silvia Stanisçuaski Guterres, coordenadora do Laboratório de Farmacotécnica, Faculdade de Farmácia-UFRGS, por disponibilizar o Zetasizer Nano ZS, para as análises por espalhamento dinâmico de luz.

Ao Alessandro Jäger, Faculdade de Farmácia-UFRGS, por auxiliar-me na obtenção dos dados de espalhamento de luz do Zetasizer e discussões a respeito dos resultados relacionados à técnica.

À Prof<sup>a</sup> Dra. Nádyá Pesce da Silveira IQ-UFRGS pela amizade e ajuda na discussão dos resultados das análises por espalhamento dinâmico de luz.

Às técnicas do Laboratório de Química-UCS, Sonia Blankenburg e Roselaine Mignoni pela amizade e suporte técnico nas sínteses desenvolvidas neste trabalho.

À Viviane D'Agnoll Veiga, bolsista de iniciação científica pela ajuda no trabalho experimental, formatação de dados, etc.

Aos amigos e colegas do Departamento de Física e Química e do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da UCS pelo apoio.

Às minhas amigas, Margarete Salvador, Fátima Souza e Marisa Minuzzo, que muito me ajudaram em relação à Gabriela durante minhas idas e vindas a Porto Alegre.

# SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	XII
RESUMO.....	XVI
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>5</b>
<b>3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA .....</b>	<b>6</b>
<b>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>7</b>
<b>4.1 Materiais nanoestruturados.....</b>	<b>7</b>
4.1.1 Estrutura dos materiais nanoestruturados.....	8
<b>4.2 Aplicações dos materiais nanoestruturados.....</b>	<b>9</b>
4.2.1 Perspectivas de aplicações para a nanotecnologia: .....	10
4.2.2 Síntese de nanopartículas .....	12
<b>4.3 O processo sol-gel.....</b>	<b>13</b>
4.3.1 Formação do sol .....	19
4.3.2 Gelificação .....	19
4.3.3 Envelhecimento .....	25
4.3.4 Secagem .....	26
4.3.5 Tratamento Térmico (Calcinação) .....	27
<b>4.4 Zircônia .....</b>	<b>28</b>
<b>4.4.1 Estabilidade de fases cristalinas nanométricas.....</b>	<b>31</b>
<b>4.4.2 Controle da formação de fases cristalinas na síntese de zircônia por sol-gel .....</b>	<b>38</b>
<b>4.5 Membranas Cerâmicas.....</b>	<b>45</b>

<b>4.6</b>	<b>Caracterizações de partículas nanoestruturadas .....</b>	<b>50</b>
4.6.1	Fases cristalinas, tamanho de cristalito e de partícula .....	50
4.6.1.1	Difração de Raios X .....	50
4.6.1.2	Dispersão de Radiação Laser .....	52
4.6.1.3	Espalhamento Dinâmico de Luz .....	53
4.6.1.4	Potencial Zeta .....	54
4.6.1.5	Área superficial e porosidade total por BET .....	54
4.6.2	Análise termogravimétrica e termodiferencial .....	55
4.6.3	Espectroscopia de Absorção de Infravermelho e Espectroscopia Raman .....	55
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>57</b>
<b>5.1</b>	<b>Materiais .....</b>	<b>58</b>
<b>5.2</b>	<b>Métodos .....</b>	<b>58</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Preparação dos Pós de Zircônia .....</b>	<b>58</b>
5.2.1.1	Rota 1 – NPZ em meio ácido acético .....	58
5.2.1.2	Rota 2 – NPZ em meio nítrico .....	59
5.2.1.3	Rota 3 – NPZ em meio básico .....	60
5.2.1.4	Rota 4 – NPZ sem adição de ácidos ou bases (neutro) .....	60
<b>5.2.2</b>	<b>Métodos de Caracterização dos Pós Obtidos .....</b>	<b>60</b>
5.2.2.1	Difração de Raios X .....	60
5.2.2.2	Análises Térmicas .....	62
5.2.2.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	62
5.2.2.4	Espectroscopia Raman .....	63
5.2.2.5	Granulometria por Dispersão de Laser .....	63
5.2.2.6	Espalhamento Dinâmico de Luz e Potencial Zeta .....	63
5.2.2.7	Microscopia Eletrônica .....	63
5.2.2.8	Medidas de isotermas de adsorção e dessorção (BET) .....	64
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>66</b>
<b>6.1</b>	<b>Caracterização das partículas de ZrO<sub>2</sub> em solução .....</b>	<b>66</b>
<b>6.2</b>	<b>Análise Térmica dos Pós Sintetizados .....</b>	<b>73</b>
<b>6.3</b>	<b>Fases Presentes após Tratamento Térmico dos Pós Sintetizados .....</b>	<b>77</b>
<b>6.4</b>	<b>Tamanho de Cristalito dos Pós Sintetizados .....</b>	<b>82</b>
<b>6.4</b>	<b>Área Superficial e Porosimetria dos Pós Sintetizados .....</b>	<b>90</b>

6.5	Presença de Grupos Funcionais nos Pós Sintetizados .....	93
7	CONCLUSÕES.....	97
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos que estão nos contornos de grão (branco). <sup>22</sup> .....	8
Figura 4.2. Micrografia de transmissão de camadas de anatase em membrana cerâmica mesoestruturada.....	12
Figura 4.3. Evolução da gelificação com o aumento da fração de microgel. <sup>37</sup> .....	14
Figura 4.4. Processo e produtos obtidos pela tecnologia sol-gel. <sup>63</sup> .....	19
Figura 4.5. Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado; (b) formação de gel polimérico. <sup>37</sup> .....	23
Figura 4.6. Exemplo dos quatro tipos de estruturas de géis segundo a classificação de Flory: (a) estruturas lamelares ordenadas do argilomineral montmorilonita; (b) redes poliméricas covalentes com estrutura desordenada da poliácridamida; (c) redes poliméricas com domínios cristalinos; (d) géis particulados de sílica. <sup>67</sup> .....	24
Figura 4.7. Representação esquemática das três estruturas da zircônia: (a) cúbica; (b) tetragonal; (c) monoclinica. <sup>78</sup> .....	31
Figura 4.8. Difratogramas de raios X de pós $ZrO_2$ tratados termicamente a 1573 K por 0,5 a 30 min. <sup>89</sup> .....	33
Figura 4.9. Tamanho de grão e fração molar das fases m e t em $ZrO_2$ nanométrica tratadas termicamente a 1300°C em função do tempo de patamar. <sup>90</sup> .....	35
Figura 4.10. Energia livre de Gibbs das fases m e t para $ZrO_2$ em relação ao tamanho de grão nanométrico a 293 K. <sup>104</sup> .....	36
Figura 4.11. Fluxograma dos resultados teóricos propostos por Chen <i>et al.</i> <sup>124</sup> .....	40
Figura 4.12. Modelos teóricos propostos para cada intervalo de pH. <sup>124</sup> .....	41
Figura 4.13. Representação bidimensional da polimerização da zircônia hidratada via oxolação (sólido, mistura, e linhas inclinadas representam as 3 unidades de $Zr_2O_3(OH)_2 \cdot H_2O$ , respectivamente). <sup>125</sup> .....	43
Figura 4.14. Curvas de análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) de zircônia hidratada. <sup>126</sup> .....	44
Figura 4.15. Membrana cerâmica tubular. <sup>131</sup> .....	46
Figura 4.16. Estrutura de uma secção de corte de uma membrana de zircônia.....	49
Figura 5.1. Fluxograma da metodologia empregada na obtenção da $ZrO_2$ por sol-gel.....	57
Figura 5.2. Difratograma da amostra de $ZrO_2$ obtida a partir da rota 1 tratada termicamente a 800°C (2θ de 27 a 33). .....	62
Figura 5.3. Micrografia (MET) de pós de $ZrO_2$ obtidos a 500°C (rota 3) mostrando as regiões coloridas, usadas para estimar a faixa de tamanho de partícula.....	65

Figura 6.1. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de reação para o sistema com ácido acético a temperatura ambiente (27°C).....	66
Figura 6.2. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de reação para o sistema com ácido acético sob refluxo a 70°C.....	67
Figura 6.3. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de reação para o sistema com ácido nítrico a temperatura ambiente (27°C).....	67
Figura 6.4. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de reação para o sistema em meio neutro a temperatura ambiente (27°C).....	68
Figura 6.5. Relação variação do tamanho de partícula em função do tempo de reação para o sistema com NaCl em meio acético a temperatura ambiente (27°C).....	68
Figura 6.6. Reação de hidrólise de alcóxido de zircônio na presença de ácido acético. ....	69
Figura 6.7. Distribuição de tamanho de partícula em função da % população e do tempo para síntese em meio neutro (na ausência de ácido ou base) a 27°C.....	70
Figura 6.8. Distribuição de tamanho de partícula em função da %população e do tempo para síntese com CH <sub>3</sub> COOH a 27°C.....	71
Figura 6.9. Distribuição de tamanho de partícula em função da % população e do tempo para síntese com CH <sub>3</sub> COOH/NaCl a 27°C.....	71
Figura 6.10. Potencial zeta para síntese com ácido acético/NaCl para 180 min de reação.	72
Figura 6.11. Análise térmica da amostra de ZrO <sub>2</sub> sintetizada em pH<7 (HNO <sub>3</sub> ) em EtOH, rota 2.	74
Figura 6.12. Análise térmica da amostra sintetizada de ZrO <sub>2</sub> em pH neutro em EtOH, rota 4. ..	74
Figura 6.13. Análise térmica da amostra de ZrO <sub>2</sub> sintetizada em pH>7 em EtOH, rota 2....	75
Figura 6.14. Análise térmica de ZrO <sub>2</sub> sintetizada em pH < 7 em n-propanol, rota 2. ....	76
Figura 6.15. Difractogramas de raios X de ZrO <sub>2</sub> sintetizada conforme rota 2, tratada termicamente a diferentes temperaturas ( <i>t</i> = tetragonal e <i>m</i> = monoclínica).....	77
Figura 6.16. Difractogramas de raios X de ZrO <sub>2</sub> sintetizada conforme rota 1, tratada termicamente a diferentes temperaturas ( <i>t</i> = tetragonal e <i>m</i> = monoclínica).....	79
Figura 6.17. Variação da composição de fase de uma mistura de polimorfos de zircônia como função da temperatura obtidos pela rota citrato de zircônio. <sup>175</sup> .....	80
Figura 6.18. Difractogramas de raios X de ZrO <sub>2</sub> sintetizada conforme rota 1, tratadas termicamente a diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico: (a) 4 h, (b) 8h, (c) 12h, ( <i>t</i> = tetragonal; <i>m</i> = monoclínica). ....	81
Figura 6.19. Difractogramas de raios X de ZrO <sub>2</sub> sobrepostos obtidos a partir da rota 4 ( <i>t</i> = tetragonal e <i>m</i> = monoclínica). ....	83
Figura 6.20. Micrografia (MEV) do pó de zircônia obtida a partir da rota 1, tratada termicamente a 800°C.....	86
Figura 6.21. Micrografia (MEV) do pó de zircônia obtida a partir da rota 3 (meio básico), tratada termicamente a 800°C.....	86

Figura 6.22. Micrografia (MET) do pó de zircônia obtida a partir da rota 1, tratada termicamente a 800°C.....	87
Figura 6.23. Distribuição de tamanho de partícula de ZrO <sub>2</sub> , após tratamento térmico a 800°C, meio acético (rota 1).....	88
Figura 6.24. Distribuição de tamanho de partícula de ZrO <sub>2</sub> , após tratamento térmico a 500°C, meio nítrico (rota 2). ....	88
Figura 6.25. Distribuição de tamanho de partícula de ZrO <sub>2</sub> , após tratamento térmico a 600°C, meio nítrico (rota 2). ....	89
Figura 6.26. Relação entre área superficial específica, tempo e temperatura de tratamento térmico, para a rota 2 (meio nítrico).....	92
Figura 6.27. Curva de distribuição de diâmetro de poros obtida por isotermas de adsorção-dessorção da ZrO <sub>2</sub> tratada termicamente a 500°C (rota 2). ....	93
Figura 6.28. FT-IR de zircônia obtida a partir da rota 1 (meio acético), após tratamento térmico a 100°C, 300°C, 500°C, 700°C e 800°C. ....	94
Figura 6.29. FT-IR de zircônia obtida a partir da rota 2 (meio nítrico), após tratamento térmico a 500°C, 600°C e 800°C. ....	95
Figura 6.30. FT-IR de zircônia obtida a partir da rota 4 (ausência de ácido e base), após tratamento térmico a 500°C, 600°C, 700°C e 800°C. ....	95
Figura 6.31. Espectro de Raman de zircônia obtida em meio nítrico, após tratamento térmico a 800°C. ....	96

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.2 – Tendências e comentários sobre os materiais em nanociência e nanotecnologia <sup>33</sup> .....	10
Tabela 4.3 – Diferença entre diversos métodos de síntese de nanopartículas <sup>36</sup> .....	13
Tabela 4.4 – Reações químicas envolvidas no processo sol-gel <sup>37, 61</sup> .....	16
Tabela 4.5 – O efeito do tamanho do cristalito na estrutura cristalina da ZrO <sub>2</sub> <sup>89</sup> .....	32
Tabela 4.6 – Parâmetros usados no cálculo da energia livre de Gibbs para as fases m e t usando o modelo do “excesso de volume” <sup>90</sup> .....	36
Tabela 4.7 – Comparação entre as distâncias interatômicas na zircônia xerogel e aerogel (na ZrO <sub>2</sub> amorfa) com ZrO <sub>2</sub> tetragonal e monoclínica <sup>114</sup> .....	37
Tabela 4.8 – Efeito da temperatura de calcinação na evolução e tamanho médio de cristalito da fase tetragonal como uma função da temperatura para ZrO <sub>2</sub> sintetizada por duas diferentes técnicas, como relatada por Garvie <sup>102</sup> .....	39
Tabela 4.9 – Comparação das propriedades de membranas inorgânicas e orgânicas.....	48
Tabela 4.10 – Características de membranas cerâmicas.....	49
Tabela 5.1 – Características dos reagentes empregados nas sínteses de ZrO <sub>2</sub> por sol-gel.....	58
Tabela 5.2 – Formulações e condições reacionais investigadas neste trabalho.....	59
Tabela 5.3 – Picos de difração de raios X utilizados para a determinação do tamanho de cristalito na ZrO <sub>2</sub> e fases cristalinas.....	61
Tabela 6.1 – Relação entre a duração, temperatura de tratamento térmico e as fases cristalinas presentes (rota 1).....	82
Tabela 6.2 – Tamanho de cristalito e fases presentes para ZrO <sub>2</sub> a 700 e 800°C (rota 1).....	83
Tabela 6.3 – Relação entre as condições reacionais, temperatura, meio, fases presentes e tamanhos de cristalito dos pós de zircônia (solvente: <i>n</i> -propanol).....	84
Tabela 6.4 – Influência da [HNO <sub>3</sub> ] e do pH no tamanho do cristalito e na distribuição do tamanho de partícula após tratamento térmico a 800°C (rota 2).....	89
Tabela 6.5 – Relação entre as condições reacionais, temperatura de tratamento térmico, tempo e área superficial específica.....	91
Tabela 6.6 – Freqüências vibracionais observadas no infravermelho para Pós, tratados termicamente a diferentes temperaturas, obtidos através da rota 1.....	94
Tabela 6.7 – Modos ativos, grupo espacial e regiões de absorção para os diferentes polimorfos de zircônia.....	96

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

MOR	metal alcóxido
$\text{OH}^-$	íon hidroxila
$\text{H}^+$	íon hidrogênio
$\text{H}_3\text{O}^+$	íon hidroxônio
$\text{SiCl}_4$	tetracloreto de silício
$\text{SiO}_2$	óxido de silício (sílica)
$\text{Y}_2\text{O}_3$	óxido de ítrio (íttria)
MgO	óxido de magnésio (magnésia)
CaO	óxido de cálcio (calcita)
$\text{ScO}_3$	óxido de escândio
$\text{ZrO}_2$	óxido de zircônio (zircônia)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	óxido de alumínio (alumina)
Zr	zircônio
pH	potencial hidrogeniônico
pcz	ponto de carga zero
DCCA	aditivo químico de controle de secagem
MF	microfiltração
UF	ultrafiltração
NF	nanofiltração
RO	osmose reversa
Å	angstron
$\mu\text{m}$	micrômetro
kPa	quiloPascal
L	litro
$\mu\text{L}$	microlitro
mL	mililitro
h	hora
min	minuto

m	metro
g	grama
s	segundo
K	kelvin
$T_{amb}$	temperatura ambiente
V	volume de gás adsorvido
$V_p$	volume total de poros
$P_o$	pressão de saturação do gás
$P/P_o$	pressão relativa
ASE	área superficial específica
$hkl$	índices de Miller
$\theta$	ângulo de difração
$\lambda$	comprimento de onda dos raios X
D	tamanho de cristalito médio
B	largura integral do pico de difração de raios X
X	alargamento real do pico de difração de raios X
$X_c$	tamanho de cristalito
$X_D$	tamanho referente à distorção da rede
K	fator de forma
$\Delta d/d$	distorção da rede cristalina
$f(x)$	alargamento do perfil referente à espécie pura
$g(x)$	alargamento instrumental do perfil
$h(x)$	alargamento do perfil observado
<i>WinFit</i>	<i>software</i> usado para o cálculo de tamanho de cristalito a partir da DRX
<i>Image Tool</i>	<i>software</i> utilizado para estimar o tamanho de partícula a partir da MET
PDI	índice de polidispersão
$I(t)$	intensidade de luz espalhada no tempo t

$\tau$	tempo de espera entre duas leituras consecutivas
$q$	vetor de onda
$A$	quadrado da média da intensidade de luz espalhada
$n$	índice de refração
$D_t$	coeficiente de difusão translacional
$\psi_\zeta$	potencial zeta
$\zeta$	potencial zeta
DRX	difração de raios X
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
ATD	análise termodiferencial
ATG	análise termogravimétrica
BET	método de determinação de área superficial e porosidade total derivado de Brunauer, Emmett, e Teller
BJH	método de determinação de distribuição de tamanho de poros derivado de Barret, Joyner e Halenda
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
<i>Williansom-Hall</i>	método de determinação do tamanho de cristalito e deformação de rede.
NPZ	<i>n</i> -propóxido de zircônio
PropOH	<i>n</i> -propanol
EtOH	etanol
HNO <sub>3</sub>	ácido nítrico
CH <sub>3</sub> COOH	ácido acético
NH <sub>4</sub> OH	hidróxido de amônio
H <sub>2</sub> O	água
NaCl	cloreto de sódio
rpm	rotações por minuto
AM	agitação magnética

US	ultra-som
$m$	fase cristalina monoclínica
$t$	fase cristalina tetragonal
$c$	fase cristalina cúbica
$v$	estiramento de ligação
$\delta$	deformação angular
TC	tamanho de cristalito
$ZrO_2-t$	zircônia tetragonal
$ZrO_2-m$	zircônia monoclínica
$t \rightarrow m$	transição da fase tetragonal para fase monoclínica
$d^*$	tamanho de grão crítico
$\Delta V_\beta$	variação de volume na fase $\alpha$ ( $ZrO_2$ )
$\Delta V_\alpha$	variação de volume na fase $\beta$ ( $ZrO_2$ )
$\Delta G_\beta^i$	variação da energia livre da interface em relação a fase $\beta$ ( $ZrO_2$ )
$\Delta G_\alpha^i$	variação da energia livre da interface em relação a fase $\alpha$ ( $ZrO_2$ )
$\Delta G_\beta$	variação da energia livre da fase $\beta$ ( $ZrO_2$ )
$\Delta G_\alpha$	variação da energia livre da fase $\alpha$ ( $ZrO_2$ )
$\delta_\alpha$	espessura da parte externa da esfera para a fase $\alpha$
$\delta_\beta$	espessura da parte externa da esfera para a fase $\beta$
$G_t$	energia livre da fase tetragonal
$G_m$	energia livre da fase monoclínica
$G^0$	energia livre de Gibbs do cristalito
$G^i$	energia livre da interface
$\chi_i$	fração atômica na interface

## RESUMO

Neste trabalho, foi investigada a síntese via sol-gel de zircônia nanoestruturada, com o objetivo de relacionar a influência dos parâmetros processuais com tipo e tamanho de fases formadas. Foi utilizado como precursor o *n*-propóxido de zircônio, e variando-se parâmetros como pH (usando HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH e NH<sub>4</sub>OH), solvente (etanol e *n*-propanol), temperatura de síntese e tempo e temperatura de tratamento térmico. Os tamanhos de partícula e a polidispersão das dispersões coloidais foram determinadas *in situ* usando espalhamento dinâmico de luz. Em meio acético, a maior parte da população encontra-se abaixo de 100 nm. Com a introdução de NaCl, o tamanho máximo de partícula alcançou 71 nm. Para outros meios reacionais (HNO<sub>3</sub> e na ausência de ácido ou base), o maior tamanho de partícula ficou na ordem de micrômetro. Após a evaporação do solvente, os pós foram tratados termicamente a distintas temperaturas até 800°C por até 12 h, e então caracterizados por difração de raios X (DRX), análises térmicas (ATD/ATG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman. Determinou-se a área superficial, pelo método BET, e a granulometria, por dispersão de *laser*. A estrutura da zircônia sintetizada se mostrou amorfa para tratamentos térmicos até 400°C. As análises térmicas apresentaram curvas muito semelhantes: ~40 e ~200°C, considerável perda de massa pela desidratação, e um pico endotérmico devido à liberação de voláteis. A 450°C observou-se um pico exotérmico e perda de massa devido à condensação. Um novo pico exotérmico sem perda de massa foi atribuído à transformação *t*→*m*, confirmada por DRX, seguida de queda na curva ATD devido supostamente à sinterização das partículas. A perda de água e a presença da ligação zircônio e oxigênio (Zr–O) foram confirmadas por FTIR. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, as bandas relacionadas à perda de água diminuíram e desapareceram, sugerindo a reação de condensação  $Zr(OH)_4 \rightarrow ZrO_2 + 2H_2O$ . O tamanho de cristalito, estimado por TEM e DRX (método *single-line*) variou significativamente de acordo com o meio reacional empregado e tratamento térmico. Em meio acético, a 400 e 500°C, foram obtidos cristalitos na fase tetragonal, de 7,6 a 11,6 nm, respectivamente. Em meio nítrico, nas mesmas temperaturas, foi obtida a fase monoclinica, com cristalitos de 28 a 31 nm. A faixa de maior frequência para os tamanhos de cristalito foi entre 35,1 e 40 nm, para todas as condições investigadas. Os resultados de área superficial específica mostraram que dependendo do meio ocorreram variações de 74 a 126 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e a curva de distribuição de diâmetro de poros mostrou que os pós devem apresentar mesoporos menores que 4 nm. Estas características potencializam os pós de ZrO<sub>2</sub> sintetizados para aplicações tais como, na fabricação de membranas cerâmicas para processos de ultrafiltração.

## ABSTRACT

In this study the synthesis of nanostructured zirconia via sol-gel was investigated, with the aim of relating the influence of the processing parameters with the type and size of the phases. Zirconium *n*-propoxide was used as the precursor and several parameters were investigated, such as pH (using HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH and NH<sub>4</sub>OH), solvent (ethanol and *n*-propanol), synthesis temperature and thermal treatment time and temperature. The particle sizes and the polydispersion of colloidal dispersions were determined in situ using dynamic light scattering. In acetic medium, most of the population was found to be below 100 nm. With the introduction of NaCl, the maximum particle size reached 71 nm. For other reaction media (HNO<sub>3</sub> and without acid or base), the largest particle size was in the order of micrometers. After evaporation of the solvent, the powders were thermally treated at distinct temperatures up to 800°C for up to 12 h, and then characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TDA/TGA), scanning electronic microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy. The surface area was determined by the BET method, and the granulometry, by laser dispersion. The structure of the zirconia synthesized was shown to be amorphous for thermal treatments up to 400°C. The thermal analysis showed very similar curves: ~40 and ~200°C, considerable mass loss by dehydration and an endothermic peak due to the release of volatiles. At 450°C, an exothermic peak and mass loss by condensation reaction were observed. A new exothermic peak without mass loss was attributed to the *t*→*m* transformation, confirmed by XRD, followed by a drop in the DTA curve presumably due to sinterization of the particles. The water loss and the presence of a zirconium-oxygen bond (Zr–O) were confirmed by FTIR. With the increase in the thermal treatment temperature, the bands relating to water loss decreased and disappeared, suggesting the condensation reaction  $\text{Zr}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . The crystalline size, estimated by TEM and XRD (single-line method) varied significantly according to the reaction medium and thermal treatment employed. In acetic medium, at 400 and 500°C, crystallites in the tetragonal phase of 7.6 to 11.6 nm were obtained, respectively. In nitric acid medium, at the same temperatures, the monoclinic phase was obtained, with crystallites of 28 to 31 nm. The greatest frequency range for the crystallite size was between 35.1 and 40 nm, for all of the conditions investigated. The results of specific surface area varied between 74 to 126 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The curve of distribution of pores in diameter showed that the powders should submit mesopores smaller than 4 nm. These features indicate that the synthesized zirconia powders can be potentially used to obtain ceramic membranes for ultrafiltration processes.

# 1 INTRODUÇÃO

Neste início de milênio, a atenção do mundo está voltada para os aspectos moleculares da Ciência. Exemplos são a Biologia Molecular e a recente explosão de interesse em Nanotecnologia.<sup>1</sup> A tecnologia atual caminha definitivamente para a escala nanométrica, tanto através da miniaturização na Eletrônica como pela montagem de nanoestruturas, a partir de átomos e moléculas.<sup>2</sup> Em periódicos de alcance nacional e internacional, são encontrados diversos termos relacionados à Nanociência, tais como, nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanofibras, nanotubos e nanocompósitos.<sup>3</sup>

Os materiais em escala nanométrica (geralmente, definida como tendo ao menos uma dimensão no intervalo de 1-100 nm) apresentam propriedades físicas e químicas que são de grande e crescente interesse e importância para aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados exibem propriedades diferenciadas, e muitas vezes inusitadas, se comparados aos materiais industriais convencionais.<sup>4</sup>

A habilidade de controlar as propriedades dos materiais mediante o domínio do tamanho e da composição pode resultar em novas tecnologias.<sup>5</sup> Entre alguns dos benefícios que as nanoestruturas podem trazer, incluem-se: materiais mais leves, mais resistentes, programáveis, de menor custo e com maior ciclo de vida, possibilitando dispositivos inovadores baseados em novos princípios e arquiteturas. Nessa perspectiva, os pesquisadores serão capazes de desenvolver estruturas nunca antes observadas na natureza, incluindo o desenvolvimento de biomateriais.<sup>6</sup>

Um dos principais interesses na obtenção de pós, na escala nanométrica, é o de viabilizar corpos cerâmicos com novas propriedades, antes inviáveis em materiais convencionais. Em função dessas propriedades, podem-se obter materiais altamente porosos, também em escala nanométrica, que são muito úteis em processos de separação de gases ou de filtração de poluentes, por exemplo, funcionando como membranas.

A zircônia ( $ZrO_2$ ) é um importante material cerâmico empregado em vários processos de produção de materiais para fins específicos, devido à sua estabilidade térmica e às excelentes propriedades mecânicas, tais como, rigidez, dureza, elevada tenacidade à fratura, elevada resistência mecânica à flexão e baixo módulo de elasticidade quando comparada à alumina ( $Al_2O_3$ ).<sup>7</sup> As cerâmicas produzidas a partir

da zircônia possuem ainda resistência química e baixa condutividade térmica, características necessárias para várias aplicações industriais.<sup>8</sup>

Kagramanov e Nazarov<sup>9</sup> mostraram que nanopartículas de zircônia têm um considerável potencial como material de partida para muitas aplicações tecnológicas. Existe já um número considerável de artigos a respeito de preparação e propriedades de filmes finos de zircônia nanoestruturada, pós e nanotubos.

Nanocristais de  $ZrO_2$  apresentam vantagens em relação aos cristais de tamanho convencional, pois há melhoria nas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e catalíticas; a sinterização ocorre em temperaturas inferiores e os mesmos se estabilizam em fases metaestáveis.<sup>10</sup> Entre as principais aplicações da zircônia nanométrica, pode-se citar: fabricação de membrana cerâmica (nano, ultra e microfiltros), suporte para catalisadores, pigmentos cerâmicos, materiais com alta resistência à abrasão, ferramentas de corte, sensores de gases.<sup>10-14</sup>

Para produção de membranas cerâmicas, existe uma etapa que pode ser classificada com crucial, que é a obtenção de pós que apresentem uma granulometria adequada à produção das membranas. O controle da granulometria e da distribuição granulométrica destes pós é que irá determinar o tamanho médio de poros e, portanto, o processo de filtração a que se destina a membrana, ou seja, se micro, ultra ou nanofiltração. Para tanto, faz-se necessário o domínio da tecnologia de síntese de pós com granulometria muito fina e elevada área superficial, sendo a tecnologia sol-gel a que se apresenta como a mais promissora.

O processo sol-gel, genericamente, trata de qualquer síntese de pós onde em um determinado momento ocorre uma transição do sistema em solução para um sistema na forma de um gel. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão  $<10\mu m$ ) estável em um fluido, enquanto que o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios.<sup>15</sup> A síntese de pós de zircônia por sol-gel tem sido intensamente investigada, sendo de especial interesse o controle da fase cristalina final, devido ao conhecido polimorfismo do óxido de zircônio.

O poliformismo (tríplice) da zircônia configura-se como uma questão de interesse na síntese de zircônia nanoestruturada pelo processo sol-gel. A

transformação martensítica de zircônia tetragonal para monoclinica é de grande importância em aplicações tecnológicas (cerâmica avançada, materiais refratários) e catalíticas, em particular.

Embora a zircônia monoclinica seja a fase termodinamicamente mais estável para a zircônia pura, até 1170°C, aumentando-se a temperatura de tratamento térmico de pós sintetizados, a maior parte dos precursores amorfos de zircônia converte-se primeiramente para a fase tetragonal e após, para a fase monoclinica, a alta temperatura (~600°C), onde a fase tetragonal metaestável se forma preferencialmente à fase monoclinica, a partir da zircônia hidratada. Assim, a ZrO<sub>2</sub> termodinamicamente mais estável é preparada com maior dificuldade a baixa temperatura e particularmente no estado puro como indica a literatura.<sup>16,17</sup>

Formação de zircônia hidratada por hidrólise forçada sob condições ácidas, precipitação aquosa sob condições acídicas e hidrólise e/ou condensação de alcóxidos têm sido extensivamente estudadas. Contudo, pouco se conhece sobre a precipitação de zircônia hidratada em condições ácidas em comparação as condições alcalinas, pois se tem uma dificuldade potencial em lavar o precipitado formado a baixos valores de pH para remover ânions.

Algum sucesso no lidar com as etapas processuais para o controle da fase cristalina tem sido relatado na literatura se empregado o método hidrotermal. No entanto, o método hidrotermal requer pressões elevadas (20-100 MPa), altas temperaturas (150-650°C), longa duração (1-14 dias), e aditivos tais como o NaOH, o KF, o HNO<sub>3</sub>, e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O sol-gel, ao contrário, é uma rota mais simples para obter zircônia monoclinica nanocristalina de elevada pureza. Além disso, deve-se ressaltar que o precursor da zircônia monoclinica, isto é, a zircônia hidratada, a qual se forma sob condições ácidas, tem uma estrutura diferente dos três tipos de hidróxidos de zircônio existentes, que precipita em pH próximo a pH neutro e alcalino, resultando em um comportamento térmico muito diferente daquele já conhecido previamente.<sup>18</sup>

A síntese por sol-gel de pós nanoestruturados de zircônia configura-se assim potencialmente interessante para aplicações tecnológicas como em membranas cerâmicas. Para tanto, faz-se necessária a obtenção de pós com características específicas de granulometria, área superficial e fases cristalinas. O domínio dos

parâmetros de síntese e o controle do tratamento térmico constituem-se vantagens significativas para que o produto da síntese por sol-gel tenha as características desejadas. É nesse contexto de domínio da relação entre os parâmetros das etapas de síntese por sol-gel de zircônia nanoestruturada e suas características dimensionais, morfológicas e estruturais que se insere este trabalho investigativo.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é investigar a relação entre os parâmetros processuais e o controle de tipo e tamanho de fases na obtenção de partículas nanoestruturadas de  $ZrO_2$  por sol-gel, utilizando como precursor *n*-propóxido de zircônio.

Para atingir o objetivo proposto, faz-se necessária a obtenção dos seguintes objetivos específicos:

- i) definir os parâmetros reacionais das sínteses;
- ii) tratar termicamente os produtos obtidos para a obtenção de diferentes características físicas e microestruturais;
- iii) caracterizar os pós obtidos em função da composição química, composição cristalográfica, tamanho de partícula, estado de aglomeração e área superficial;
- iv) relacionar as propriedades de interesse com os parâmetros processuais praticados nas sínteses dos pós de zircônia por sol-gel.

### 3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para avaliação mais ampla dos resultados obtidos, devem ser consideradas as seguintes limitações no trabalho experimental realizado:

i) foram utilizados alguns reagentes de grau comercial. Não foi avaliado o efeito nas reações de impurezas presentes nos produtos utilizados;

ii) foi desconsiderada a hidrólise do precursor *n*-propóxido de zircônio (e eventual formação de agregados) durante sua armazenagem à temperatura ambiente;

iii) as curvas de temperatura praticadas no tratamento térmico de produtos da síntese de zircônia promoveram aquecimentos/resfriamentos que podem variar dependendo do tamanho do forno, suas características construtivas e tipo de aquecimento.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Materiais nanoestruturados

O avanço tecnológico a partir dos anos 80, na área de Ciência dos Materiais, impulsionou a pesquisa e o desenvolvimento de uma nova categoria de materiais,<sup>19</sup> constituídos de grãos com dimensões nanométricas.<sup>20,21</sup> Isso foi oportunizado em parte por progressos em processos de síntese de pós ultrafinos,<sup>22</sup> e por outro lado pelo desenvolvimento de técnicas avançadas de análise microscópica de materiais.<sup>23</sup>

O principal interesse em materiais nanoestruturados se deve ao fato de que muitas propriedades de interesse tecnológico dependem da forma, do tamanho dos grãos e do número de átomos em sua superfície.<sup>24,25</sup> Nesse sentido, as propriedades desses materiais podem ser otimizadas pela variação do tamanho dos grãos,<sup>26</sup> tornando-os atraentes para aplicações em dispositivos magnéticos,<sup>27</sup> óticos,<sup>28</sup> químicos (catalisadores,<sup>29</sup> por exemplo).

Como parâmetro de definição, nanomateriais são aqueles que possuem ao menos uma dimensão de 1 a 100 nm.<sup>30</sup> Os materiais nanoestruturados são materiais que apresentam tamanhos de grãos de duas a três ordens de magnitude menores que metais e cerâmicas convencionais. Todos os materiais nanoestruturados apresentam domínios atômicos (grãos, camadas ou fases) confinados no espaço. Esses materiais podem ser divididos em três categorias:<sup>23</sup>

a) materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, ou filmes finos. As nanopartículas podem ser divididas em orgânicas e inorgânicas. Os óxidos e as nanopartículas metálicas são os principais representantes do grupo dos inorgânicos nanoestruturados. Os exemplos mais comuns de nanopartículas orgânicas são os componentes celulares e os vírus.<sup>31</sup>

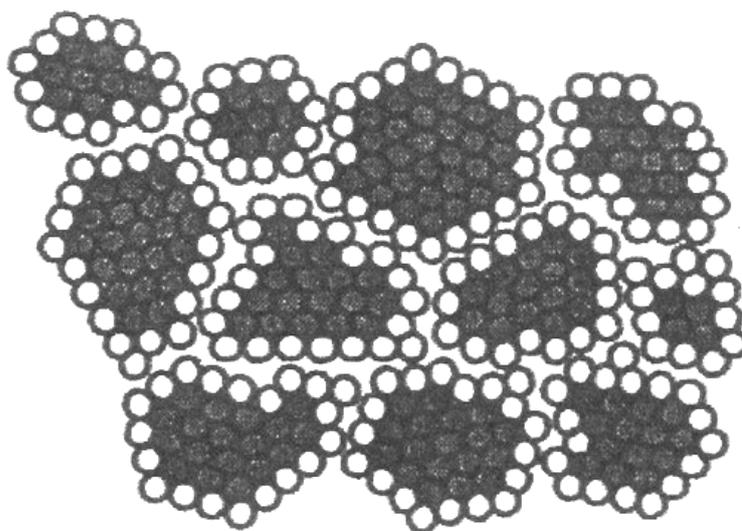
b) materiais onde a estrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material. Por exemplo, *nanoclusters* de grafite, recobertos com uma camada de partículas de cobalto;<sup>32</sup>

c) sólidos volumétricos com estrutura nanométrica. Algumas ligas metálicas destacam-se como exemplos desse tipo de material.

#### 4.1.1 Estrutura dos materiais nanoestruturados

Como referido, os materiais nanoestruturados, por apresentarem tamanhos de grãos reduzidos, possuem uma grande fração de seus átomos localizados nos contornos de grão (ou na superfície das partículas), enquanto que nos materiais convencionais, a grande maioria dos átomos estaria localizada dentro dos grãos.

Um modelo de material nanoestruturado é apresentado na Figura 4.1 diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos nos contornos de grão (branco). Estas espécies estão presentes em materiais convencionais, mas somente quando o tamanho de grão se aproxima de 100 nm é que a fração de átomos no contorno se torna considerável. Nessa dimensão, dependendo da espessura assumida na região do contorno de grão, pode-se estimar, matematicamente, que a fração de átomos existente no contorno de grão é semelhante a presente no interior dos grãos.<sup>22</sup>



**Figura 4.1. Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos que estão nos contornos de grão (branco).<sup>22</sup>**

Alguns materiais nanoestruturados são excepcionalmente resistentes, duros e dúcteis a altas temperaturas. Porém, apresentam muitos átomos na superfície comparados com os átomos localizados no interior do material, tornando-os muito ativos quimicamente. Com o objetivo de promover as propriedades desejadas dos materiais nanoestruturados, para impedir a ocorrência de reações indesejáveis, muitas vezes devem ser usados agentes estabilizantes.<sup>30</sup>

As interfaces formadas durante a consolidação de *clusters* são semelhantes à estrutura observada em policristais grosseiros, mas seus detalhes relacionados à estrutura atômica necessitam ainda ser elucidados. Os grãos formados pela consolidação são, essencialmente, equiaxiais e possuem orientações cristalográficas aleatórias presumivelmente como resultado de mecanismos de deslizamento existentes nos contornos de grão durante a consolidação.<sup>25</sup>

A partícula pode ser uma simples unidade ou pode ser constituída de subunidades. As pequenas subunidades são definidas como as partículas primárias e os agregados dessas partículas são freqüentemente chamados partículas secundárias.<sup>25</sup> O tamanho do pó refere-se à dimensão da partícula, como pode ser observado por diferentes técnicas de imagem tais como o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o microscópio eletrônico de transmissão (MET).

A investigação a respeito do tamanho de partícula por MEV determina somente o tamanho das partículas secundárias associada à sua limitação de magnificação visual. Para os materiais cristalinos, o tamanho de nanopartículas primárias pode ser estimado por meio do alargamento do pico de difração de raios X ou determinado pela MET. Esta última técnica é a mais direta para a determinação, pois é menos afetada por propriedades das partículas, como, por exemplo, a deformação de rede.<sup>25</sup>

## **4.2 Aplicações dos materiais nanoestruturados**

É difícil estimar a influência da nanotecnologia no futuro da humanidade, pois toda inovação tecnológica envolve aspectos éticos, principalmente quanto à sua utilização e às conseqüências para a sociedade. A manutenção e a elevação da qualidade de vida somente serão possíveis com o advento de tecnologias que utilizem matérias-primas e fontes de energia renováveis, diante da previsão de esgotamento dos recursos naturais não-renováveis e da expansão populacional para os próximos anos. Nesse sentido, a nanotecnologia tem muito a contribuir com o desenvolvimento de processos inspirados na natureza, e com o ganho em potencial, possibilitado pelos nanomateriais, pelas nanomáquinas, pelos nanodispositivos e pela Nanoeletrônica.

De um ponto de vista geral, considerando-se que os materiais são fundamentais para a grande maioria das aplicações da nanotecnologia, fica evidente a necessidade de matérias-primas, tais como óxidos, semicondutores e espécies químicas orgânicas e inorgânicas. Alguns exemplos são apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**<sup>33</sup>

**Tabela 4.1 – Tendências e comentários sobre os materiais em nanociência e nanotecnologia**<sup>33</sup>

<b>Tendência</b>	<b>Comentário</b>
Nanopartículas	A produção controlada de partículas na faixa de 1-100 nm é importante, seu manuseio certamente é um problema-chave
Estruturas quânticas	A pureza dos materiais é fundamental para a obtenção dessas estruturas e também à realização de pesquisas na direção das metodologias de produção
Filmes finos multicamadas	As necessidades passam pela presença de salas e ambientes “limpos”, uma vez que as impurezas e os defeitos comprometem a <i>performance</i> dos filmes. Materiais de alta pureza são necessários para fontes de <i>sputtering</i> e uso em métodos de deposição química
Dispositivos nanomecânicos	Materiais com integridade física, que permitam a produção de dispositivos, terão grande importância, dado que serão submetidos a tensões e esforços mecânicos
Materiais <i>nanoprobes</i>	Materiais necessários para a produção de pontas-de-prova para microscópios de imageamento com varredura, uma das ferramentas fundamentais da nanotecnologia. Há a necessidade de materiais que sejam quimicamente inertes e fisicamente estáveis, a ponto de poderem ser usados como pontas-de-prova atômicas
Biosensores e transdutores	Capacidade de síntese de espécies químicas orgânicas ultrapuras, contendo grupos terminais para uma aplicação determinada e capaz de ligar-se, de modo reprodutível, a superfícies de semicondutores e óxidos

#### 4.2.1 *Perspectivas de aplicações para a nanotecnologia.*<sup>34</sup>

**Indústria automotiva e aeronáutica:** materiais mais leves, reforçados por nanopartículas; pneus reforçados que durem muito mais tempo e que sejam recicláveis; tintas que não sofram os efeitos da salinidade marinha; polímeros não inflamáveis e mais baratos; tecidos e materiais de recobrimento com poder de auto-reparação.

**Indústria eletrônica e de comunicações:** registro de dados por meios que utilizem nanocamadas e pontos quânticos (*quantum-dots*); telas planas; tecnologias sem-fio; novos aparelhos e processos dentro de todos os aspectos das tecnologias de informação e comunicação; aumento das velocidades de tratamento de dados e das capacidades de armazenamento, que sejam ao mesmo tempo mais baratas que as atuais.

**Indústria química e de materiais:** catalisadores que aumentem a eficiência energética das plantas de transformação e que aumentem a eficiência da combustão dos veículos motores (diminuindo assim a poluição); ferramentas de corte, extremamente duras e resistentes; fluidos magnéticos inteligentes para uso como lubrificantes; nanocompósitos que combinam propriedades de materiais díspares, tais como polímeros e argilas.

**Indústria farmacêutica, biotecnológica e biomédica:** novos medicamentos baseados em nanoestruturas, sistemas de difusão de medicamentos que atinjam pontos específicos no corpo humano; materiais de substituição (próteses) biocompatíveis com órgãos e fluidos humanos; *kits* de diagnóstico que possam ser utilizados em casa; sensores laboratoriais sobre *chips*; materiais para a regeneração de ossos e tecidos.

**Setor de instrumentação:** engenharia de precisão, visando à produção de novas gerações de microscópios e de instrumentação para medida; para novos processos e desenvolvimento de novas ferramentas para manipular a matéria em nível atômico; incorporação de nanopós, com propriedades especiais em materiais a granel, tais como os sensores que detectam e corrigem fraturas iminentes; automontagem de estruturas a partir de moléculas; materiais inspirados pela biologia, bioestruturas.

**Meio ambiente:** membranas seletivas (Figura 4.2) que possam filtrar contaminantes ou ainda eliminar o sal da água; dispositivos nanoestruturados, capazes de retirar os poluentes dos efluentes industriais, caracterização dos efeitos das nanoestruturas sobre o meio ambiente; redução significativa na utilização de materiais e energia; redução das fontes de poluição; novas possibilidades para a reciclagem.

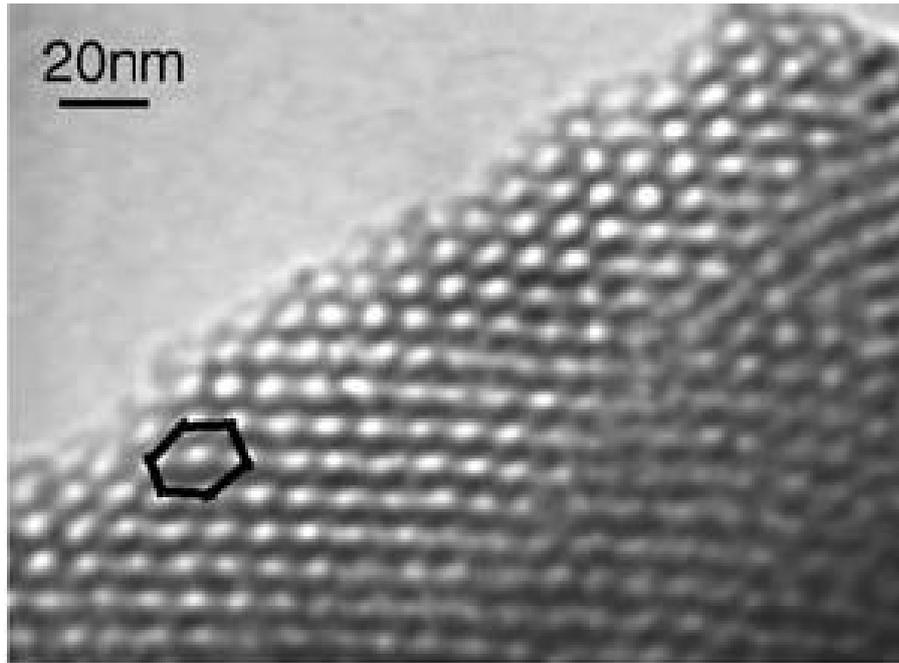


Figura 4.2. Micrografia de transmissão de camadas de anatase em membrana cerâmica mesoestruturada.<sup>35</sup>

**Energia:** novos tipos de baterias; fotossíntese artificial que permita a produção de energia de modo ecológico; armazenamento seguro de hidrogênio para utilização como combustível limpo; economia de energia, resultante da utilização de materiais mais leves e de circuitos cada vez menores.

**Exploração aeroespacial:** construção de veículos espaciais mais leves e elevador espacial.

**Defesa:** detectores e remediadores de agentes químicos e biológicos; circuitos eletrônicos cada vez mais eficientes; materiais e recobrimentos nanoestruturados mais resistentes; tecidos mais leves e com propriedades de auto-reparação; novos substituintes para o sangue; sistemas de segurança miniaturizados.

#### 4.2.2 *Síntese de nanopartículas*

Nos métodos de síntese, é desejável que as nanopartículas sejam obtidas sem aglomeração e com elevada pureza, além de haver a distribuição de tamanho das partículas próximas da monomodal. Outras características que podem ser consideradas para escolha de alguns métodos é a elevada expansão de volume e a

possibilidade de controle da estequiometria. Uma comparação de métodos de síntese em função dessas características é mostrada na Tabela 4.2.<sup>36</sup>

**Tabela 4.2 – Diferença entre diversos métodos de síntese de nanopartículas<sup>36</sup>**

Método	Aglomerção	Alta pureza	Síntese em grande volume	Distribuição monomodal	Estequiometria preservada
Métodos de síntese a vácuo	Sim	Possível	Talvez	Não	Não
<i>Sputtering</i>	Não	Sim	Não	Sim	Possível
Condensação via gás inerte	Sim	Não	Sim	Possível	Não
Ablação a <i>laser</i>	Provável	Sim	Possível	Não	Sim
Hidrólise na chama	Sim	Não	Sim	Não	Não
Síntese por combustão	Sim	Possível	Sim	Não	Possível
Síntese por condensação	Provável	Não	Sim	Não	Não
Sol-gel	Sim	Não	Sim	Improvável	Improvável
Ablação a <i>laser</i> de micropartícula	Não	Sim	Sim	Sim	Sim

### 4.3 O processo sol-gel

O sol-gel é um processo baseado na transformação de uma suspensão coloidal em um gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, formando uma rede sólida tridimensional. Após a transição, a estrutura sólida permanece porosa e permeada pela fase líquida.<sup>37</sup>

A Figura 4.3 ilustra esquematicamente as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel. Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (Figura 4.3a), resultantes da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio (temperatura e pH, por exemplo), essas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (Figura 4.3b e 4.3c) denominadas microgel. Estas regiões crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total (Figura 4.3d). Nessa situação a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico. A partir do ponto de gel as cadeias

estruturadas crescem conjuntamente (Figura 4.3e), culminando na formação de uma rede contínua por todo sistema (Figura 4.3f).<sup>37</sup>

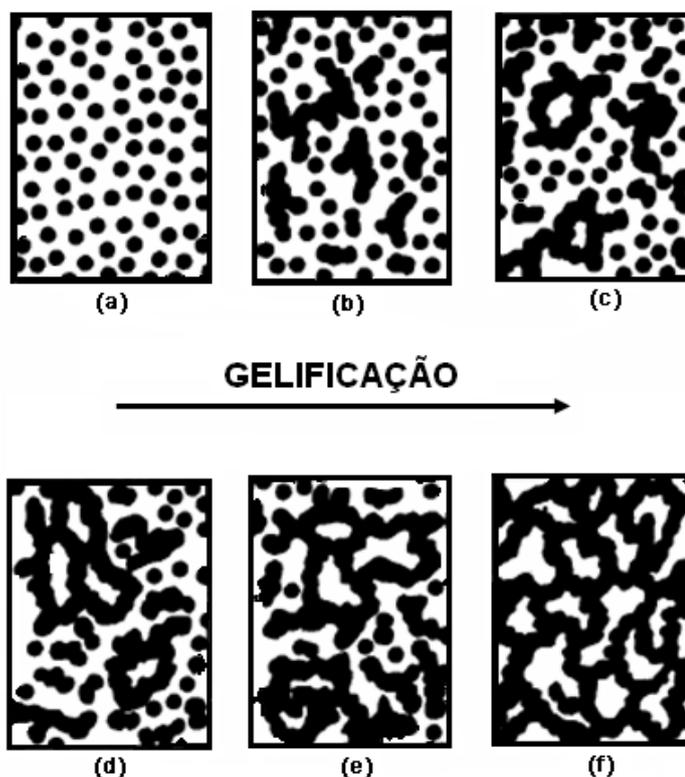


Figura 4.3. Evolução da gelificação com o aumento da fração de microgel.<sup>37</sup>

O processo sol-gel foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela *Schott Glass Co.* da Alemanha, em 1939, para deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros.<sup>38</sup> Na mesma época, Kistler<sup>39</sup> mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições supercríticas. Isso permitiu demonstrar a existência do esqueleto estrutural sólido no interior dos géis e preparar corpos com porosidade superior a 95%, de grande interesse para isolamento térmico e acústico. No final dos anos 60, Dislich<sup>40</sup> mostrou a viabilidade de preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel. Desde então, ocorreu uma explosão no uso do processo sol-gel nas mais diversas áreas da tecnologia.<sup>41</sup> Yoldas,<sup>42</sup> em 1972, utilizou pela primeira vez sol-gel para reparo em tijolos refratários porosos, empregando como precursores silanos tetrafuncionais e, por meio de reações de hidrólise e condensações, obteve um polímero siliconado.

O processo sol-gel tem sido utilizado também em biomateriais na preparação de recobrimentos de hidroxiapatita,<sup>43-53</sup> de sílica<sup>54-56</sup> e de titânia.<sup>57-60</sup>

Recobrimentos de hidroxiapatita diferem em termos da espessura, adesão ao substrato, densidade, temperatura de aquecimento do substrato e as fases presentes no recobrimento dependendo da técnica utilizada para sua obtenção.<sup>49</sup> O uso de recobrimentos cerâmicos bioativos sobre substratos metálicos representa uma forma de contornar o problema do alto módulo de elasticidade e baixa tenacidade à fratura das cerâmicas bioativas, ao mesmo tempo aproveitando a capacidade de ligação com o osso apresentada pela superfície bioativa e associando-a as propriedades mecânicas do substrato. O objetivo de tal procedimento visa promover a estabilização do implante em curto prazo.<sup>55, 59</sup>

A tecnologia sol-gel está provando ser uma ferramenta altamente eficiente na produção de materiais com as mais diversas características físico-químicas, para as mais diversas aplicações analíticas e, principalmente, no desenvolvimento de biossensores. A palavra chave que melhor descreve a tecnologia sol-gel é a versatilidade, pois oferece métodos simples de manipulação da textura, estrutura, configuração, composição e características químicas dos materiais produzidos. A facilidade de manipulação da forma final do material e a capacidade de imobilizar moléculas biológicas mantendo-se as suas características funcionais fazendo do processo sol-gel uma tecnologia de futuro.<sup>14</sup>

A polimerização sol-gel do tipo *template* vem apresentando considerável interesse na última década. Os materiais produzidos por esta técnica apresentam uniformidade na forma e no tamanho dos poros. Isto é obtido graças a um processo de polimerização sol-gel ao redor de uma molécula ou uma estrutura inerte (um *template*), a qual pode ser removida após a formação do material, produzindo neste micro e meso cavidades regulares na forma e no tamanho. Desta forma, o processo produz após a remoção da molécula hospedeira, materiais micro ou mesoporosos uniformes. A reação sol-gel *template* deverá ser estudada melhor para aumentar a sensibilidade dos biossensores eletroquímicos. A construção de materiais com a forma e o tamanho de poros definidos irá criar uma classe de materiais sensores altamente interessantes. Será possível a seleção das estruturas que poderão entrar em contato com o material biológico utilizado, criando barreiras de difusão para espécies não desejáveis e, conseqüentemente, aumentando a sensibilidade e o

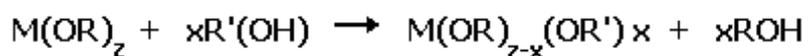
tempo de utilização dos biossensores.<sup>14</sup>

As reações químicas envolvidas no processo sol-gel são apresentadas na Tabela 4.3.<sup>37,61</sup>

**Tabela 4.3 – Reações químicas envolvidas no processo sol-gel<sup>37, 61</sup>**

<i>Permutação</i>	$M(OR)_z + xR'(OH) \rightleftharpoons M(OR)_{z-x}(OR')_x + xROH$
<i>Hidrólise</i>	$M(OR)_n + nH_2O \rightleftharpoons M(OH)_n + nROH$
<i>Condensação</i>	$\begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ H \end{array} + M-OR \rightleftharpoons \begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ O: \rightarrow M-OR \\ \diagup \\ H \end{array} \rightleftharpoons M-O-M \leftarrow \begin{array}{c} R \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ H \end{array} \rightleftharpoons M-O-M + R-OH$
	$\begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ H \end{array} + M-OH \rightleftharpoons \begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ O: \rightarrow M-OH \\ \diagup \\ H \end{array} \rightleftharpoons M-O-M \leftarrow \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ H \end{array} \rightleftharpoons M-O-M + H_2O$
	$M-OH + M \leftarrow \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ R \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ O: \rightarrow H \\ \diagup \\ M \end{array} + R-OH$ $M-OH + M \leftarrow \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ H \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} M \\ \diagdown \\ O: \rightarrow H \\ \diagup \\ M \end{array} + H_2O$

Na permutação ou modificação química, ocorrem reações de troca do álcool com o precursor metal alcóxido. A permuta é facilitada quando **R'** é estericamente menor em relação a **R**. Geralmente, a modificação ocorre via substituição nucleofílica entre o reagente nucleofílico (**R'OH**) e o metal alcóxido para produzir um novo precursor molecular.<sup>61</sup>



A hidrólise do precursor leva a formação de ligações **M–OH**. A hidroxilação de precursores inorgânicos é obtida principalmente pela modificação do pH da solução aquosa, resultando em:<sup>37</sup>



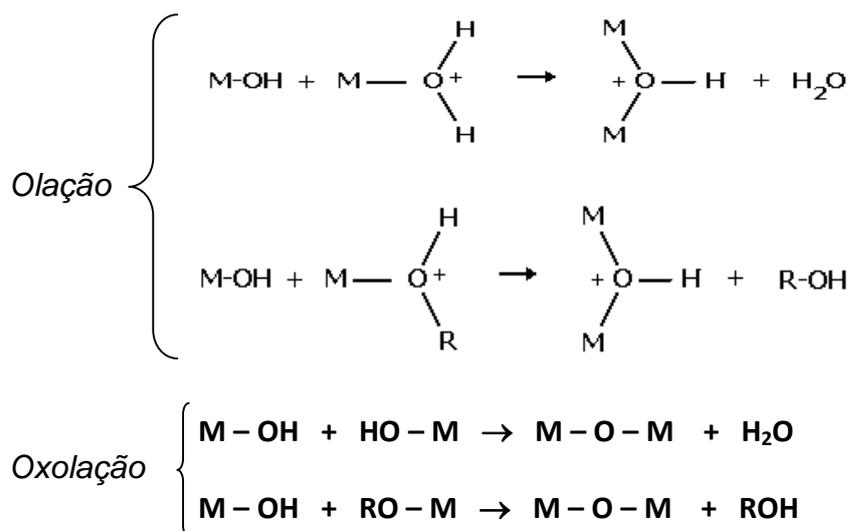
ou



A hidroxilação de alcóxidos é realizada pela adição de água:



Em ambas as rotas de hidrólise, a etapa posterior envolve reações de condensação que podem ocorrer por:



A condensação via olação envolve a reação de íons hidroxio ou aquo,  $[M(OH)(OH_2)_{n-1}]^{(z-1)+}$ , com  $x < n$ , correspondendo a uma substituição nucleofílica, na qual **M–OH** é o nucleófilo, e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação. Desse modo, a labilidade da ligação **M–OH<sub>2</sub>** determina a cinética da olação, que é geralmente lenta.<sup>61</sup>

A condensação via oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal envolvendo, freqüentemente, a reação de íons oxo-

hidroxo,  $[\text{MO}_x(\text{OH})_{n-x}]^{(n+x+z)}$ . Quando a esfera de coordenação do metal está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica. Nesse caso, os ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente. No caso onde a esfera de coordenação do metal está completamente saturada pode ocorrer a substituição nucleofílica que compreende, numa primeira etapa, a adição com formação de pontes  $\text{OH}^-$  instáveis, seguida da eliminação do grupo de saída ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Essas etapas podem ser catalisadas por bases e ácidos, de modo que a cinética de oxolação é fortemente dependente do pH.<sup>62</sup>

Embora tanto a reação de hidrólise quanto a reação de condensação ocorram simultaneamente, é possível favorecer uma em função da outra, selecionando-se condições de síntese, como a razão água/alcóxido, diluição, temperatura e utilizando-se catalisadores adequados (ácidos ou básicos). Outro efeito da razão água/alcóxido está na extensão da polimerização para a formação do gel e na porosidade do sistema. No caso de quantidades de água estequiométricas, a hidrólise do alcóxido não é completa. Esse fato foi observado nos géis de silício.<sup>62</sup> Com excesso de água, a hidrólise é completa, e observa-se o aumento da área superficial específica e a diminuição do tamanho de poros, porém o tempo de formação do gel é maior.

A Figura 4.4 apresenta alguns processos e produtos obtidos pelo processo sol-gel.<sup>63</sup>

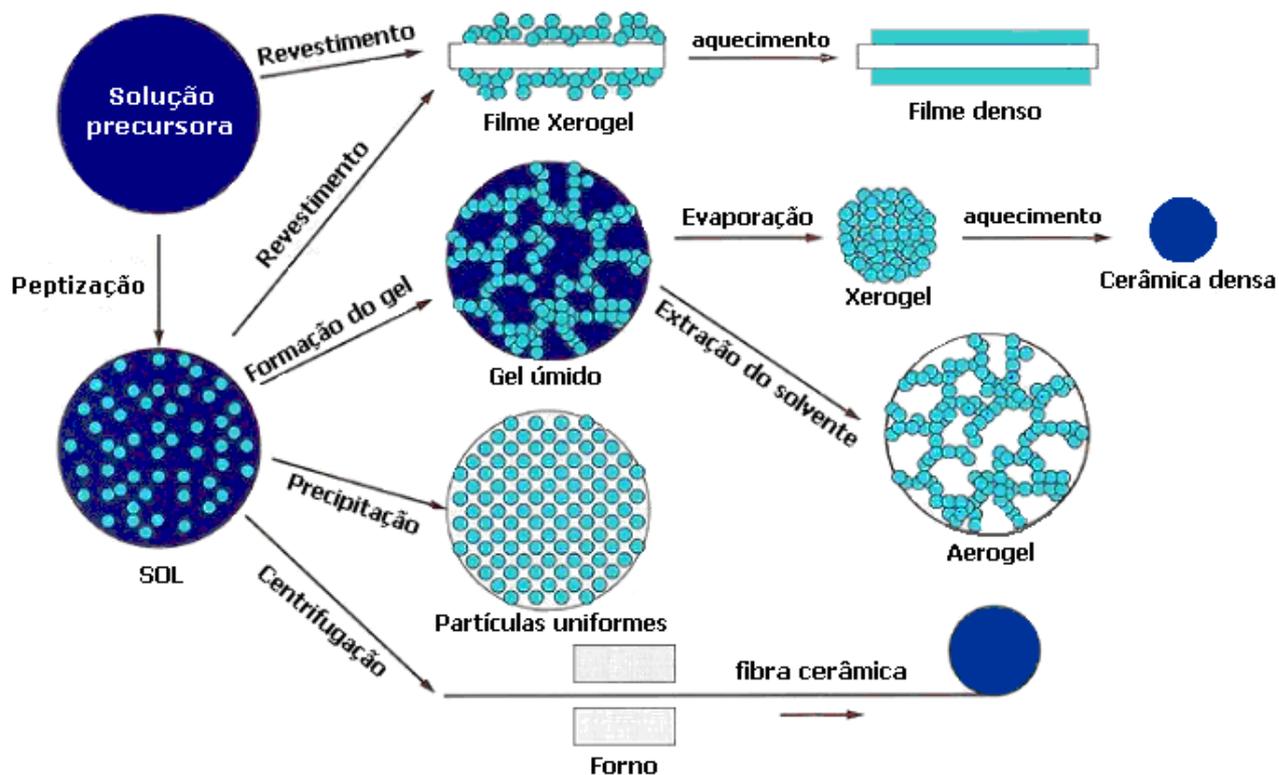


Figura 4.4. Processo e produtos obtidos pela tecnologia sol-gel.<sup>63</sup>

O processo sol-gel pode ser dividido, segundo Brinker e Scherer,<sup>61</sup> em cinco etapas: formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e tratamento térmico.

#### 4.3.1 Formação do sol

A primeira etapa no processo sol-gel é a formação de uma solução ou sol. Uma solução verdadeira não apresenta espalhamento de luz (efeito Tyndall), enquanto que em um sol este efeito pode ser observado. Nesta etapa, todos os reagentes quando misturados formam uma solução ou sol límpido. A precipitação ou turvamento pode indicar a segregação de um dos componentes. Dependendo do precursor, o sol pode ser obtido usando água como solvente ou não. Quando são usados alcóxidos metálicos, por exemplo, na maioria dos casos a reação é realizada em meio alcoólico.

#### 4.3.2 Gelificação

A característica essencial comum a todas as dispersões coloidais é a grande relação área/volume para as partículas envolvidas. Nas superfícies de separação

entre fase dispersa e meio de dispersão, manifestam-se fenômenos de superfícies característicos, tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica. Esses fenômenos são de grande importância na determinação das propriedades físicas do sistema como um todo. As partículas coloidais adquirem cargas elétricas na superfície, quando expostas ao contato com solvente polar, por diferentes mecanismos, tais como dissociação de grupos da superfície e adsorção e/ou dissolução de íons da superfície. A carga da superfície da partícula influencia a distribuição dos íons da solução na vizinhança, atraindo e repelindo contra-íons e co-íons, respectivamente. Essa distribuição de íons, desde a superfície da partícula até o interior da solução (meio de dispersão), gera diferentes potenciais. O potencial da interface entre a superfície da partícula e o interior da solução do meio de dispersão diminui mais rapidamente à medida que aumenta a força iônica, porque a dupla camada de cargas que se forma ao redor da partícula, é comprimida em direção à superfície pela concentração de íons da solução. No entanto, essa energia de repulsão entre as partículas não garante a estabilidade das partículas dispersas.<sup>64</sup>

A variação da energia potencial de atração (van der Waals), em função da distância de separação entre as partículas revela uma abrupta diminuição da energia potencial do sistema, quando as partículas se aproximam. Isso constitui a força motriz para a aglomeração. Como os dipolos elétricos são inerentes à matéria, as forças atrativas de van der Waals são sempre atuantes e, por isso, devem ser necessariamente compensadas por alguma força de repulsão, que evite a aglomeração das partículas e promova a estabilização da suspensão em um dado meio líquido.

Quanto à reologia das suspensões, verifica-se que a redução da distância de separação entre as partículas finas, provocada pelo aprisionamento de água (ou líquido) no interior dos aglomerados, eleva o número de colisões entre essas e, com isso, a viscosidade da suspensão. No caso de suspensões não dispersas, os aglomerados podem gerar poros que não apenas prolongam o tempo de sinterização requerido para a densificação, como também reduzem as propriedades mecânicas dos corpos sinterizados.

Para se obterem suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas. As forças de repulsão podem se

originar basicamente (i) do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido (eletrostático); (ii) da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas, que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico), ou ainda (iii) da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico), onde os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico.<sup>64</sup>

No caso dos óxidos, o desenvolvimento de cargas na superfície das partículas, responsáveis pelo mecanismo eletrostático de dispersão, é o resultado da reação dos grupos (-OH) superficiais com os íons hidroxônio ( $H_3O^+$ ) e hidroxila ( $OH^-$ ).<sup>65</sup>

O potencial elétrico originado na superfície das partículas sólidas (cristalinas e vítreas) atrai uma grande quantidade de íons de carga contrária (contra-íons), presente na solução ao seu redor. Devido as suas dimensões finitas, apenas um número limitado de contra-íons consegue se adsorver na superfície da partícula. Essa adsorção mantém os contra-íons rigidamente fixos à partícula, formando a denominada camada de Stern ao seu redor. Sendo incapazes de neutralizar totalmente a carga superficial da partícula, devido à limitação espacial para adsorção, os contra-íons apenas reduzem linearmente o potencial elétrico de superfície para o denominado potencial de Stern.<sup>64</sup>

Assim como o potencial de superfície, o potencial de Stern também atrai contra-íons para regiões próximas à partícula. Nesse caso, no entanto, os contra-íons, são apenas fracamente ligados às partículas devido ao efeito repulsivo dos íons de mesma carga, já adsorvidos na camada de Stern, e ao movimento browniano (agitação térmica) das moléculas do meio líquido, que tendem a amenizar a atração provocada pelo potencial de Stern. Desse modo, a concentração de contra-íons que circundam a camada de Stern se reduz suavemente em função da distância, originando a chamada camada difusa. Por outro lado, a concentração de íons com mesma carga que as partículas (co-íons) aumenta gradualmente com a distância. A queda gradual da concentração de contra-íons na camada difusa promove um suave decaimento do potencial elétrico nessa região, até que a condição de neutralidade do meio líquido é alcançada.<sup>64</sup>

A região de desequilíbrio de cargas na interface partícula/líquido, que engloba a camada superficial de cargas da partícula (1ª camada) e os contra-íons presentes nas camadas de Stern e difusa (2ª camada) constituem a região denominada dupla camada elétrica da partícula.

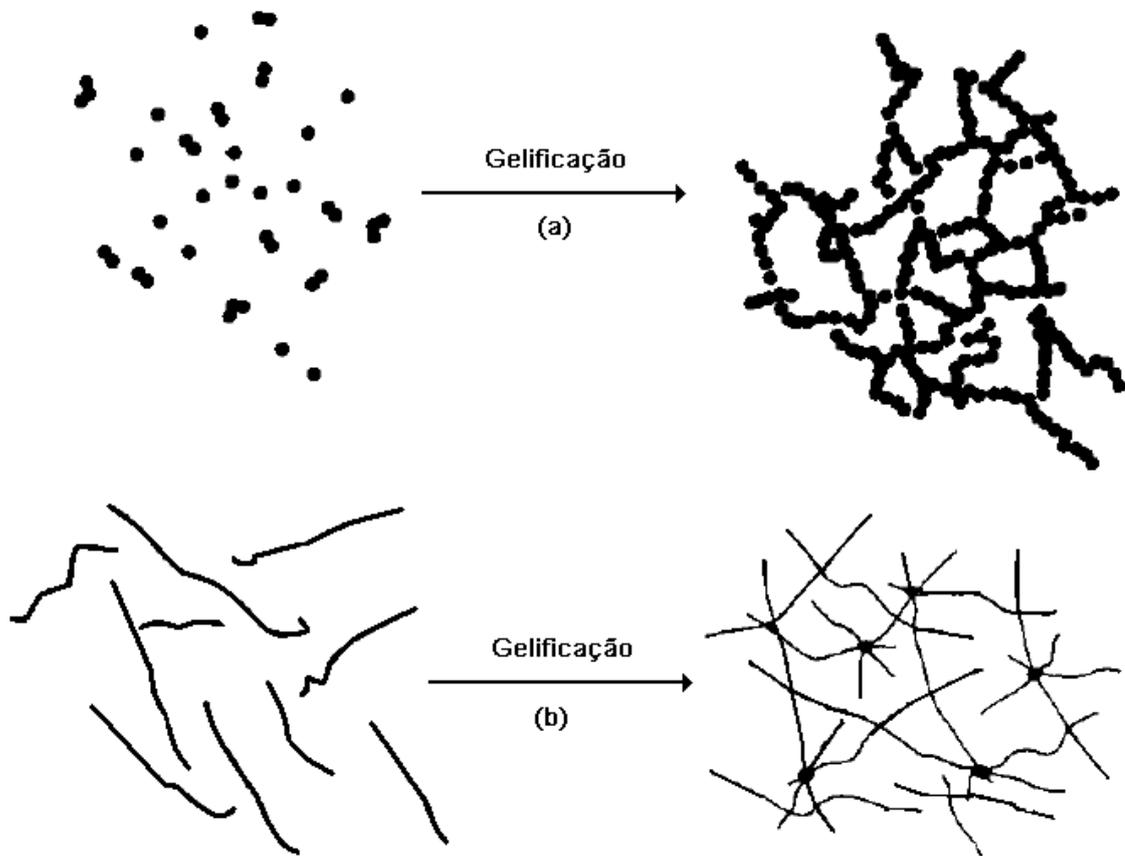
A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva à formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico, apesar disso, essa transição é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida.<sup>66</sup>

A etapa inicial para a formação do microgel é a agregação de algumas gotículas para formar cadeias curtas. Com o aumento do comprimento da cadeia, pela conexão lateral das partículas, há a formação de regiões com cadeias ramificadas. Partículas dispersas livres agregam-se rapidamente a essas estruturas, originando a região de microgel ou a fase de gel. O tamanho dessas regiões aumenta continuamente pela incorporação de partículas do sol que circundam essa fase. Este processo continua ocorrendo até a fase de gel ocupar todo volume do sistema. A partir do ponto de gel, as cadeias estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede contínua por todo o sistema.<sup>61, 64</sup>

A diferença entre a formação do microgel e a formação de um precipitado é que na região de microgel a concentração de partículas estruturadas em redes tridimensionais é muito próxima daquela da suspensão que a circunda. Porém, nos aglomerados ou flocos, a concentração é maior do que a do líquido vizinho. No microgel o índice de refração é o mesmo do sol, de maneira que a fase microgel não pode ser percebida a olho nu. Como as densidades também não são muito diferentes, o microgel não decanta quando o sol é centrifugado. Por outro lado, os índices de refração e densidades são maiores no precipitado do que na fase líquida, sendo este visível e sujeito à decantação.<sup>37, 64</sup>

Os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 4.5a), que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a

partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Nesse caso, a gelificação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Figura 4.5b).<sup>37</sup>



**Figura 4.5. Esquema da transição sol-gel: (a) formação de gel particulado; (b) formação de gel polimérico.**<sup>37</sup>

Dependendo das características físico-químicas do sol, pode-se obter géis com os mais diversos tipos de estruturação (Figura 4.6).<sup>37</sup> Flory<sup>67</sup> foi um dos primeiros pesquisadores a classificar os géis baseado em critérios estruturais, subdividindo os diferentes tipos de géis em quatro classes principais, apresentadas na Figura 4.6:

- i) estruturas lamelares ordenadas;
- ii) redes poliméricas covalentes de estrutura desordenada;
- iii) redes poliméricas formadas por meio de agregação física, que são predominantemente desordenadas, mas com regiões de ordem local;
- iv) particulados coloidais com estruturas desordenadas.

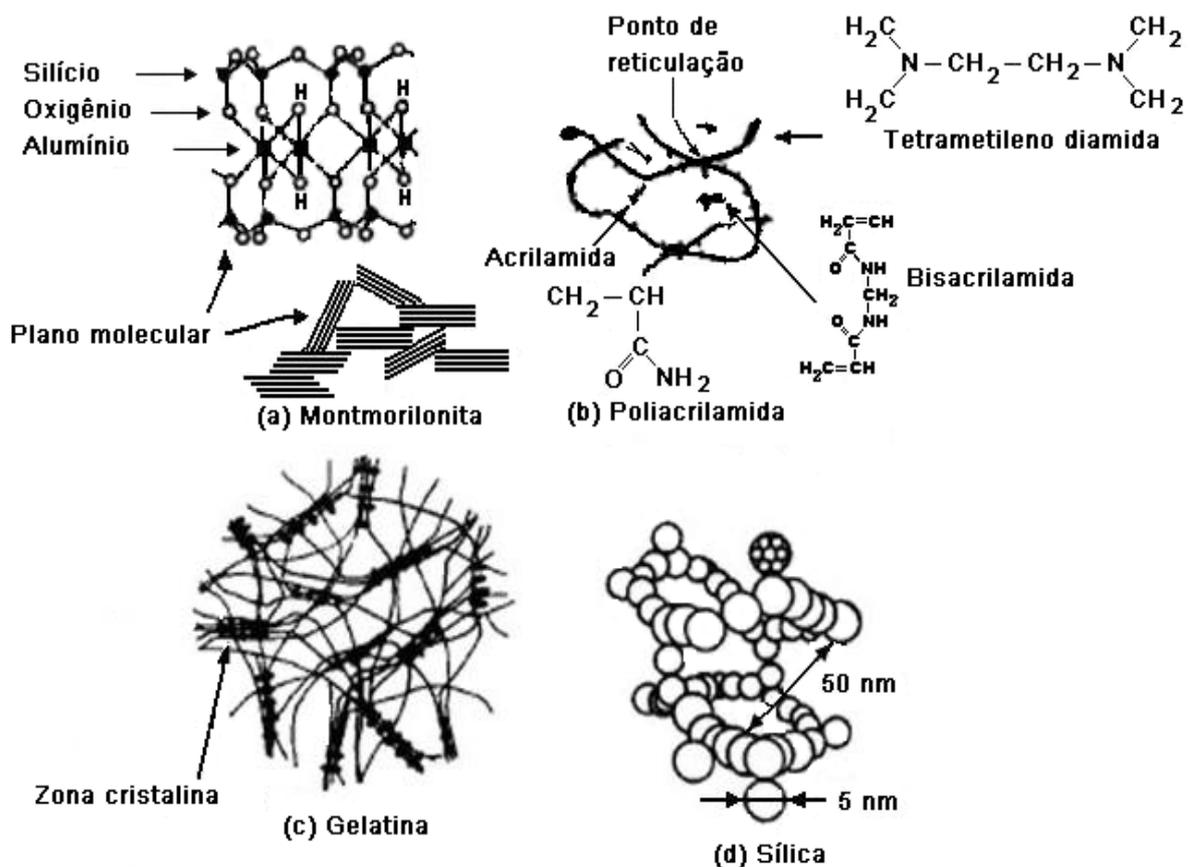


Figura 4.6. Exemplo dos quatro tipos de estruturas de géis segundo a classificação de Flory: (a) estruturas lamelares ordenadas do argilomineral montmorilonita; (b) redes poliméricas covalentes com estrutura desordenada da poliacrilamida; (c) redes poliméricas com domínios cristalinos; (d) géis particulados de sílica.<sup>67</sup>

Ácidos graxos, fosfolipídios e algumas argilas são exemplos típicos de materiais que formam géis da primeira classe. Nesse caso, a estrutura lamelar paralela das camadas favorece a ordem a longa distância. A força entre as lamelas pode ser de natureza eletrostática ou do tipo van der Waals. Géis da segunda classe possuem uma rede tridimensional formada por unidades interconectadas por ligações covalentes. Essa rede estende-se por todo sistema, sendo geralmente isenta de regiões ordenadas, micelas ou agregados estruturados. Alguns exemplos são a elastina e os poliactatos de vinila.<sup>67</sup>

O terceiro grupo de géis compreende aqueles cujas unidades primárias são polímeros lineares de tamanho finito e que se interligam por meio de pequenas regiões cristalinas, ou a partir de estruturas helicoidais. Esse tipo de associação entre os polímeros tem a mesma função das ramificações polifuncionais ou das ligações cruzadas encontradas nos géis da classe dois.<sup>67</sup>

A quarta categoria de géis inclui os sistemas floculados, os quais são normalmente constituídos de partículas de geometria anisotrópica. O  $V_2O_5$ , por exemplo, apresenta géis nos quais as redes são reticulados de fibras. Em geral, as forças que regem a agregação das partículas nesses sistemas são de curto alcance, van der Waals e/ou dipolo-dipolo. O grau de reticulação desses géis depende das interações repulsivas e atrativas entre as partículas ou agregados.<sup>67</sup>

A estabilidade de partículas dispersas, na gelificação de sistemas coloidais aquosos, é função da intensidade e natureza das interações entre as partículas. Essas forças podem ser classificadas em: atrativas (van der Waals), repulsivas (devido a cargas elétricas) ou, ainda, decorrentes de interações estéricas entre o solvente e grandes moléculas adsorvidas na superfície das partículas. Para manter a estabilidade da suspensão coloidal, as forças de repulsão devem superar as forças atrativas. As forças de repulsão são causadas, principalmente, pela presença de espécies ionizadas na superfície das partículas. Inicialmente, a partícula dispersa em um fluido contendo eletrólito adsorve, preferencialmente, certos íons específicos adquirindo cargas. Essas espécies são denominadas íons determinantes do potencial elétrico. Para sistemas constituídos por óxidos ou hidróxidos, esses íons determinantes são geralmente o  $H_3O^+$  e  $OH^-$ , e por isso, tem importância o controle do pH.<sup>68</sup>

Em pH básico, por exemplo, pode ocorrer a coalescência das partículas devido às ligações de hidrogênio formadas pelos grupos  $OH^-$ . Para cada óxido existe um pH no qual a superfície é eletricamente nula, denominado ponto de carga zero (pcz). Para  $pH > pcz$ , a superfície das partículas contém íons  $OH^-$  em excesso sendo carregadas negativamente, enquanto para  $pH < pcz$ , são carregadas positivamente, devido à predominância dos íons  $H_3O^+$ . Para manter a neutralidade elétrica do conjunto, íons de cargas opostas aos íons determinantes, os contra-íons se posicionam em excesso em torno das partículas.<sup>68</sup>

#### 4.3.3 *Envelhecimento*

A etapa de repouso do gel antes da secagem chama-se envelhecimento, ocorrendo uma lenta evaporação de solvente do interior dos poros. Neste processo, as propriedades físicas do gel podem ser alteradas resultantes dos seguintes mecanismos: polimerização, espessamento e transformações de fase. As

transformações na estrutura e propriedades do gel que ocorrem durante o envelhecimento têm profundos efeitos nas etapas seguintes.<sup>69</sup>

Hsiang e Lin<sup>70</sup> observaram que o aumento do tempo de envelhecimento reduzia a concentração de grupos hidroxila nas redes da anatase, inclusive alterando o número de vacâncias de oxigênio no produto após tratamento térmico. Além disso, os autores provaram que, com o aumento do tempo de envelhecimento o processo de cristalização de uma fase amorfa iniciava antes do tratamento térmico de calcinação. Amostras, quando envelhecidas em ambientes com alta umidade relativa tendem a absorver água, contribuindo para que as reações de hidrólise ocorram de forma pronunciada, tornando-se líquidos viscosos. Porém, quando as amostras são expostas a umidades relativas da ordem de 20%, tornam-se sólidos quebradiços.

#### 4.3.4 Secagem

As dificuldades do processo sol-gel estão presentes principalmente na etapa de secagem do gel.<sup>34</sup> Uma retração não uniforme, indesejável, durante esta etapa produzirá tensões residuais que muitas vezes causam trincas e deformações nas peças.

A enorme variação de volume é crítica e pode ser evitada pela evaporação hiper-crítica,<sup>71</sup> onde há uma lenta remoção da água dos poros do material em um ambiente com umidade relativa entre 50-70% e temperatura em torno de 40-70°C. O inconveniente desta técnica é o tempo de secagem, que pode ser de vários meses.

Uma maneira eficiente de diminuir o tempo de secagem é a uso de álcool. Usando igual proporção de água e álcool, Chakrabarti *et al*<sup>72,73</sup> conseguiram diminuir o tempo de secagem de praticamente um mês (usando apenas água) para três a quatro dias.

O uso de um aditivo químico de controle de secagem (drying control chemical additive – DCCA) pode reduzir as tensões durante a etapa de secagem, diminuindo as taxas de evaporação. DCCAs básicos produzem uma grande rede sol-gel com poros uniformes. Um DCCA produz uma rede menor após a gelificação, porém com estreita distribuição de poros.<sup>74</sup>

A etapa de secagem do pó é muito importante, pois também define o tipo de produto obtido através do processo sol-gel. O método utilizado é escolhido em função também das características desejadas no produto final. Alguns dos vários tipos de géis formados após a secagem são apresentados a seguir:<sup>74</sup>

**Aerogel:** é obtido através da secagem hipercrítica, elevando a temperatura e a pressão acima do ponto crítico do solvente, para ultrapassar a interface vapor-líquido do sol ou solução. A porosidade residual do material é em torno de 95%. Um cuidado importante é a deaeração desse material antes da queima, caso contrário perde-se o formato do corpo e obtém-se um pó fino;

**Xerogel:** é produzido através da evaporação natural do solvente e da água para a atmosfera. As condições de secagem são controladas pela umidade do ambiente. Os xerogéis são mais densos e mais simples de preparar que os aerogéis. Xerogéis também são obtidos pela adição de um DCCA, como a formamida, à solução ou sol, mantendo a estrutura do gel estável durante a secagem;

**Sonogel:** método de preparo do gel que submete a solução a ultra-som na faixa de 20 kHz, antes da secagem em autoclave. O processo envolve cavitação. É usado quando se deseja reter certa estrutura ou compostos de dois ou mais elementos no gel depois da secagem;

**Criogel:** gel hidratado, que é seco em um aparelho de congelamento a seco, pela sublimação da água à pressão abaixo do ponto triplo, quando apenas gelo e vapor de água estão presentes. Produz pós finos, e não peças monolíticas, devido à expansão da água no congelamento;

**Vapogel:** é o método utilizado para a rápida formação do gel, através da injeção de  $\text{SiCl}_4$  na forma líquida ou vapor em água acidificada, juntamente com outro organometálico. Permite uma alta incorporação do organometálico na matriz  $\text{SiO}_2$ . O gel assim obtido é seco e se obtém um xerogel. É muito usado para a fabricação de sílica gel.

#### 4.3.5 *Tratamento Térmico (Calcinação)*

No tratamento térmico de calcinação dos géis, tem-se a formação de partículas de óxido do metal presente no precursor. Esse processo é considerado o

mais importante para determinar a formação de fases, bem como as características do pó próprias à conformação e densificação.<sup>74</sup>

A calcinação ocorre em temperaturas elevadas, geralmente até se atingir a temperatura em que a fase estável do material se forme. Durante a calcinação, há uma considerável perda de massa, devido à desidratação profunda e à combustão de espécies orgânicas utilizadas na síntese.

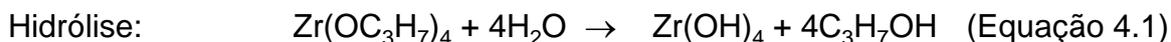
#### **4.4 Zircônia**

Dentre os materiais cerâmicos de alto desempenho, poucos apresentam potencial de aplicação tão grande quanto aqueles à base de zircônia ( $ZrO_2$ ). Isso em função da combinação de suas propriedades térmicas, mecânicas, químicas, elétricas e óticas, que estão sendo cada vez mais utilizadas devido ao bom entendimento das transformações de fases e do desenvolvimento da microestrutura desses materiais.<sup>8</sup>

Kagramanov e Nazarov<sup>9</sup> mostraram que nanopartículas de zircônia têm um considerável potencial como material de partida para muitas aplicações tecnológicas. Entre as principais aplicações da zircônia nanométrica, pode-se citar:<sup>8-</sup>  
<sup>12</sup> fabricação de membrana cerâmica (nano, ultra e microfiltros), suporte para catalisadores, pigmentos cerâmicos, materiais com alta resistência à abrasão, ferramentas de corte, sensores de gases. Existe já um número considerável de artigos a respeito de preparação e propriedades de filmes finos de zircônia nanoestruturada, pós e nanotubos, e alguns poucos sobre nanofios.

Os diversos métodos desenvolvidos visando à síntese de nanopartículas podem ser apresentados em dois grandes grupos: síntese física (via fase gasosa) e síntese química (via úmida).<sup>19</sup> Várias características são desejáveis nos métodos de síntese de nanopartículas. De modo geral e simplificado, é desejável que as nanopartículas sejam sintetizadas sem aglomeração e com elevada pureza e distribuição de tamanho das partículas próxima da monomodal. Outra característica de alguns métodos é a elevada expansão de volume e a possibilidade do controle da estequiometria.

Partindo-se do precursor *n*-propóxido de zircônio, usando o processo sol-gel, pode-se prever as seguintes reações:<sup>75</sup>



Nanocristais de  $\text{ZrO}_2$  apresentam vantagens em relação aos cristais de tamanho convencional, pois há melhoria nas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e catalíticas; a sinterização ocorre em temperaturas inferiores e os nanocristais estabilizam em fases metaestáveis.<sup>9</sup>

A questão da fase cristalina, formada no processo de síntese, se estável ou metável, deve partir da consideração que a zircônia cristaliza em três estruturas cristalinas estáveis: monoclinica, tetragonal e cúbica,<sup>76, 77</sup> mostradas na Figura 4.7.<sup>78</sup> A fase monoclinica é estável à temperatura ambiente até 1170°C. A zircônia tetragonal é estável entre 1170°C e 2370°C. Cada átomo de zircônio é rodeado por oito átomos de oxigênio, quatro à distância de 2,455 Å e outros quatro à distância de 2,065 Å. A  $\text{ZrO}_2$  cúbica é estável de 2370°C até o ponto de fusão 2680°C ( $\pm 15^\circ\text{C}$ ). A célula unitária é do tipo fluorita, na qual cada átomo de zircônio é coordenado a oito átomos de oxigênio equidistantes, e cada oxigênio é coordenado tetraedricamente a quatro átomos de zircônio, onde cada  $\text{Zr}^{4+}$  tem simetria 8 com os íons  $\text{O}^{2-}$  arranjados em dois tetraedros iguais.<sup>78</sup>

Segundo Kisi e Howard,<sup>79</sup> a forte natureza da ligação covalente da Zr–O favorece número de coordenação sete e como resultado a fase monoclinica da  $\text{ZrO}_2$  é termodinamicamente estável a baixas temperaturas, enquanto que o número de coordenação nos cátions  $\text{Zr}^{4+}$  é 8 para  $\text{ZrO}_2$  tetragonal e cúbica. Para acomodar as vacâncias térmicas geradas do íon do oxigênio em uma temperatura mais alta, a estrutura de  $\text{ZrO}_2$  muda para a estrutura que tem a coordenação oito (*t* ou *c*) mantendo ainda um número eficiente de coordenação perto de 7 devido à associação de íons de  $\text{Zr}^{4+}$  com as vacâncias do íon do oxigênio.

As fases tetragonal e cúbica podem ser estabilizadas à temperatura ambiente pela adição de óxidos como MgO, CaO,  $\text{ScO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e alguns óxidos de terras raras. Pode ser obtida também uma forma ortorrômbica por resfriamento em alta pressão e

temperatura.<sup>80</sup> A estabilidade dos polimorfos de zircônia depende muito do tipo e da quantidade de óxido dopante que é usado para diminuir a temperatura da transformação tetragonal-monoclínica. Piconi<sup>80</sup> e Feder<sup>81</sup> afirmam que se trata de uma transformação de natureza martensítica, a qual é acompanhada por um aumento de volume da ordem de 4%, que leva à fratura espontânea do material no resfriamento, devido à transformação gerar um campo de tensões nas proximidades das trincas. Essa é a razão pela qual a zircônia pura não apresenta aplicabilidade prática como material de Engenharia, quando sujeita a variações de temperatura.

A adição de certos óxidos como magnésia, calcita ou ítria, reduz a temperatura de transformação das fases, evitando a expansão de volume. A estabilização das fases da zircônia à temperatura ambiente por adição de dopantes depende de vários fatores como: composição, tamanho de partículas e processamento do material.<sup>77</sup>

As fases presentes, a quantidade, o tamanho e a distribuição de partículas têm grande influência nas propriedades do material.<sup>77</sup> A estabilização das fases da zircônia com adição de  $Y_2O_3$  tem sido estudada por vários autores.<sup>82-85 83 84</sup>

As pequenas diferenças encontradas na formação das fases, em função da quantidade de dopante, devem-se às diferenças na preparação do material, às taxas de resfriamento e ao tratamento térmico.

A ítria se destaca como estabilizante mais utilizado para a estabilização da fase tetragonal da zircônia, que é conhecida como fase tenaz e dura, à temperatura ambiente, o que possibilita o uso desse material como cerâmica avançada, e notadamente em aplicações como ferramenta de corte.<sup>85</sup> Nono e Freitas<sup>86,87</sup> mostraram que o uso da mistura de óxidos de ítrio e de terras raras, em substituição a  $Y_2O_3$  pura, como agente estabilizante da fase tetragonal da zircônia à temperatura ambiente, resultou na redução de custos de processamento dos pós e manutenção das propriedades mecânicas de interesse.

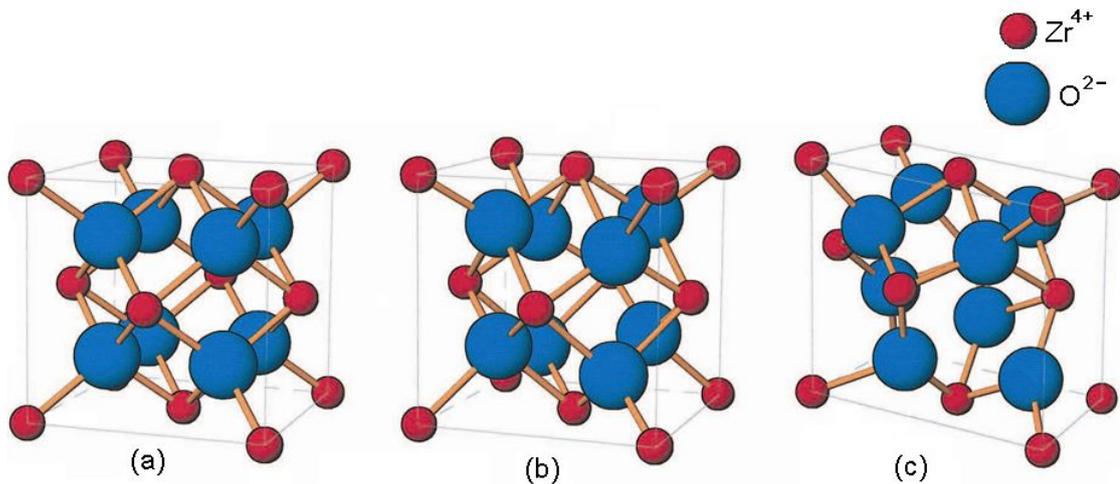


Figura 4.7. Representação esquemática das três estruturas da zircônia: (a) cúbica; (b) tetragonal; (c) monoclinica.<sup>78</sup>

#### 4.4.1 Estabilidade de fases cristalinas nanométricas<sup>88</sup>

Os resultados experimentais para a  $ZrO_2$  nanoestruturada quanto à estabilidade de fases cristalinas, estão em conflito com a previsão teórica, o que implica que as condições intrínsecas da estabilidade da fase não seriam totalmente conhecidas. A estabilidade de fase ocorre quando a transformação da fase de alta temperatura à fase de baixa temperatura está suprimida durante o resfriamento. A Equação 4.4 exhibe a relação entre o diâmetro  $d$  e as energias livres de fases cristalinas de um material polimórfico<sup>89</sup>.

$$(6\delta_\beta / 1 + \Delta V_\beta)(\Delta G_\beta^i - \Delta G_\beta)$$

(Equação 4.4)

$$d^* = \frac{-(6\delta_\alpha / 1 + \Delta V_\alpha)(\Delta G_\alpha^i - \Delta G_\alpha)}{\Delta G_\alpha - \Delta G_\beta}$$

onde  $d^*$  é o tamanho de grão crítico para a fase estável  $\beta$  quando este tamanho é menor que  $d^*$ , e  $\Delta V_\beta$  é o excesso de volume da fase  $\beta$ .

A equação 4.4 prevê duas condições para sua validação:

i) a fase de alta temperatura ( $\beta$ ) deve se formar primeiro, a qual é uma condição necessária;

ii) seu tamanho de grão deve ser menor que o tamanho crítico do grão (partícula) durante o resfriamento, que é uma condição suficiente.

As duas condições mencionadas consistem nas condições intrínsecas da estabilidade da fase. Nos processos de obtenção de zircônia nanoestruturada, controla-se a temperatura produzida durante a preparação, que deve ser menor que a temperatura de formação de fase alta temperatura. Como a fase de alta temperatura não pode existir na temperatura baixa (como a temperatura ambiente), conseqüentemente, a fase de baixa temperatura com energia livre química mais baixa aparece na temperatura ambiente.

Portanto, a fase estável a altas temperaturas pode manifestar-se a baixas temperaturas quando o tamanho de grão é menor que certo tamanho crítico. Experimentos com tratamentos térmicos de amostras contendo pós de zircônia nanocristalina a 1573 K (a vácuo, para evitar o efeito da pressão de oxigênio) produziram diferentes tamanhos de cristalitos (Tabela 4.4 e Figura 4.8). Foi constatado que para as partículas de  $ZrO_2$  com tamanhos médios de 14 nm, a fase estável foi *t* (tetragonal) e para partículas maiores que 31 nm, monoclinica (*m*). Durante o resfriamento, ocorreu a transformação martensítica  $t \rightarrow m$  a uma temperatura de 1273 K.<sup>90</sup>

**Tabela 4.4 – O efeito do tamanho do cristalito na estrutura cristalina da  $ZrO_2$** <sup>89</sup>

Tempo de aquecimento (min)	Tamanho de cristalito (nm)	Estrutura	
		Fase <i>t</i> *(%)	Fase <i>m</i> *(%)
0,5	14	100	0
2	18	51	49
3	21	36	64
30	31	0	100

\**t*= tetragonal, *m*=monoclinica

Os tamanhos críticos da  $ZrO_2$ -*t* à temperatura ambiente, sintetizada sob diferentes condições são relatados variando entre valores de 8nm a 100 nm. Wintere *et al*<sup>91</sup> calcularam o tamanho de grão crítico da fase estável  $ZrO_2$ -*t* na temperatura ambiente como sendo 8 nm (diâmetro). Outros autores encontraram um valor de 12 nm em pós da zircônia sintetizada pelo método da condensação de gás e 100 nm em pós do zircônio sintetizada pela técnica do sol-gel.<sup>92</sup>

A característica de não-equilíbrio de partículas nanocristalinas implica que toda a comparação de observações experimentais é válida somente se as espécies

usadas têm o tamanho de cristalito comparável, mesma composição química, mesmo preparo e tratamento térmico.<sup>93</sup> Além disso, a estimativa do tamanho crítico por cálculos termodinâmicos deve ser realizada a partir da fase de alta temperatura (tal como  $ZrO_2-t$ ) com os tamanhos diferentes (ou tempos diferentes de processo) que resfriam de sua temperatura de estabilidade (como sobre 1273 K para  $ZrO_2-t$ ) à temperatura ambiente, pois estariam mais perto da condição termodinâmica de equilíbrio.<sup>89</sup>

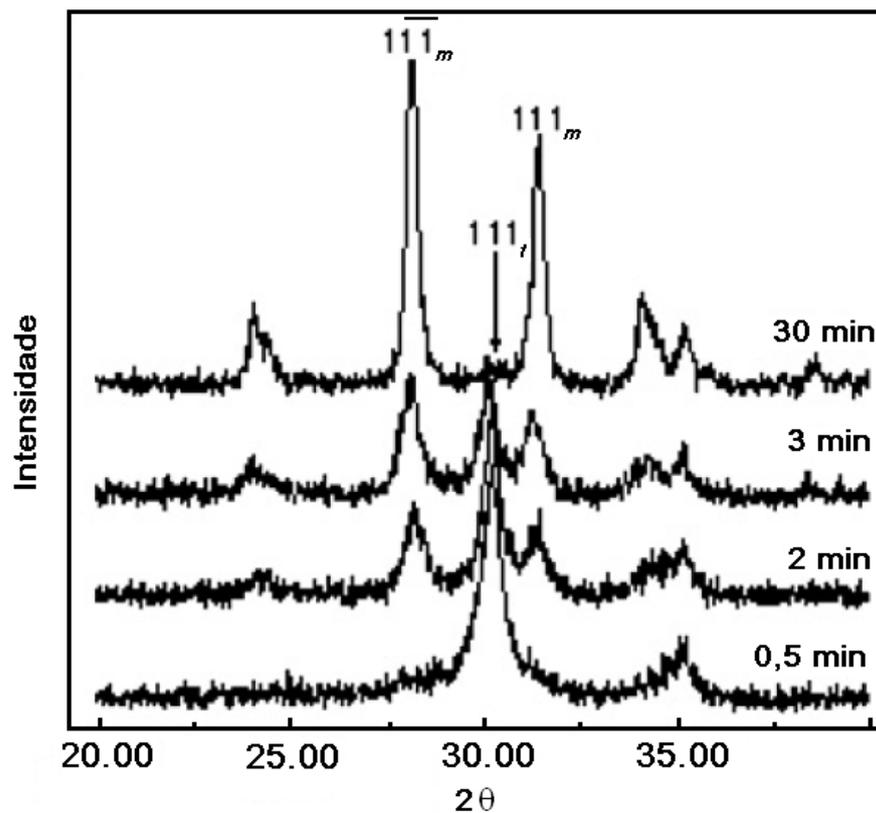


Figura 4.8. Difratogramas de raios X de pós  $ZrO_2$  tratados termicamente a 1573 K por 0,5 a 30 min.<sup>89</sup>

O modelo usado para a predição crítica de tamanho<sup>94,95</sup> de partícula do nanocristalito é descrito como uma esfera com o diâmetro  $d$ , que é supostamente invariante durante a transformação da fase, contendo uma parte externa (escudo) de espessura  $\delta$  e núcleo (cristalito) com diâmetro  $(d - 2\delta)$ . Se o tamanho de grão (cristalito) for maior do que o tamanho crítico, a fase de alta temperatura transformar-se-ia completamente à fase de baixa temperatura. Nesse modelo teórico, a nucleação da nova fase a partir da fase original não é considerada.<sup>96</sup>

O tamanho crítico significa que não há uma mistura da fase original e da fase nova em único grão na mesma escala de tamanho. Entretanto, tal mistura de duas fases ocorre em faixas de tamanho de 14 a 31 nm nas partículas ZrO<sub>2</sub>. A origem deste fenômeno é atribuída provavelmente à diferença na forma de cada grão. As experiências revelaram que a forma da partícula individual do nanocristalito não é esférica, mas poliedral e facetada. Cristalograficamente, a superfície diferente acarreta em uma energia de superfície diferente, e assim pode resultar no tamanho crítico diferente da estabilidade da fase para um dado cristal.<sup>97-101</sup>

A análise por difração de raios X indica que a fração molar da fase tetragonal aumenta enquanto o tamanho de grão diminui, conforme Figura 4.1. Pelos dados tabelados, o tamanho dos grãos cresceu rapidamente no estágio inicial quando aquecido a 1300°C e atingiu o limite em cerca de 30 min. Os pós foram compostos de fase *m* com tamanho de grão maior que 31 nm. Contudo, a estrutura tetragonal permaneceu estável a temperatura ambiente quando  $d < 14$  nm. A coexistência das fases *t* e *m* foi observada quando  $14 < d < 31$  nm. O limite de tamanho de grão para região *t + m* foi comparável aos resultados de Garvie.<sup>90</sup> Segundo esse autor,<sup>102</sup> o limite superior de 30 nm é obtido aquecendo-se o precursor a 800°C, abaixo, portanto, da temperatura inicial da transformação reversa do *t* → *m*. Em contraste, a 1300°C, somente ZrO<sub>2</sub>-*t* permaneceu estável após a cristalização. Durante o resfriamento, a transformação de *t* → *m* manifestar-se-ia em algumas partículas, dependendo do tamanho de grão.

A relação entre a estabilidade estrutural e o tamanho de grão também pode ser estimada pelo cálculo da energia livre de Gibbs da fase *t* ( $G_t$ ) e da *m* ( $G_m$ ) das partículas no estado do equilíbrio através da Equação 4.5.<sup>103</sup>

$$G_t = (1 - x_i^i)G_t^0 + x_i^i G_t^i; \quad G_m = (1 - x_m^i)G_m^0 + x_m^i G_m^i, \quad (\text{Equação 4.5})$$

onde  $x_i$  é a fração atômica na interface, e  $G^0$  e  $G^i$ , respectivamente, a energia livre de Gibbs do cristalito e da interface.

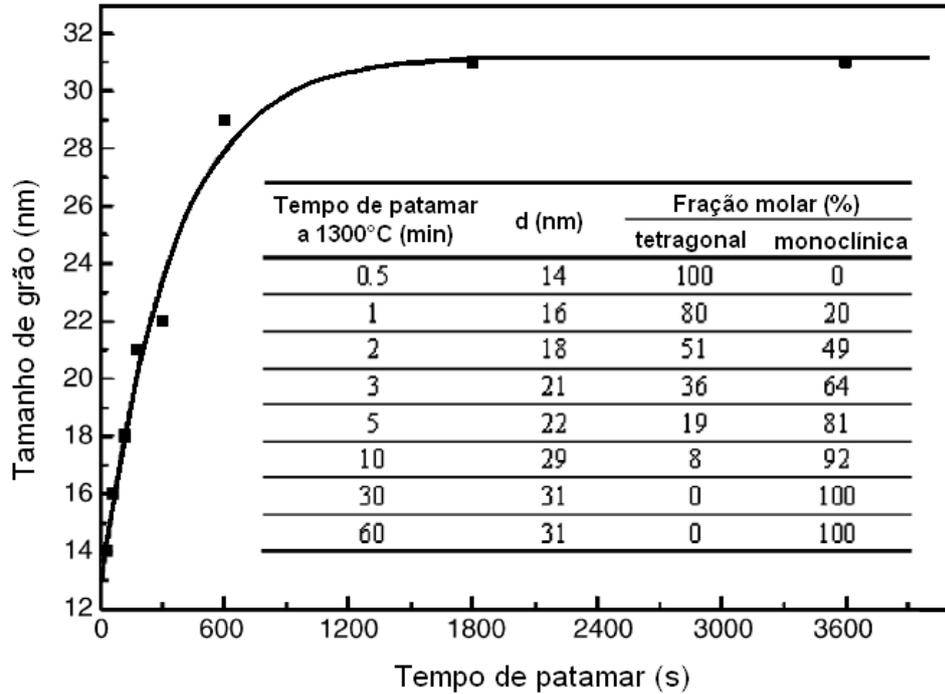


Figura 4.9. Tamanho de grão e fração molar das fases *m* e *t* em  $ZrO_2$  nanométrico tratadas termicamente a 1300°C em função do tempo de patamar.<sup>90</sup>

No cálculo, não é obrigatório usar diretamente a energia de superfície de materiais sem fazer exame particularmente da nanoestrutura. Os cálculos teóricos indicam que o “excesso de volume” em uma interface é o parâmetro mais significativo que influencia a energia interfacial, a qual caracteriza a extensão da distorção da rede em relação ao cristalito.

A equação de estado universal<sup>104</sup> e a equação de equilíbrio de fase no cristal de tamanho nanométrico são empregadas para determinar  $G_i$ , cujos dados são mostrados na Tabela 4.5. As energias livres de Gibbs para as fases de *t* e *m* podem ser calculadas em função de  $d$  na temperatura da referência (293 K = 20°C). Como pode ser visto na Figura 4.10.

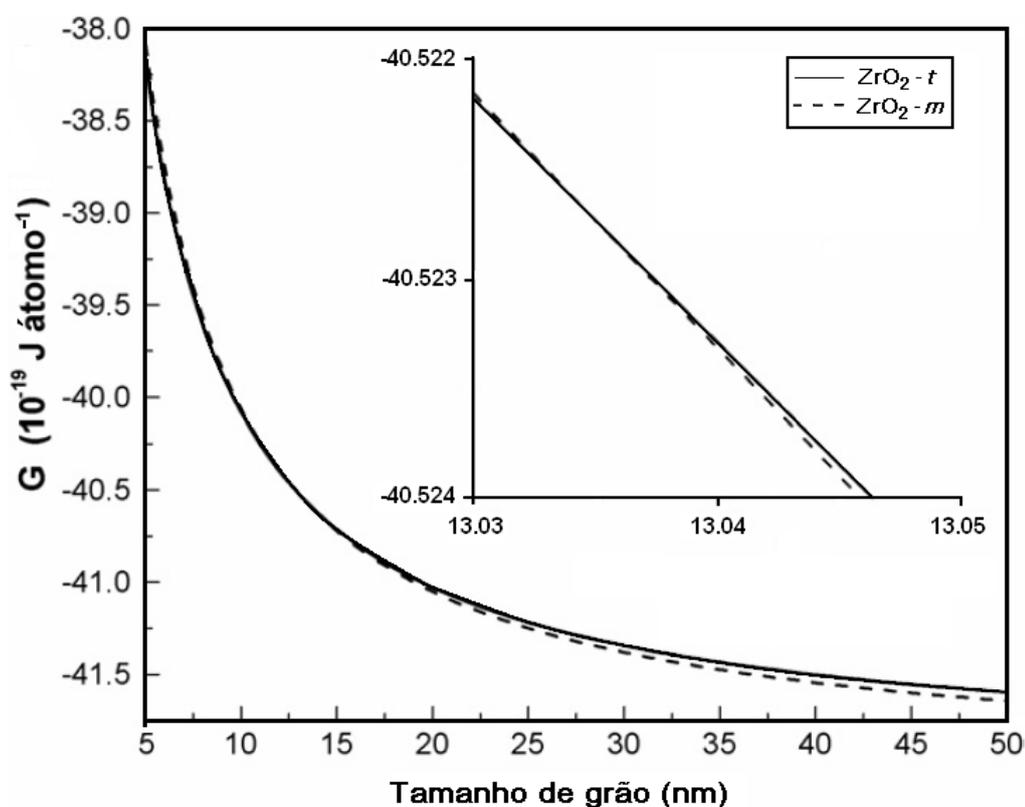
A força-motriz para transformação  $t \rightarrow m$  a 293 K,  $\Delta G_{t \rightarrow m} = G_m - G_t$ , decresce com a diminuição do tamanho de grão. Quando  $\Delta G_{t \rightarrow m} = 0$ ,  $d = 13$  nm, significa que no equilíbrio, a fase  $ZrO_2-t$  com  $d < 13$  possui menor energia livre de Gibbs que a fase  $ZrO_2-m$ .

**Tabela 4.5 – Parâmetros usados no cálculo da energia livre de Gibbs para as fases m e t usando o modelo do “excesso de volume”<sup>90</sup>**

Estrutura	Parâmetro de rede (Å) <sup>105, 106</sup>				$B_0(RT)$ (GPa)	$\alpha_0$ ( $\times 10^{-5}/K$ )	$\Delta E$ (eV)
	a	b	c	$\beta$			
ZrO <sub>2</sub> -t <sup>a</sup>	5,074		5,188		190 <sup>106</sup>	3,9827 <sup>104</sup>	26,24 <sup>107</sup>
ZrO <sub>2</sub> -m	5,1507	5,2028	5,3156	99,194	189 <sup>104</sup>	2,3458 <sup>104</sup>	26,20 <sup>107</sup>

$B_0(RT)$ ,  $\alpha_0$  e  $\Delta E$  são: módulos volumétricos, coeficiente de expansão volumétrica e energia coesiva, respectivamente.

<sup>a</sup> Os parâmetros de rede da ZrO<sub>2</sub>-t à temperatura ambiente foram extrapoladas dos resultados experimentais, conforme as referências 105 e 106.



**Figura 4.10. Energia livre de Gibbs das fases m e t para ZrO<sub>2</sub> em relação ao tamanho de grão nanométrico a 293 K.<sup>104</sup>**

Há uma região de duas fases para partículas com  $14 < d < 31$  nm. Alguns autores sugerem que a região bifásica é atribuída unicamente à distribuição de tamanho do cristalito. Chen *et al*<sup>108</sup> demonstraram que a transformação de  $t \rightarrow m$  em ZrO<sub>2</sub> nanoestruturada é decorrente de uma nucleação heterogênea controlada, e os efetivos defeitos para a nucleação heterogênea diminuíram com a redução do tamanho de grão. Conseqüentemente, para as partículas de ZrO<sub>2</sub> com  $14 < d < 31$  nm,

o tamanho de grão pode não ser o único fator determinante da estabilidade estrutural, e o comportamento da transformação foi diferente mesmo nas partículas  $ZrO_2$  com o mesmo tamanho de grão, isto é a transformação pode ocorrer, ou não pode ocorrer para uma dada partícula, dependendo da probabilidade de encontrar um defeito.<sup>109</sup>

Keramidas e White<sup>110</sup> constataram baseados em resultados de MET, Raman e DRX, que a zircônia amorfa é composta de minúsculos nanocristalitos tetragonais (1,5-3 nm), que agem como núcleos para a cristalização topotática da fase tetragonal. A cristalização topotática da fase tetragonal a partir da fase amorfa inicial foi proposta por outros pesquisadores.<sup>111-113</sup> Yanwei *et al*<sup>114</sup> determinaram duas estruturas diferentes na  $ZrO_2$  amorfa sob a forma de gel (Tabela 4.6), mostrando que foi produzido inicialmente, por cristalização topotática, a fase monoclinica.

**Tabela 4.6 – Comparação entre as distâncias interatômicas na zircônia xerogel e aerogel (na  $ZrO_2$  amorfa) com  $ZrO_2$  tetragonal e monoclinica<sup>114</sup>**

	Distâncias interatômicas (nm)	
	Zr-O	Zr-Zr
Xerogel	0,213	0,348
Aerogel	0,213	0,345
$ZrO_2$ -m	0,216	0,347
$ZrO_2$ -t	0,224	0,363

O modelo baseado na similaridade estrutural sugere somente a possibilidade da evolução da fase tetragonal ou monoclinica a partir da fase amorfa inicial que requisita o local na forma de monoclinica ou tetragonal, mas não oferece nenhuma explicação para a existência do tamanho crítico na estabilização da fase tetragonal a temperatura ambiente. Além disso, várias outras observações experimentais, relacionadas à estabilização tetragonal a temperatura ambiente, não puderam ser explicadas usando este modelo.

A estabilização da fase tetragonal para a  $ZrO_2$  à temperatura ambiente pode ser atribuída à presença de vários ânions, tais como hidróxido,<sup>115,116</sup> cloreto,<sup>117,118</sup> acetato,<sup>116,119,120</sup> carbonato,<sup>121</sup> sulfato<sup>118</sup> e fosfato.<sup>122</sup>

Segundo Sukla e Seal,<sup>109</sup> os ânions aumentam a estabilidade da fase tetragonal à temperatura ambiente prendendo posições intersticiais da rede cristalina, evitando a entrada de íons oxigênio na estrutura da zircônia. Sob o ponto de vista termodinâmico, foi sugerido que os vários ânions, quando distribuídos na superfície da partícula, melhoravam a estabilidade da fase tetragonal à temperatura ambiente devido ao aumento da diferença interfacial entre as fases envolvidas. Por outro lado, quando estes ânions estavam presentes dentro do arranjo tetragonal da zircônia, a estabilidade da fase tetragonal à temperatura ambiente pode ser atribuída à redução do calor na transição de fase do cristal e/ou da geração de tensões hidrostáticas dentro do arranjo tetragonal. A compreensão dos mecanismos responsáveis pela estabilização da fase tetragonal à temperatura ambiente pela incorporação de impurezas aniônicas dentro ou na superfície da estrutura da zircônia necessita de mais investigação a respeito. O modelo baseado em impurezas aniônicas sofreu também os inconvenientes associados a outros mecanismos. Há indícios de que a estabilização da estrutura tetragonal em um cristalito de  $ZrO_2$  isolado, de forma esférica, livre de tensão é causada pela geração de excesso de vacâncias dos íons oxigênio como resultado do efeito do tamanho da nanopartícula. Esse mecanismo de estabilização da fase tetragonal na zircônia nanocristalina parece ser o mesmo que para a zircônia dopada (a temperatura ambiente) e  $ZrO_2$  não dopada (a altas temperaturas).<sup>109</sup>

Para tamanhos maiores, entre 100nm e 1 $\mu$ m), a presença de porosidade, a forte tendência a agregação dos nanocristalitos, a energia de tensão hidrostática, a troca de energia interfacial e a ausência de sítios de nucleação superficial contribuem para a estabilização do domínio tetragonal grande (>100 nm) dentro das partículas esféricas de  $ZrO_2$  sub-micrométricas (100 nm-1  $\mu$ m).<sup>109</sup>

#### *4.4.2 Controle da formação de fases cristalinas na síntese de zircônia por sol-gel*

Garvie<sup>102</sup> foi um dos primeiros a associar os parâmetros processuais na obtenção de zircônia por sol-gel e a estrutura cristalina obtida, em função do tamanho do cristalito. A Tabela 4.7 relaciona a temperatura de calcinação com o tamanho de cristalito de zircônia para duas diferentes técnicas.

**Tabela 4.7 – Efeito da temperatura de calcinação na evolução e tamanho médio de cristalito da fase tetragonal como uma função da temperatura para ZrO<sub>2</sub> sintetizada por duas diferentes técnicas, como relatada por Garvie<sup>102</sup>**

	Precipitação			Calcinação		
	25-650	650-775	775-1000	300-500	500-800	800-1000
Temperatura de calcinação (°C)	25-650	650-775	775-1000	300-500	500-800	800-1000
Fase	<i>t</i>	<i>t + m</i>	<i>m</i>	<i>t</i>	<i>t + m</i>	<i>m</i>
Tamanho médio de cristalito (nm)	5-11	11-30	-	15-17	17-30	-

Seal e Shukla<sup>123</sup> sintetizaram partículas de zircônia tetragonal nanocristalina usando a técnica sol-gel e hidroxipropil celulose como estabilizante estéreo polimérico. A estabilização da fase tetragonal metaestável dentro das nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> de tamanho de 15-20 nm é resultado da minimização da energia superficial.

Em outro trabalho, pós de zircônia nanométrica foram preparadas em diferentes pHs e a diferentes temperaturas usando o método de precipitação. Os resultados de difração de raios X mostraram que a formação de zircônia monoclinica (tamanho de cristalito = 15,76 nm) foi favorecida em pH=4, enquanto que zircônia tetragonal em pH=9,5 à temperatura ambiente (tamanho de cristalito = 15,14 nm). A obtenção de zircônia monoclinica também é favorecida em pH=9,5 e 70°C com a adição lenta de álcali, NH<sub>4</sub>OH, (tamanho de cristalito = 33,14 nm). Estes resultados foram explicados pelos autores por análises teóricas onde foram aplicados quatro modelos de complexos de zircônio para simular os monômeros estruturais em diferentes pHs, cujos resultados são apresentados na Figura 4.11 e os modelos na Figura 4.12.<sup>124</sup>

Na síntese por sol-gel de ZrO<sub>2</sub> nanocristalina, um dos parâmetros da síntese, *R* (razão da concentração molar entre água e *n*-propóxido de zircônio) afeta a mudança da estrutura.<sup>91</sup> O tamanho máximo de ZrO<sub>2</sub> nanocristalina não dopada com *R* = 5, observado para estabilização na fase *t* 100% metaestável é cerca de 100 nm, e tal estabilidade de nanocristalitos com grande tamanho é atribuída à tensão induzida de crescimento de grão devido à falta de porosidade nessas partículas. Em contraste, com *R*=60, uma significativa quantidade de porosidade no interior do grão leva a nanocristalitos de ZrO<sub>2</sub>, acarretando na formação de fase *m* à custa da fase *t*.

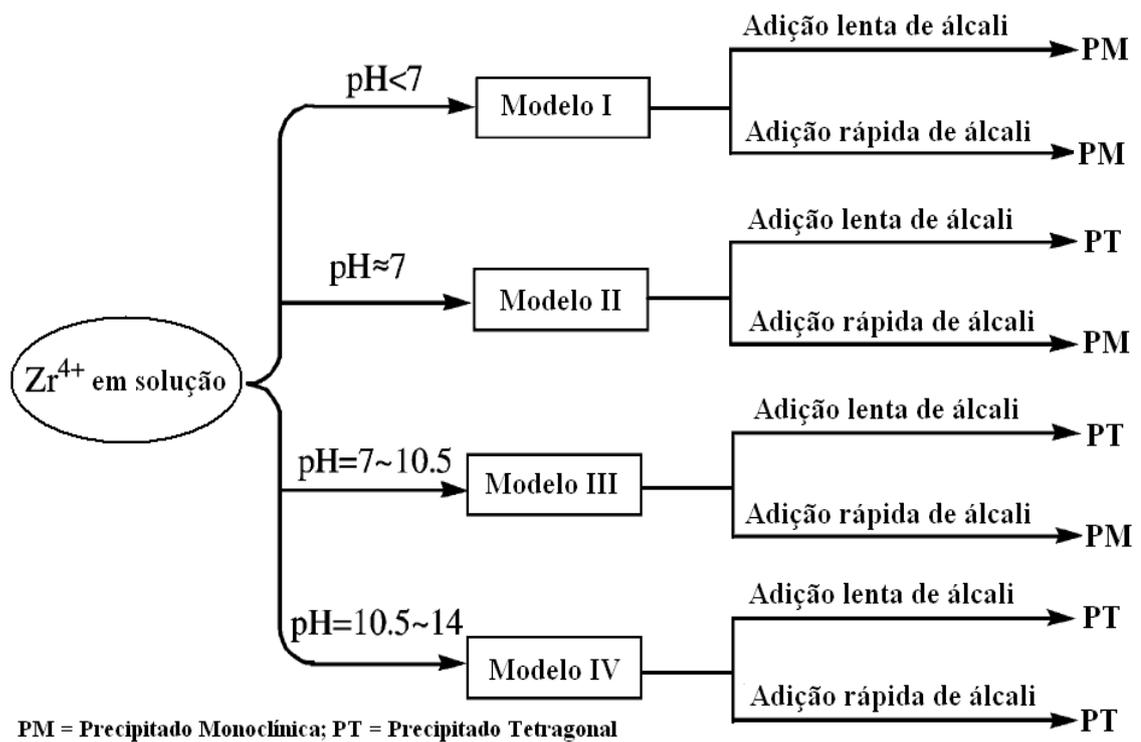


Figura 4.11. Fluxograma dos resultados teóricos propostos por Chen *et al.*<sup>124</sup>

Xie *et al.*<sup>17</sup> avaliaram a transformação do oxihidróxido de zircônio amorfo à zircônia tetragonal e monoclinica na presença e na ausência de vapor d'água. A entalpia para transformação de zircônia amorfa para tetragonal foi estimada em cerca de  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$  e para a transformação de tetragonal a monoclinica em torno de  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A progressiva transformação de fase da zircônia hidratada para tetragonal e monoclinica foi acompanhada pela redução da área superficial e pelo aumento do tamanho médio do cristalito. A caracterização por Raman sugeriu que a presença de vapor de água aumenta a velocidade de transformação do oxihidróxido de zircônio amorfo a  $\text{ZrO}_2$  tetragonal. A transformação  $t \rightarrow m$  foi atribuída à baixa energia livre superficial preferencial da  $\text{ZrO}_2\text{-}m$  em relação a  $\text{ZrO}_2\text{-}t$ . A não-transformação completa para  $\text{ZrO}_2\text{-}m$  foi atribuída à tensão de estabilização em algumas partículas de  $\text{ZrO}_2\text{-}t$ . O tratamento térmico de  $\text{ZrO}_2\text{-}t$  em vapor de água a temperaturas elevadas causou a transformação  $t \rightarrow m$  com significativa redução de área superficial.

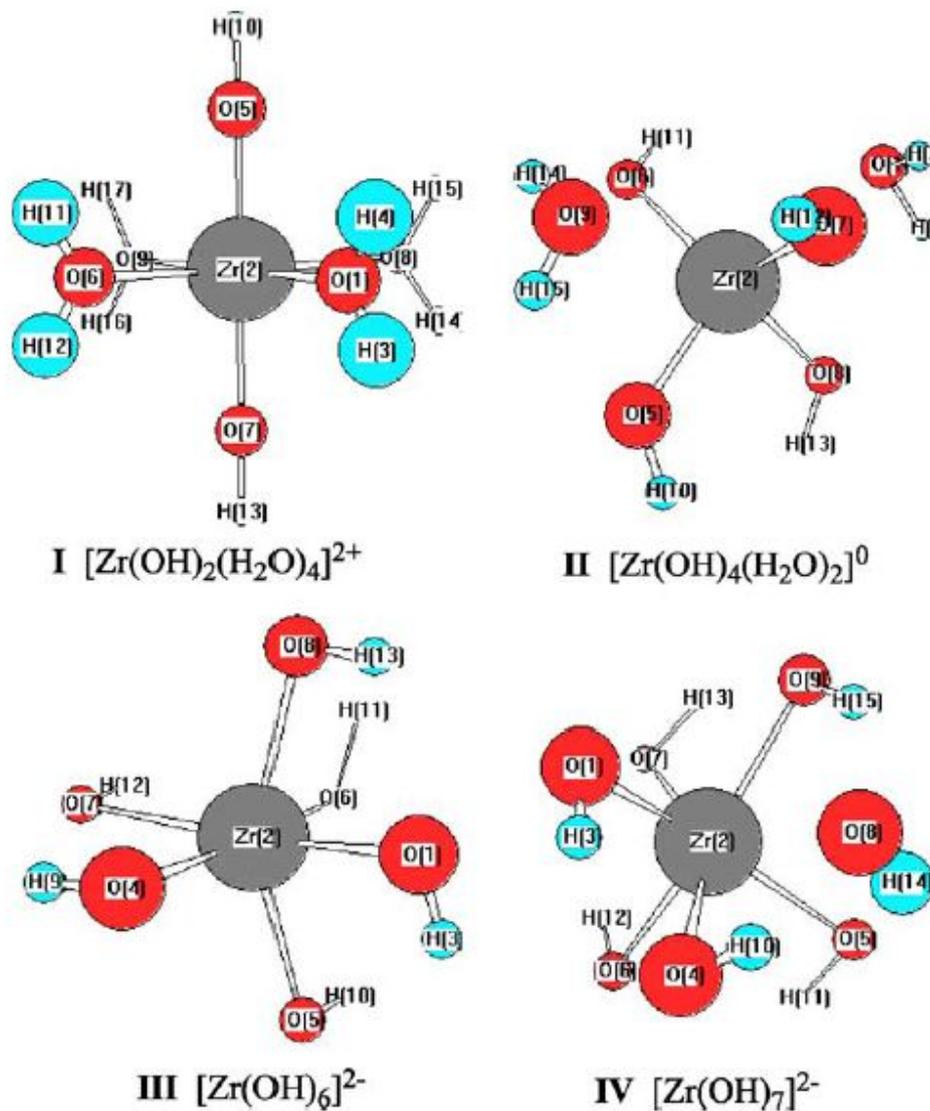


Figura 4.12. Modelos teóricos propostos para cada intervalo de pH.<sup>124</sup>

Guo e Chen<sup>125</sup> propuseram uma rota simplificada para obter zircônia monoclinica nanocristalina, a partir de zircônia hidratada, a qual se formou sob condições ácidas, com uma estrutura diferente dos três tipos de hidróxidos de zircônio existentes. A precipitação ocorreu em pH levemente acima do pH neutro, resultando em um comportamento térmico muito diferente daquele conhecido previamente. Após aquecimento do xerogel a 310°C, foi possível observar por DRX uma mistura cristalizada predominantemente na forma de zircônia monoclinica (70%), porém, contendo também a fase tetragonal (30%). Isso sugere que a energia de ligação mais fraca das hidroxilas presentes na zircônia hidratada sob condições ácidas foram removidas mais facilmente do que quando sob condições próximas a

neutras ou alcalinas, tendo por resultado a estrutura monoclinica. Na temperatura da cristalização (310°C), o tamanho do cristalito monoclinico foi de aproximadamente 17 nm e do tetragonal 28 nm.

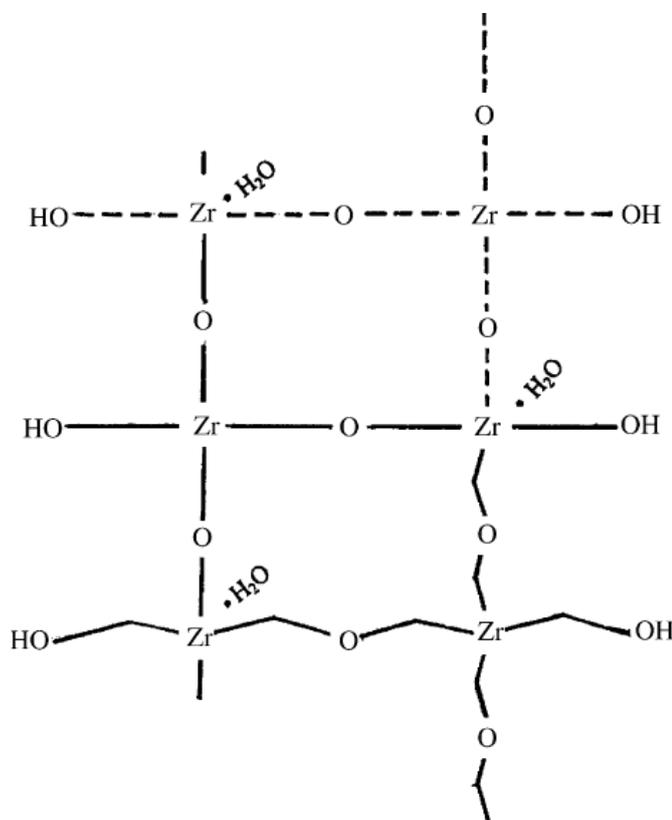
Os resultados obtidos por Guo e Chen<sup>125</sup> não são coerentes com o entendimento clássico de que o efeito do tamanho de partícula crítico é responsável pela estabilidade das estruturas tetragonal e monoclinica, ou seja, se o limite crítico do tamanho de partícula de 30 nm for excedido, as partículas de zircônia tetragonal serão transformadas em monoclinica (acima do tamanho de partícula crítico de 18 nm, a estrutura monoclinica seria estável). Pelos resultados obtidos, a existência de cristalito monoclinico pequeno é atribuída à baixa energia livre superficial das nanopartículas derivadas da zircônia hidratada precipitada em condições ácidas, causando a transformação da estrutura tetragonal metaestável para monoclinica em uma temperatura tão baixa. O estado da partícula superficial poderia ser um fator significativo, então, na estabilização das estruturas tetragonal e/ou monoclinica.

A adição de amônia à solução de sais de zirconil, altamente ácida, resulta na formação de precipitado de zircônia hidratada amorfa, devendo diminuir a solubilidade da zircônia com aumento no pH. Normalmente, a preparação de zircônia hidratada baseada na neutralização induz a rápida polimerização de espécies de zircônio em solução, que precipitam como géis. A espécie tetramérica  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]^{8+}$  é a maior espécie em soluções ácidas, mas outras espécies, monomérica ou trimérica, podem existir nestas condições.<sup>125</sup>

A nucleação inicial da zircônia monoclinica é favorecida pela associação de espécies tetraméricas solúveis em condições ácidas, pois a nucleação para fase tetragonal pode ser menos eficiente a baixo pH. As espécies monoméricas ou triméricas podem ser polimerizadas com espécies tetraméricas para formar uma estrutura randômica. Os processos de dissolução e reprecipitação podem produzir estrutura monoclinica termodinamicamente estável devido à distorção introduzida pelas espécies monoméricas e triméricas no polímero.<sup>125</sup>

O xerogel pode ser representado pela fórmula empírica  $\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Um possível modelo foi proposto (Figura 4.13), onde a zircônia hidratada é descrita como um polímero aberto onde unidades individuais e um par de átomos de zircônio em cada unidade está ligado pela ligação oxo em ponte. A estrutura é caracterizada por

possuir menos hidroxilas, somente ponte oxo entre átomos de zircônio e presença de água coordenada, indicando que a zircônia hidratada é o precursor da zircônia monoclinica.<sup>125</sup>



**Figura 4.13. Representação bidimensional da polimerização da zircônia hidratada via oxolação (sólido, mistura, e linhas inclinadas representam as 3 unidades de  $Zr_2O_3(OH)_2 \cdot H_2O$ , respectivamente).<sup>125</sup>**

Na literatura,<sup>126</sup> são relatados 3 tipos de hidróxidos de zircônio ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ):  $\alpha = [Zr_4(OH)_{16}]$ ;  $\beta = [Zr_4O_2(OH)_{12}]$  e  $\gamma = [Zr_4O_4(OH)_8]$  ou  $[ZrO(OH)_2]$  que apresentam na curva de ATD um pico exotérmico a  $\sim 420^\circ C$  e nenhum pico endotérmico acima de  $120^\circ C$ . Na curva de ATG, na região do pico exotérmico, a perda de peso mal é observada. O pico exotérmico é atribuído à transição de um amorfo à fase metaestável de zircônia tetragonal, isto é, uma cristalização topotática da zircônia tetragonal a partir dos núcleos presentes na fase amorfa.

A curva de ATD da zircônia hidratada investigada mostra as 3 etapas do comportamento de decomposição das amostras: dois processos endotérmicos e um de decomposição exotérmico (Figura 4.14).<sup>126</sup>

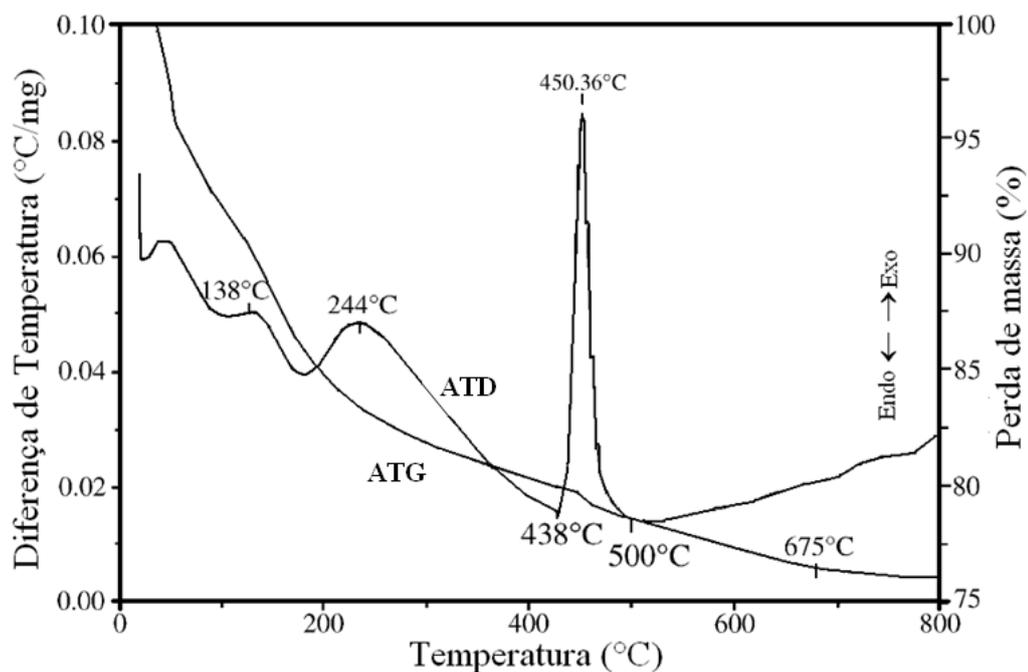


Figura 4.14. Curvas de análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) de zircônia hidratada.<sup>126</sup>

O primeiro processo endotérmico ocorre entre a temperatura ambiente e 138°C, atingindo uma perda de 10,5% de seu peso inicial, que é atribuída a uma perda da água fisicamente adsorvida. O segundo processo endotérmico foi concluído a aproximadamente 244°C, e a perda de peso de 6,1%. Uma temperatura tão alta de desidratação indica que algumas moléculas de água presentes na zircônia hidratada podem ser águas de coordenação e, conseqüentemente, esta perda de peso deve ser a perda de água coordenada. O produto da precipitação, em particular o precipitado envelhecido, é sem dúvida o mais hidratado. É, além disso, óbvio que as moléculas de água remanescentes na estrutura da zircônia hidratada envelhecida estão ligadas mais fortemente do que aquelas que se apresentam nas amostras não envelhecidas. Aparentemente, a remoção da água da zircônia hidratada é a etapa limitante da velocidade de cristalização da zircônia amorfa. A água estruturalmente limitante mostra um papel importante na estrutura do precipitado porque não somente o grupo oxo, mas também a água coordenada competiria com os grupos hidroxila para ocupar os espaços com os átomos de zircônio, tendo como resultado produtos com as várias composições e estruturas. A quantidade relativa de oxigênio, de hidroxilas, e de água na zircônia hidratada

depende da velocidade de precipitação e da fonte química dos sais de zircônio usados.<sup>126</sup>

Em seu trabalho, Guo e Chen<sup>125</sup> demonstraram ainda que na preparação em pH ácido, a precipitação rápida e tempo moderado de envelhecimento podem ter um impacto substancial na incorporação da água na estrutura amorfa do precipitado e na temperatura em que o estado amorfo se transforma em cristalino. Além disso, a água presente durante a calcinação pode catalisar a transformação da fase tetragonal à monoclinica da zircônia.

Durante a desidratação, a zircônia hidratada é, progressivamente, decomposta em zircônia amorfa devido à desidroxilação com aumento da temperatura e um acentuado pico exotérmico aparece a 450°C. O evento exotérmico é acompanhado pela perda de massa (~1,4%) indicando que ocorre a principal decomposição na região do pico exotérmico. A cristalização pode ser considerada como a reorganização de pequenas partículas dentro da forma cristalina, na qual o evento exotérmico indica a rápida formação e cristalização da zircônia amorfa, pela rápida liberação dos grupos hidroxilas ligadas.<sup>125</sup>

Em resumo, fatores físicos e químicos para o processo de solução-gelatinização-xerogel, tais como, a preparação em pH ácido, rápida precipitação, moderado tempo de envelhecimento e temperatura de secagem têm influência significativa na estrutura da zircônia hidratada resultante, favorecendo a formação da fase monoclinica preferentemente à tetragonal, constituindo-se em um comportamento térmico e cristalização incomuns.

#### **4.5 Membranas Cerâmicas**

Processos de filtração realizados a altas temperaturas de fluídos agressivos a quente requerem um número limitado de materiais. Dentre estes materiais, pode ser utilizado carbono, pois é resistente a corrosão. Cheryan<sup>127</sup> comenta a respeito do desenvolvimento significativo de membranas cerâmicas, que são membranas, geralmente, compostas de um substrato suportado numa cerâmica bruta que pode ser encontrada na forma de um prato chato ou tubular, Figura 4.15.

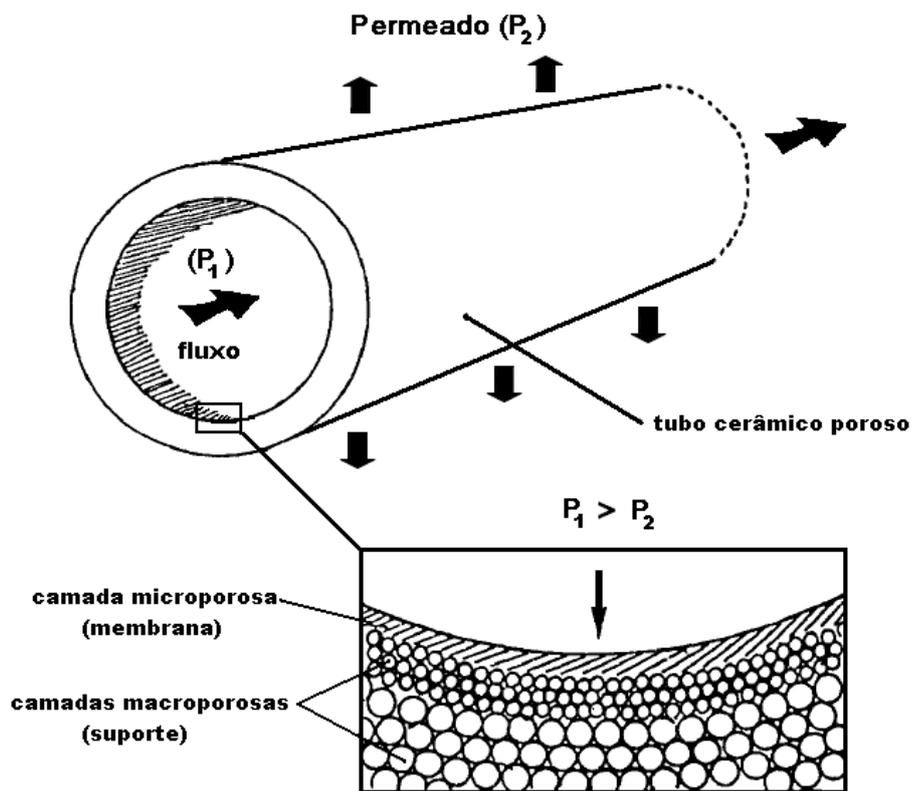


Figura 4.15. Membrana cerâmica tubular.<sup>131</sup>

As membranas cerâmicas oferecem vantagens específicas em relação às poliméricas, como, grande resistência mecânica, inércia química, biológica e térmica, que garantem sua durabilidade e permitem o emprego em condições extremamente severas.<sup>128,129</sup> Por outro lado, as propriedades associadas à elevada área superficial das membranas constituem um importante parâmetro no controle do fluxo e da seletividade. O caráter anfótero de muitos óxidos metálicos pode resultar em superfícies eletropositivas, neutras ou eletronegativas, dependendo das características da interface membrana/solução. Como conseqüência, a seletividade do processo de separação de espécies ionizadas pode ser controlada pelo ajuste das características da superfície da membrana.<sup>130, 131</sup>

Alguns trabalhos<sup>132-134</sup> enfocam a preparação de membranas a base de óxidos de metais de transição ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ ), que apresentam propriedades catalíticas e fotocatalíticas e que podem ser aplicados diretamente como catalisadores em reatores membranas, em processos químicos a temperaturas elevadas. Nesse tipo de processo, as membranas têm a função de catalisador e de filtro. As membranas de titânia ganharam uma considerável atenção devido às suas

características únicas, como alto fluxo de água, semicondutividade, catálise e sua potencial aplicação em reações de membranas fotocatalíticas.<sup>135</sup> O  $\text{TiO}_2$  pode ser utilizado em diferentes aplicações ambientais, como degradações fotocatalíticas de vários contaminantes orgânicos em água, por exemplo, removendo metais pesados de uma solução e convertendo-os em menos tóxicos.<sup>136</sup>

O processo sol-gel é a rota de preparação de membranas cerâmicas mais versáteis, permitindo controlar, com relativa facilidade, a distribuição e o tamanho médio dos poros com dimensões entre 1 e 200 nm,<sup>137-139</sup> e também a afinidade química desses poros. A maior parte dos trabalhos publicados descreve a preparação de membranas para ultra e microfiltração, a base de alumina e de sílica, a partir do processo sol-gel.<sup>139-142</sup> Aplicando-se a tecnologia sol-gel, é possível fabricar materiais cerâmicos com uma grande variedade de formas: pós ultrafinos e/ou esféricos, fibras cerâmicas, membranas inorgânicas microporosas ou aerogéis extremamente porosos.

O uso de membranas inorgânicas, cerâmicas de óxidos de zircônio, alumínio ou titânio e de aço inoxidável é restrito a nichos de mercado que envolve tratamento de soluções agressivas (pH muito baixo ou muito alto, soluções oxidantes), com altas temperaturas ou alto valor agregado devido ao alto custo de fabricação. A Tabela 4.8 apresenta a comparação entre as propriedades de membranas inorgânicas e orgânicas.

A obtenção de membranas cerâmicas geralmente inicia com a escolha apropriada do material na forma de pó com uma estreita distribuição de tamanho de partícula. Um substrato macroporoso é formado primeiro, geralmente pela sinterização térmica de uma pasta de pó extrudada. Se a geometria usada for a tubular, misturas de duas pastas de pós, com diferentes tamanhos de grãos podem ser co-extrudadas, com o grão fino próximo ao eixo. Após o cozimento a altas temperaturas ( $> 1000^\circ\text{C}$ ), o interior pode ser revestido com uma fina camada porosa, a membrana. A Tabela 4.9 exibe as características de membranas cerâmicas.

A membrana passa por uma série de etapas de pressurização, lavagens e cozimento. Os métodos para produção de membranas inorgânicas são: dispersão de partícula e colagem; separação de fase e lixiviação; oxidação anódica; deposição de película fina; *track-etching*.<sup>133</sup>

**Tabela 4.8 – Comparação das propriedades de membranas inorgânicas e orgânicas<sup>142</sup>**

Propriedade	Membrana inorgânica	Membrana orgânica
Aplicação	*MF, UF	*MF, UF, NF, RO
Resistência térmica	Cerâmicas < 250°C Carvão/grafite < 180°C Aço < 400°C	Acetato de celulose < 40°C Polisulfona < 90°C Aramida < 45°C Poliacrilonitrila < 60°C Polipropileno < 70°C
Faixa de pH	0 – 14	Maioria dos polímeros: 2 – 12 Acetato de celulose: 4,5 < pH < 6,5
Resistência mecânica	Boa	Média a ruim, necessitam de suporte
Tolerância a materiais oxidantes	Boa	Depende do polímero, tempo de contato e concentração do oxidante (a maioria dos polímeros não resiste à ação de oxidantes)
Compactação	Não	Sim
Vida útil	10 anos	5 anos

\*MF = microfiltração; UF = ultrafiltração; NF = nanofiltração; RO = osmose reversa

As membranas cerâmicas apresentam as seguintes propriedades genéricas:<sup>143</sup>

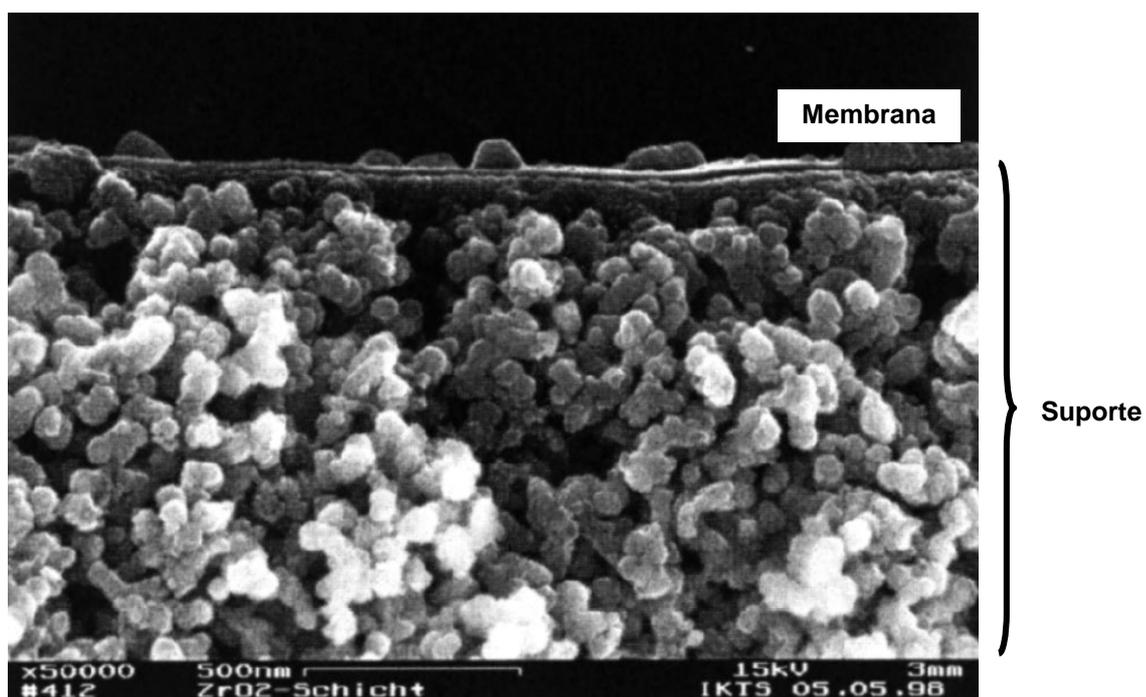
- i. são inertes a compostos químicos e solventes. Poucos compostos químicos podem comprometer a estrutura da cerâmica, exceto talvez o ácido fluorídrico e no caso de membranas de alumina, o ácido fosfórico. A cordierita não pode ser exposta a soluções alcalinas fortes por longos períodos;
- ii. operam em amplos limites de temperatura. Algumas membranas inorgânicas podem operar a 350°C. Porém, deve-se tomar cuidado com variações bruscas de temperatura durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, assim como tensionamento entre materiais de dilatação térmica diferenciada;
- iii. podem ser utilizadas em praticamente toda faixa de pH. A maioria das membranas cerâmicas é utilizada em faixas de pH de 0,5 a 13, embora algumas possam ser usadas em toda escala de pH;
- iv. suportam diversos limites de pressão: muitas membranas podem ser utilizadas a pressões de aproximadamente 1034 kPa, porém, estes valores são em função, principalmente, das limitações do selo e do tipo de suporte;
- v. possuem tempo de vida de operação estendido. Esta é uma das grandes vantagens. Muitos sistemas cerâmicos operam de 10 a 14 anos após a

instalação do primeiro conjunto de membranas, diferente das membranas poliméricas, onde o tempo de vida é afetado pela frequência e natureza da limpeza.

**Tabela 4.9 – Características de membranas cerâmicas**<sup>143</sup>

Característica	Microfiltro	Ultrafiltro	Ultrafiltro
Composição da membrana	$\alpha$ -alumina	$\gamma$ -alumina	zircônia-alumina
Tamanho de poro disponível	0,2 a 5 $\mu\text{m}$	0,005 a 0,1 $\mu\text{m}$	0,02 a 0,1 $\mu\text{m}$
Pressão máxima de operação	~830 kPa	~830 kPa	~830 kPa
Permeabilidade a água (20°C):			
Ø poro 0,2 $\mu\text{m}$	2000 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	10 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	850 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>
Ø poro 4 nm			
Ø poro 50 nm			
Resistência à corrosão	Pode ser lavado com NaClO; NaOH 2%; HNO <sub>3</sub> 2%	Limitado	Pode ser lavado com NaClO; NaOH 2%; HNO <sub>3</sub> 2%
Esterilização por vapor	Sim	Sim	Sim

A utilização de tecnologias de membrana como osmose reversa, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, tem se tornado mais atrativa por aplicações que viabilizam, por exemplo (Figura 4.16) o reuso de água industrial.<sup>144</sup>



**Figura 4.16. Estrutura de uma seção de corte de uma membrana de zircônia.**<sup>145</sup>

## 4.6 Caracterizações de partículas nanoestruturadas

### 4.6.1 Fases cristalinas, tamanho de cristalito e de partícula

#### 4.6.1.1 Difração de Raios X

A difração de raios X é o método que possibilita a determinação de fases cristalinas, do tamanho de cristalito, dos domínios cristalinos e a presença de defeitos que levam a uma microdeformação da rede cristalina.<sup>146</sup> Assim, imperfeições da rede cristalina como discordâncias, vacâncias, elementos intersticiais, elementos substitucionais e defeitos similares, deformam a rede, levando ao alargamento do pico de difração. Se um cristal é quebrado em pequenos domínios de difração incoerentemente, empilhamento de discordâncias, falhas de empilhamento, maclas ou outras imperfeições levam ao alargamento, devido ao tamanho de cristalitos. Analisando a dependência do ângulo com o alargamento de pico, torna-se possível separar e quantificar esses defeitos. No entanto, não há uma teoria consolidada única que seja aplicável de forma irrestrita.<sup>147</sup>

A análise do alargamento desses picos possibilita detectar o tamanho médio de cristalito abaixo de 0,1  $\mu\text{m}$ , que é a região de interesse da nanotecnologia.<sup>148</sup>

Para obter os parâmetros microestruturais do material em análise, o alargamento do perfil  $f(x)$  deve ser extraído fisicamente do perfil observado  $h(x)$ . Um dos métodos empregados para análise do perfil  $f(x)$  consiste na suposição de um perfil conhecido e no ajuste deste ao perfil observado, assumindo uma forma para o  $f(x)$ , de acordo com a Equação 4.6.

$$h(x) = g(x) * f(x) + background \quad (\text{Equação 4.6})$$

Como definido na literatura,<sup>149</sup> o método de *Williamson-Hall* pode ser utilizado de forma confiável e coerente para a determinação de tamanho de cristalito. Porém, essa técnica superestima os valores de tamanho de cristalito e fornece somente os valores máximos de microdeformação, ao invés de uma estimativa média desses valores. Para a obtenção dos “valores absolutos” de tamanho de cristalito, primeiramente, porém, devem ser considerados outros fatores de influência na magnitude dos “valores absolutos”. Além da influência causada por erros estatísticos, também é de grande importância o método de cálculo utilizado. Por exemplo, o método para medida da integral do pico, bem como o utilizado para

eliminar a componente  $\alpha_2$  fornece resultados ligeiramente diferentes. Também as funções de aproximação (isto é, Cauchy ou Gauss) geram resultados claramente diferentes para tamanho de cristalito e para distorção de rede.<sup>150</sup>

Para calcular o “valor absoluto” do alargamento do pico, é necessário separar o alargamento instrumental. O passo inicial é se obter picos extremamente finos e bem definidos para uma amostra padrão. A largura integral é denominada  $b$ , conforme Gauss (Equação 4.7) e Cauchy (Equação 4.8). Assim,  $X$  representa o alargamento real do pico de difração de raios X. Para cada função utilizada, há diferentes formas de se separar o alargamento instrumental:

$$X = \beta^2 - b^2 \quad \text{(Equação 4.7)}$$

$$X = \beta - b \quad \text{(Equação 4.8)}$$

Efeitos de distorção de rede nos picos de difração são melhor aproximados pela função Gauss (Equação 4.9), e tamanho de cristalito é melhor aproximado por Cauchy (Equação 4.10).<sup>151,152</sup> Existem diferentes expressões para descrever como os valores de  $X$  são obtidos a partir de  $X_C$ , referente ao tamanho de cristalito e  $X_D$  referente à distorção da rede.

$$X = X_C^2 + X_D^2 \quad \text{(Equação 4.9)}$$

$$X = X_C + X_D \quad \text{(Equação 4.10)}$$

A utilização de diferentes formas de correlação não altera a relação individual entre os valores. Para este estudo a função que melhor se adaptou foi Cauchy, conforme Ekström *et al.*<sup>153</sup> Assim, através da Equação 4.11 de Scherer, tem-se que:

$$X_C = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad \text{(Equação 4.11)}$$

onde:

$K$  = fator de forma;

$\lambda$  = comprimento de onda do raio X;

$\theta$  = ângulo de Bragg;

$D$  = tamanho de cristalito médio.

Diferenciando-se a equação de Bragg com relação ao ângulo de Bragg  $\theta$ , obtém-se:

$$X_D = 2\Delta\theta = 4 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (\text{Equação 4.12})$$

Substituindo esta expressão na Equação 4.10 de Cauchy, obtém-se:

$$X = X_C + X_D = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos \theta} + 4 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (\text{Equação 4.13})$$

que pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$X \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4 \frac{\Delta d}{d} \operatorname{sen} \theta \quad (\text{Equação 4.14})$$

Portanto, graficando-se  $(X \cdot \cos \theta)$  versus  $\operatorname{sen} \theta$ , deve-se obter uma relação linear. O intercepto no eixo  $(X \cdot \cos \theta)$  permite o cálculo do “valor absoluto” do tamanho de cristalito médio. Já a deformação da rede cristalina pode ser calculada a partir da declividade da curva, que fornece a distorção da rede cristalina  $\Delta d/d$ .

#### 4.6.1.2 Dispersão de Radiação Laser

Para a distribuição do tamanho das partículas é usado o método de espalhamento de radiação *laser*. Esse método utiliza a interação entre um feixe de radiação e um conjunto de partículas suspensas em um fluido. Quando um feixe de radiação atinge um conjunto de partículas, alguns são espalhados (difratados), alguns são absorvidos e outros são transmitidos.

A faixa de detecção situa-se entre 0,04 a 2500  $\mu\text{m}$ .<sup>154</sup> Um feixe de *laser* expandido é difratado e disperso pelas partículas e passa através de lentes condensadoras (sistema ótico de Fourier) e sua imagem é formada em uma fotocélula localizada no ponto focal das lentes. O espectro de difração que aparece no detector é um espectro de anéis concêntricos claros e escuros, que correspondem à distribuição do tamanho de partículas. Usando a teoria de difração de *Fraunhofer*, os valores de intensidade são então usados para calcular a distribuição do tamanho de partículas da amostra.

#### 4.6.1.3 Espalhamento Dinâmico de Luz

Da mesma forma, tamanhos de partícula nanométricos podem ser determinados por espalhamento dinâmico de luz, cujos dados de diâmetro expressam os resultados da medida de todo o conjunto da amostra, considerando todas as populações de tamanhos diferentes presentes. Essa medida resulta das médias cumulativas das funções de decaimento derivadas da intensidade de luz espalhada. Dessas funções derivam também a largura de distribuição de tamanho, conhecida pelo índice de polidispersão (PDI). Quando ocorre mais de uma população, considera-se o sistema como polidisperso e descreve-se o tamanho de cada população e a sua respectiva contribuição (a porcentagem da população).

Nessa técnica, medem-se flutuações no tempo da intensidade de luz espalhada, causadas pelos movimentos das partículas em solução. Como as partículas movem-se em relação ao observador, a frequência da radiação emitida pelas mesmas desloca-se para valores maiores ou menores, dependendo da velocidade e da direção. O alargamento do espectro da luz emitida pelas partículas está relacionado ao movimento browniano das partículas em solução, e, então, ao seu coeficiente de difusão ( $D$ ), o qual, por sua vez, relaciona-se ao tamanho e à forma das mesmas. Esse alargamento espectral é muito pequeno para poder ser medido diretamente. Conseqüentemente, em vez de ser usado o domínio da frequência, utiliza-se o domínio do tempo, a função de autocorrelação,  $G(\tau)$ <sup>155</sup>:

$$G(\tau) = \langle i(t) \cdot i(t + \tau) \rangle \quad (\text{Equação 4.15})$$

onde:

$i(t)$  = intensidade de luz espalhada no tempo  $t$ ;

$\tau$  = tempo de espera entre duas leituras consecutivas.

O coeficiente de difusão translacional está relacionado com  $G(\tau)$ :

$$G(\tau) = A (1 + B e^{-2q^2 D \tau}) \quad (\text{Equação 4.16})$$

onde:

$A$  = quadrado da média da intensidade de luz espalhada;

$B$  = termo empírico relacionado ao instrumento;

$q$  = vetor de onda, determinado pela Equação:

$$q = \frac{4\pi n \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Equação 4.17})$$

$\theta$  = ângulo de observação de espalhamento;  
 $\lambda$  = comprimento de onda, no vácuo, da luz incidente;  
 $n$  = índice de refração da solução.

#### 4.6.1.4 *Potencial Zeta*

O potencial elétrico originado na superfície de partículas sólidas atrai uma grande quantidade de íons de carga contrária presentes na solução ao seu redor. Devido às suas dimensões finitas, apenas um número limitado de contra-íons consegue se adsorver na superfície da partícula. Essa adsorção mantém os contra-íons rigidamente fixos à partícula, formando a camada de Stern ao seu redor. A região de desequilíbrio de cargas na interface partícula/líquido, que engloba a camada superficial de cargas da partícula (1ª camada), e os contra-íons presentes nas camadas de Stern e difusa (2ª camada) é conhecida como dupla camada elétrica da partícula. O potencial de Stern é, geralmente, estimado mediante técnicas experimentais, como a técnica eletrocinética. Nessa técnica, é medida a velocidade de migração das partículas suspensas em um meio submetido a um campo elétrico (mobilidade eletroforética). Os valores de potenciais elétricos obtidos por meio deste tipo de análise correspondem ao *potencial zeta* ( $\Psi_\zeta$ ), o qual representa o potencial elétrico no plano de cisalhamento. Esse plano de cisalhamento representa o limite de separação entre os contra-íons da dupla camada, que conseguem ou não se manter ao redor da partícula durante a aplicação de um campo elétrico que a faz adquirir velocidade. Devido à proximidade entre o plano de Stern e o de cisalhamento, o potencial zeta é normalmente considerado como indicativo do potencial de Stern da partícula.<sup>156</sup>

#### 4.6.1.5 *Área superficial e porosidade total por BET*

A área superficial de pós sintetizados pode ser determinada pelo modelo de *Braunauer, Emmet e Teller* (BET), a partir de isotermas de adsorção.<sup>157</sup> Esse instrumento calcula a área da superfície total da amostra através do nitrogênio adsorvido ( $m^2$ ), a partir do volume de gás adsorvido ( $V$ ) em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ). A área superficial é então medida e dividida pelo peso total da amostra testada (g), a fim de se obter a área superficial específica ( $m^2/g$ ).<sup>158</sup> O volume total dos poros ( $V_p$ ) é calculado por meio do volume de gás adsorvido para

uma pressão relativa próxima da saturação ( $P/P_0 \approx 1$ ), considerando o modelo de BET a partir de isotermas de adsorção.

#### 4.6.2 *Análise termogravimétrica e termodiferencial*

A análise térmica é um grupo de técnicas nas quais, durante um programa controlado de aquecimento e patamar de temperatura, medem-se as propriedades físicas de uma substância em função da temperatura. A análise termogravimétrica (ATG) refere-se à variação de massa da amostra medida em função da temperatura e/ou do tempo, sob atmosfera ambiente ou controlada. Essa análise fornece dados quantitativos com respeito à estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e da composição final dos produtos. Com os dados adquiridos de variação de massa em função da temperatura, é possível obter informações para caracterizar processos de decomposição, oxidação e redução dos componentes da amostra (processos que levam à perda ou ganho de massa em função da temperatura). A análise térmica diferencial (ATD) é um método em que se avalia a diferença de energia térmica entre a amostra e um padrão, em relação a um programa de temperaturas preestabelecido.

#### 4.6.3 *Espectroscopia de Absorção de Infravermelho e Espectroscopia Raman*

As vibrações características das ligações químicas, relacionadas aos grupamentos funcionais presentes nas amostras são caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

A região do infravermelho se estende desde a região extrema do vermelho onde o olho humano não consegue mais responder ( $12800 \text{ cm}^{-1}$ ), até a região das microondas ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ). A maioria das aplicações da espectroscopia de absorção no infravermelho compreende a faixa de  $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

A absorção de radiação infravermelha envolve transições vibracionais e rotacionais. Para uma espécie molecular absorver radiação infravermelha, é preciso que sofra uma variação no momento dipolar, como conseqüência de seu movimento vibracional ou rotacional. Somente então, o campo alternado da radiação é capaz de interagir com a molécula e ocasionar variações em seu movimento.<sup>159</sup>

Quando a distância entre os dois centros varia, como, por exemplo, durante uma vibração, estabelece-se um campo elétrico oscilante capaz de interagir com o campo elétrico associado à radiação. Caso a frequência de radiação se iguale a uma frequência vibracional natural da molécula, haverá transferência de energia, com a conseqüente variação da amplitude da vibração molecular. Ou seja, haverá absorção. Semelhantemente, a rotação de uma molécula assimétrica, em torno do seu centro de massa, traduz-se em uma flutuação dipolar periódica, que possibilita a absorção da radiação.<sup>159</sup>

A espectroscopia Raman, bem como a espectroscopia no infravermelho, informa sobre os modos rotacionais e vibracionais de uma molécula. A seleção para a observação do sinal produzido é distinta para cada técnica.<sup>160</sup> Assim, alguns modos (vibracionais ou rotacionais) podem ser apenas detectados por Raman e outros por infravermelho. Sendo assim, as técnicas tornam-se, muitas vezes, complementares.

Na espectroscopia Raman, quando uma radiação monocromática eletromagnética se choca com uma molécula vibrando, quase toda radiação incidente se dispersa elasticamente na mesma frequência que o raio incidente. Esse processo é conhecido como dispersão de Rayleigh. Contudo, uma pequena fração da radiação incidente se dispersa de maneira não elástica, e a frequência da radiação dispersada pode ser maior ou menor do que a frequência da radiação incidente. As diferenças de energia correspondentes se relacionam diretamente com as energias vibracionais e translacionais em uma molécula.<sup>161</sup> A excitação espectral é normalmente realizada por radiação de comprimento de onda, bem distante dos picos de absorção do analito. A espectroscopia Raman é freqüentemente superior ao infravermelho na investigação de sistemas inorgânicos, pois as energias vibracionais de ligações metal-ligante estão geralmente na região de 100 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , uma região do infravermelho que é difícil de ser estudada experimentalmente. Essas vibrações são, no entanto, ativas no Raman, e picos nessa região são facilmente observados.

Estudos de Raman são fontes de informação úteis quanto à composição, estrutura e estabilidade de compostos de coordenação e ligações metal/oxigênio que também são ativas no Raman.<sup>159</sup>

## 5 METODOLOGIA

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma geral das metodologias de preparação e caracterização adotadas neste trabalho.

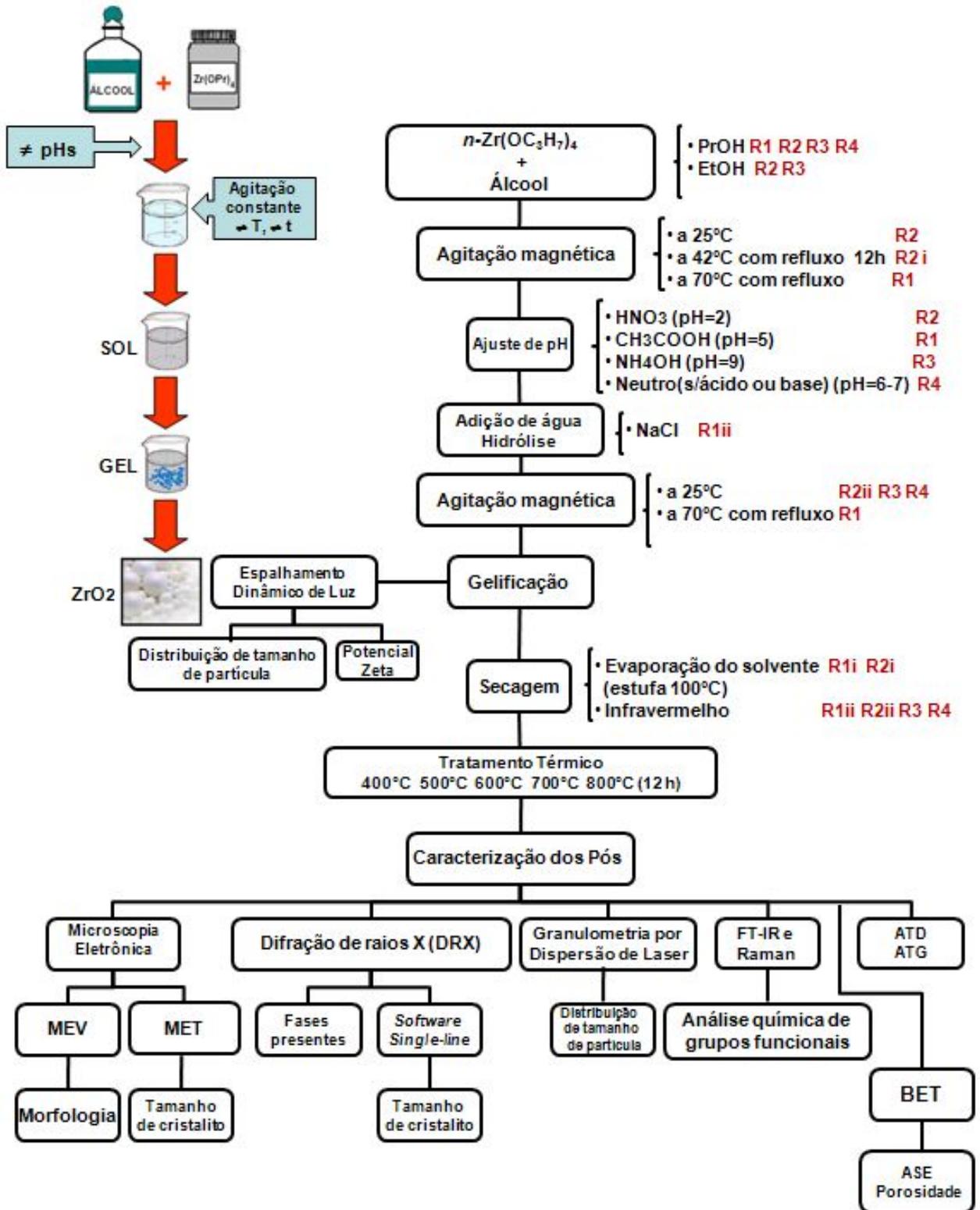


Figura 5.1. Fluxograma da metodologia empregada na obtenção da  $\text{ZrO}_2$  por sol-gel.

## 5.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho e suas especificações e fornecedores são apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Os produtos químicos não foram submetidos a qualquer tratamento de purificação, sendo utilizados como fornecidos.

**Tabela 5.1 – Características dos reagentes empregados nas sínteses de ZrO<sub>2</sub> por sol-gel**

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Função	Marca
<i>n</i> -propóxido de zircônio (NPZ)	Zr(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	28% em ZrO <sub>2</sub>	precursor	DuPont
<i>n</i> -propanol (PropOH)	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	99,5	solvente	Merck
etanol (EtOH)	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -OH	99,5	solvente	Synth
ácido acético	H <sub>3</sub> C-COOH	100	ajuste de pH	Merck
ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	65	ajuste de pH	Merck
hidróxido de amônio	NH <sub>4</sub> OH	25	ajuste de pH	Synth

A água utilizada na hidrólise das soluções foi deionizada. Alternativamente, uma solução de cloreto de sódio p.a. foi usada na hidrólise.

## 5.2 Métodos

### 5.2.1 Preparação dos Pós de Zircônia

A obtenção de zircônia por sol-gel seguiu quatro rotas alternativas (denominadas de rota 1, rota 2, rota 3 e rota 4) que diferiram entre si pelas condições reacionais, tais como, pH, temperatura, concentrações de reagentes, tempo de tratamento térmico. As sínteses foram realizadas em etanol e *n*-propanol, com o objetivo de verificar a influência do solvente de reação. A

Tabela 5.2 resume as formulações estudadas, as condições reacionais e a variação dos parâmetros investigados.

#### 5.2.1.1 Rota 1 – NPZ em meio ácido acético

Foram adicionados 5,35g de *n*-propóxido de zircônio ( $1,21 \times 10^{-2}$  mol de Zr) a 1,03 mol de *n*-propanol em um balão de fundo chato e aquecido a 70°C sob refluxo e

agitação constante (~860 rpm), durante 15 min. O sistema foi resfriado, e a solução apresentou pH=5 e, então, foi acrescentado ácido acético ( $8,75 \times 10^{-2}$  mol) até pH=5 e novamente aquecido a 70°C por 10 min. Após, foram adicionados, lentamente, 0,71 mol de água deionizada. A seqüência do processo teve duas variantes: i) o sistema foi submetido a refluxo por 25 h e o líquido leitoso obtido foi colocado em placa de Petry para evaporação do solvente (em capela) e, depois, o gel foi seco em estufa a 100°C por 24 h; ii) o sistema foi submetido a aquecimento em chapa quente e agitação magnética por 25 h, e, após foi seca em câmara com lâmpada de infravermelho por 72 h. Também foi avaliada a adição de solução de cloreto de sódio em substituição à água deionizada empregada na hidrólise.

**Tabela 5.2 – Formulações e condições reacionais investigadas neste trabalho**

Rota	pH	Identificação da síntese	Composição	[H <sub>2</sub> O] (mol)	[Zr] (mol)	[Ácido] (mol)	T (°C)	Tempo de reação*(h)	Tempo de tratamento térmico (h)
1	5	VS1	NPZ+ PrOH + H <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub> COOH	0,71	$1,2 \times 10^{-2}$	$8,8 \times 10^{-2}$	70	7:35	12
1	5	VS8	NPZ+ PrOH + CH <sub>3</sub> COOH	0,71	$1,2 \times 10^{-2}$	$8,8 \times 10^{-2}$	70	28	4 8 12
1	5	VS21	NPZ+ PrOH + H <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub> COOH (s/refluxo)	0,71	$1,2 \times 10^{-2}$	$8,8 \times 10^{-2}$	70	28	12
1	3	VS2	NPZ+ PrOH + +H <sub>2</sub> O + ↑[CH <sub>3</sub> COOH]	0,71	$1,2 \times 10^{-2}$	0.18	70	25:25	12
2	6	VS20	NPZ+ PrOH + H <sub>2</sub> O ↓[PrOH]	0,35	$6,1 \times 10^{-3}$	-	21	25min AM; 5US T <sub>sol</sub> =22°CUS	12
2	3	VS4	NPZ+ PrOH + H <sub>2</sub> O +HNO <sub>3</sub>	0,71	$1,2 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$	70	11(70°C) 8 (AM)	12
2	3	VS7	NPZ+ PrOH + H <sub>2</sub> O +HNO <sub>3</sub>	0,17	$2,4 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-4}$	25	17:30	12
2	3	VS11	NPZ+ PrOH + HNO <sub>3</sub> - ↓[Zr]	0,35	$2,4 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-4}$	25	24	12
2	2	VS3	NPZ+ PrOH + H <sub>2</sub> O ↑[HNO <sub>3</sub> ]	0,71	$1,2 \times 10^{-2}$	$9 \times 10^{-2}$	70	12:50(70°C) 48 (AM)	12
2	2	VS6	NPZ+ PrOH + H <sub>2</sub> O +HNO <sub>3</sub>	0,17	$2,4 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-4}$	25	75	12
2	2	VS19	NPZ+ PrOH + H <sub>2</sub> O HNO <sub>3</sub> ↓[PrOH]	0,35	$6,1 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-4}$	21	25min AM; 5US T <sub>sol</sub> =22°CUS	12
3	9	B1	NPZ+ EtOH + H <sub>2</sub> O +NH <sub>4</sub> OH	0,17	$7,65 \times 10^{-3}$	$10^{-5}$ [OH]	25		12
4	6	VS10	NPZ+ PrOH + H <sub>2</sub> O (s/ácido ou base)	0,35	$1,7 \times 10^{-3}$		25	17:30	12

\* Tempo de reação: medido desde a mistura dos reagentes até o término da reação. AM=agitação magnética; US=ultra-som

### 5.2.1.2 Rota 2 – NPZ em meio nítrico

Foram adicionados 5,35 g de NPZ ( $1,21 \times 10^{-2}$  mol de Zr) a diferentes concentrações (1,03, 0,103 e 0,206 mol) de *n*-propanol em um balão e fundo chato com agitação constante (~860 rpm), pH da solução de 5 (concentração de *n*-propanol 1,03 mol) e 6 (0,103 e 0,206 mol de Zr), então, foi acrescentado, lentamente, ácido nítrico ( $8,73 \times 10^{-2}$  mol para concentração 1,03 mol e  $5,82 \times 10^{-4}$  mol

para 0,103 e 0,206 mol de Zr) até pH=2. A seqüência do processo teve duas variantes: i) o sistema foi aquecido a 42°C por 30 min e após, adicionados, lentamente, 0,71 mol de água deionizada com refluxo por 12 h. O líquido leitoso obtido foi colocado em placa de Petry para evaporação do solvente (em capela) e, depois, o gel branco foi seco em estufa a 100°C por 16 h; ii) o sistema foi mantido à temperatura ambiente (25°C), agitado por 25h e seco em câmara com lâmpada infravermelho por 72h. Foi estudada a influência da concentração neste sistema. Para tanto, 0,103 mol de *n*-propanol foi misturado aos demais reagentes, nas mesmas concentrações e condições indicadas acima.

#### 5.2.1.3 Rota 3 – NPZ em meio básico

Foram adicionados, em um béquer, sob agitação constante (~860 rpm), 0,206 mol de etanol e 0,17 mol de água deionizada (pH da solução= 6). Em seguida, foi acrescentado  $8,75 \times 10^{-2}$  mol de amônia à solução (pH= 9). Após, foi adicionado 1,07 g de NPZ ( $2,43 \times 10^{-3}$  mol de Zr). A mistura foi submetida à agitação por 6 h, à temperatura ambiente (25°C). A secagem dos géis obtidos foi feita em câmara com lâmpada de infravermelho, por 72 h.

#### 5.2.1.4 Rota 4 – NPZ sem adição de ácidos ou bases (neutro)

Foram adicionados, em um béquer, sob agitação constante (~860 rpm), 0,206 mol de *n*-propanol e 0,17 mol de água deionizada (pH da solução= 6). Após foram adicionados 1,07 g de NPZ ( $2,43 \times 10^{-3}$  mol de Zr). A mistura foi submetida à agitação por 17 h, à temperatura ambiente (25°C). A secagem dos géis obtidos foi realizada em câmara com lâmpada de infravermelho, por 72 h.

### 5.2.2 Métodos de Caracterização dos Pós Obtidos

#### 5.2.2.1 Difração de Raios X

Para a determinação das fases mineralógicas e do tamanho de cristalito por difração de raios X (DRX), utilizou-se um difratômetro de raios X Philips (modelo X'Pert MPD) equipado com monocromador de grafite e ânodo rotativo operado a 40 kV e 40 mV. Os dados foram coletados via radiação Cu-K $\alpha$  a um passo de 0,01° e

tempo por passo de 2s, a fim de determinar as fases presentes nas amostras. Após, utilizou-se um passo de 0,01° e tempo por passo de 4s nas amostras cristalinas para posterior análise dos picos.

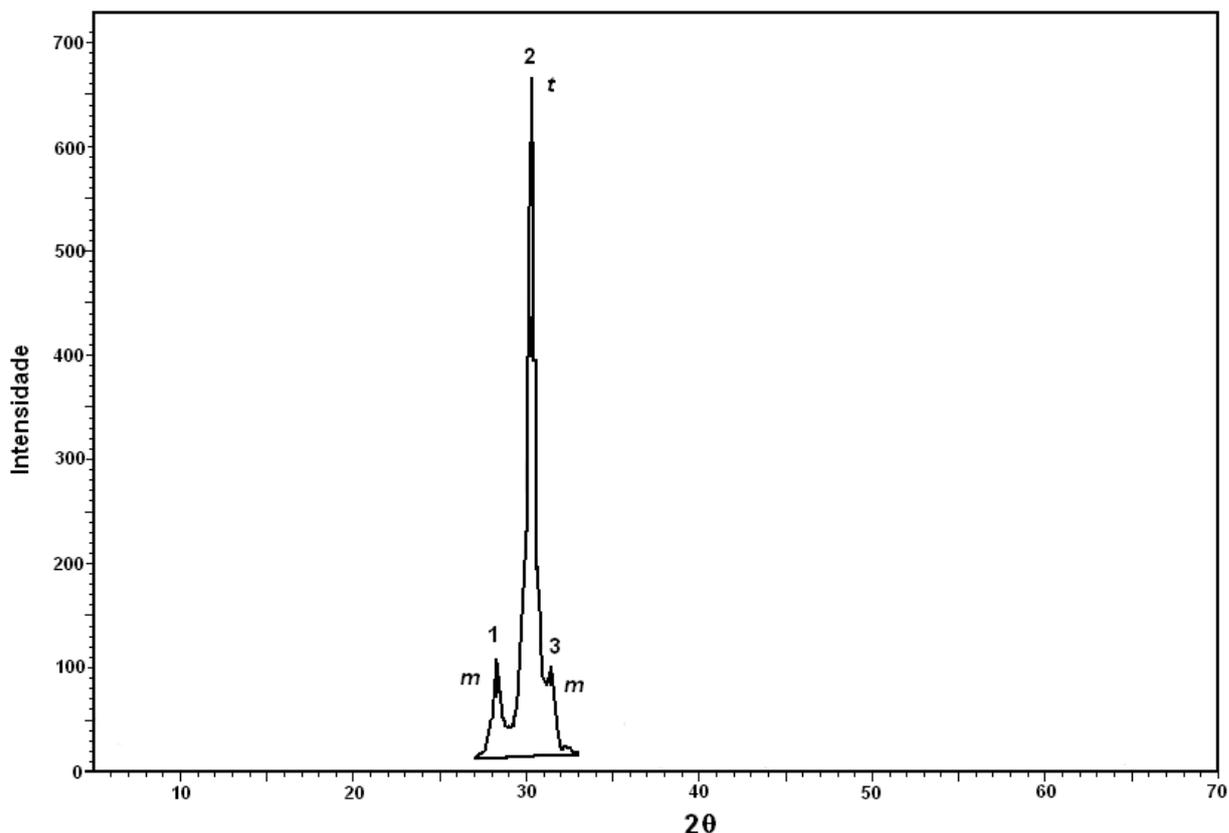
Os tamanhos de cristalito foram obtidos via análise de alargamento dos picos, através do gráfico de *Williamson-Hall*, assumindo o perfil Cauchy-Cauchy para as contribuições de tamanho e deformações de cristais, respectivamente. Vários picos foram medidos para cada amostra, a fim de permitir a separação dos efeitos causados pela deformação de rede e pelo tamanho de cristalito. A varredura lenta foi realizada em três picos de cada amostra cristalina como indicado na Figura 5.2.

A Tabela 5.3 apresenta os picos de difração de raios X da Figura 5.2, característicos para as fases cristalinas da zircônia, com seus respectivos ângulos de ocorrência, utilizados na análise de *Williamson-Hall* para a determinação do tamanho de cristalito.

**Tabela 5.3 – Picos de difração de raios X utilizados para a determinação do tamanho de cristalito na ZrO<sub>2</sub> e fases cristalinas**

Pico	Ângulo (2θ)	Fase cristalina
1	28.205	monoclínica
2	30.266	tetragonal
3	31.542	monoclínica

A largura integral dos picos, denominada  $\beta$ , foi determinada pelo programa *WinFit* (versão 1.2.1). Essa largura integral é composta pelas componentes  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ . O programa elimina a contribuição devido ao  $\alpha_2$  no momento do *fitting*, utilizando a posição e o formato da componente  $\alpha_1$ , para realizar os cálculos da posição e intensidade do  $\alpha_2$ . Para cada amostra, os picos analisados foram graficados como  $(\beta \cos \theta)$  versus  $\sin \theta$ . Quando representados dessa forma, todos os pontos localizam-se ao longo de uma reta, sendo que a inclinação dessa reta fornece informações sobre a distorção de rede. A intersecção dessa reta com o eixo  $(\beta \cos \theta)$  fornece a medida do tamanho de cristalito.<sup>153</sup>



**Figura 5.2. Difratoograma da amostra de  $ZrO_2$  obtida a partir da rota 1 tratada termicamente a  $800^\circ C$  ( $2\theta$  de 27 a 33).**

#### 5.2.2.2 *Análises Térmicas*

As análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ADT) dos pós foram realizadas com um analisador térmico Harrop, modelo STA 736, a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ K min}^{-1}$  ao ar, com uma vazão de  $10\text{ L min}^{-1}$ .

#### 5.2.2.3 *Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier*

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi empregada para avaliar a presença de grupamentos funcionais nas amostras, tais como, hidroxilas residuais das etapas de tratamento térmico e ligações entre o oxigênio e o zircônio. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr, prensadas. A análise por infravermelho foi realizada na região de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , em equipamento Impact 400 da Nicolet.

#### 5.2.2.4 *Espectroscopia Raman*

O equipamento usado foi um espectrômetro Raman dispersivo, modelo NRS-3100 (Jasco) dotado de um microscópio confocal e um detector CCD refrigerado com ar (-65°C). Foram realizadas medidas das transições Raman no intervalo de 50 a 8000  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ , com graus de liberdade nas três direções espaciais. Foram usadas as objetivas 5X, 20X e 100X.

#### 5.2.2.5 *Granulometria por Dispersão de Laser*

A distribuição de tamanho dos aglomerados e das partículas do pó sinterizado foi determinada por meio de um granulômetro por dispersão de laser Cilas, modelo 1180. A faixa de detecção desse equipamento encontra-se entre 0,04 a 2500  $\mu\text{m}$ .

#### 5.2.2.6 *Espalhamento Dinâmico de Luz e Potencial Zeta*

As medidas de tamanho de partícula, polidispersão e potencial zeta foram realizadas por espalhamento de luz dinâmico a 20°C em um Zetasizer Nano ZS, modelo ZEN3500, cuja faixa de detecção é de 0,6 nm a 6  $\mu\text{m}$  para medida de tamanho de partícula. Para a avaliação do potencial zeta, o equipamento foi ajustado para a operar na faixa de detecção de 5 nm a 10  $\mu\text{m}$ . A medida de tamanho de partícula foi realizada em ângulo de 173° e o comprimento de onda do *laser* de 532 nm (*laser* verde). Para determinação do tamanho de partícula foram usados 20  $\mu\text{L}$  de amostra diluídos em 1 mL de *n*-propanol e para o potencial zeta foram diluídos 20  $\mu\text{L}$  de amostra em 1 mL de solução aquosa de NaCl  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 5.2.2.7 *Microscopia Eletrônica*

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizado para avaliar os aspectos morfológicos das amostras, que foram previamente moídas com pistilo e almofariz e então fixadas com uma cola adesiva em um porta-amostra. Posteriormente, foram realizados revestimentos das amostras com ouro (*sputtering*). Micrografias de MEV foram realizadas em um microscópio Jeol (modelo JSM - 5800).

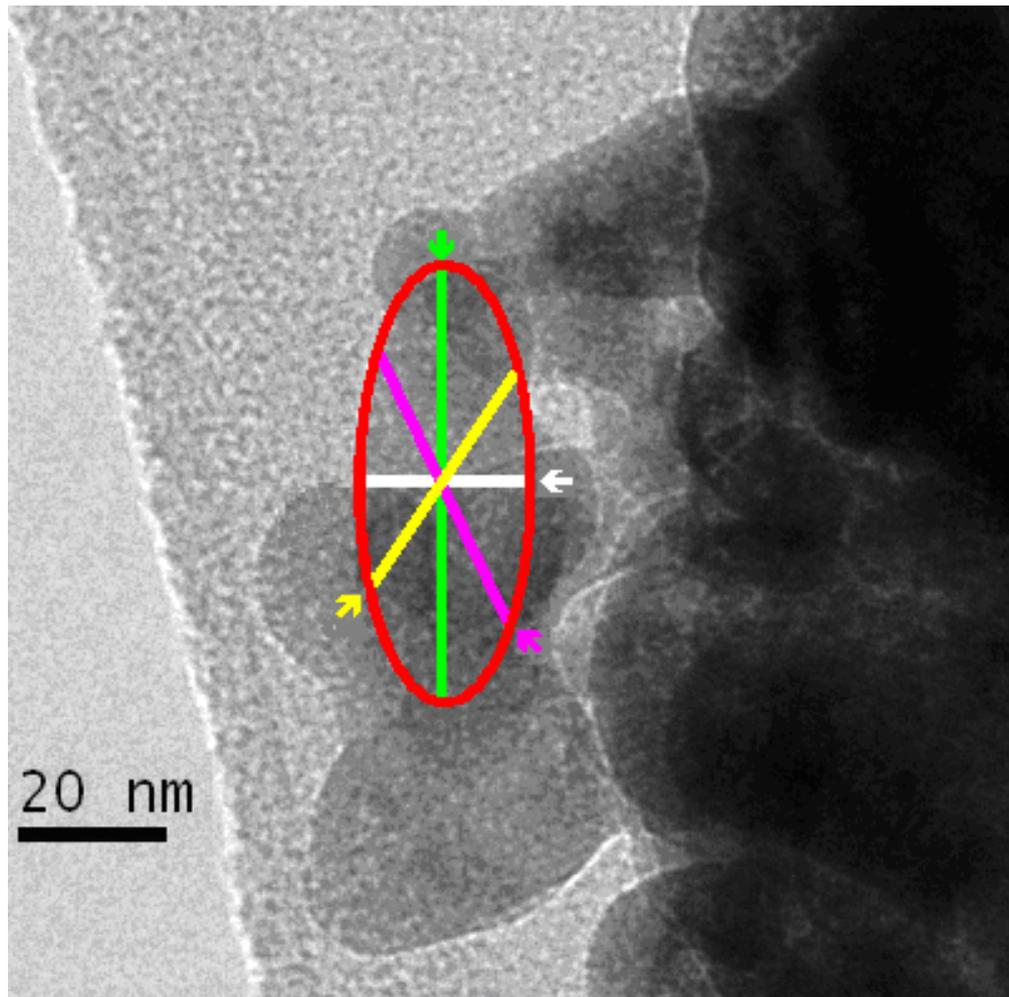
O microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi empregado para o estudo da morfologia, do tamanho de partícula e de cristalito. As amostras foram previamente moídas com pistilo e almofariz, diluídas em solução com álcool isopropílico, sob ultra-som e então depositadas em uma grade de cobre/grafite. O equipamento utilizado foi um Jeol (modelo JEM - 2010).

A avaliação do tamanho de partículas por imagem utilizou o *software Image Tool*, versão 3.0, a partir das micrografias obtidas por MET. Foram efetuadas quatro medições, com intuito de se obter um valor médio de tamanho, conforme mostram as regiões coloridas na Figura 5.3.

A partir das imagens obtidas por MET e do tratamento de dados pelo *software Image Tool*, foi estimada a distribuição de tamanho de partícula.

#### 5.2.2.8 Medidas de isotermas de adsorção e dessorção (BET)

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram determinadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, em um aparato volumétrico desenvolvido no Laboratório de Sólidos e Superfícies – LSS (IQ/UFRGS), acoplado a um sistema de alto vácuo (Edward turbomolecular). As amostras foram previamente desgaseificadas à temperatura de 110°C em vácuo, durante 1,5 h. As medidas de pressão foram feitas usando um manômetro capilar de mercúrio. A área superficial das amostras foi determinada usando o método Brunauer, Emmet e Teller (BET),<sup>157</sup> e a distribuição do tamanho de poros foi obtida usando o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH).<sup>162</sup>



**Figura 5.3. Micrografia (MET) de pós de ZrO<sub>2</sub> obtidos a 500°C (rota 3) mostrando as regiões coloridas, usadas para estimar a faixa de tamanho de partícula.**

Também foi empregado o equipamento Autosorb Quantachrome (modelo Nova 1200). Esse instrumento calcula a área da superfície total da amostra através do nitrogênio adsorvido ( $m^2$ ), a partir do volume de gás adsorvido ( $V$ ) em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ). A área superficial é então medida e dividida pelo peso total da amostra testada (g), a fim de se obter a área superficial específica ( $m^2 g^{-1}$ ).<sup>157</sup> O volume total dos poros ( $V_p$ ) foi calculado através do volume de gás adsorvido para uma pressão relativa próxima da saturação ( $P/P_0 \approx 1$ ), considerando o modelo de BET a partir de isotermas de adsorção.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização das partículas de $ZrO_2$ em solução

As Figuras 6.1 a 6.5 mostram como o tamanho de partícula varia em função do tempo de acordo com o sistema reacional estudado.

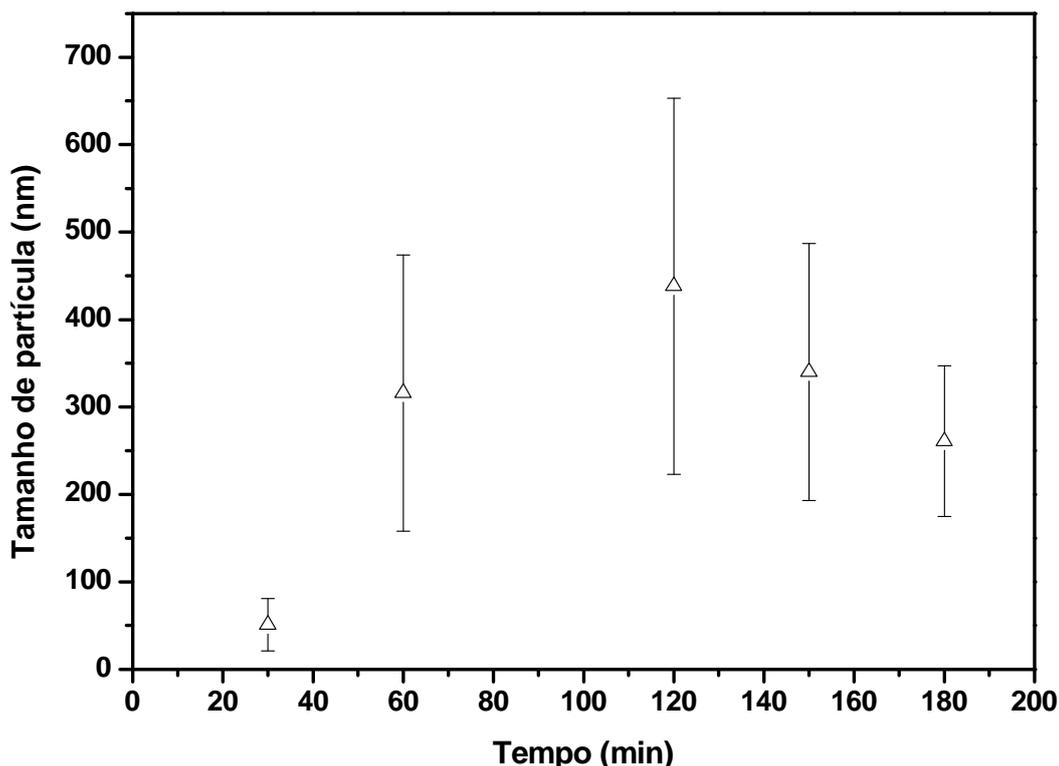


Figura 6.1. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de reação para o sistema com ácido acético a temperatura ambiente (27°C).

As partículas tendem a aumentar de tamanho até 2 horas após o início da reação (Figura 6.1) e logo passam a sofrer redução de tamanho. Com seu tamanho máximo, o desvio em relação à média é maior, o que pode significar certa instabilidade do sistema, que levaria o mesmo à redução de tamanho observada a seguir.

Na síntese em meio acético sob refluxo, gráfico da Figura 6.2, há um aumento do tamanho de partícula a partir de 120 minutos. Já em meio nítrico, gráfico da Figura 6.3, ocorre uma diminuição do tamanho de partícula, que estabiliza a partir de 60 minutos. Pelos gráficos (Figura 6.4 e Figura 6.5), constata-se que o tamanho de

partícula permaneceu praticamente constante, se considerada a dispersão das medidas obtidas.

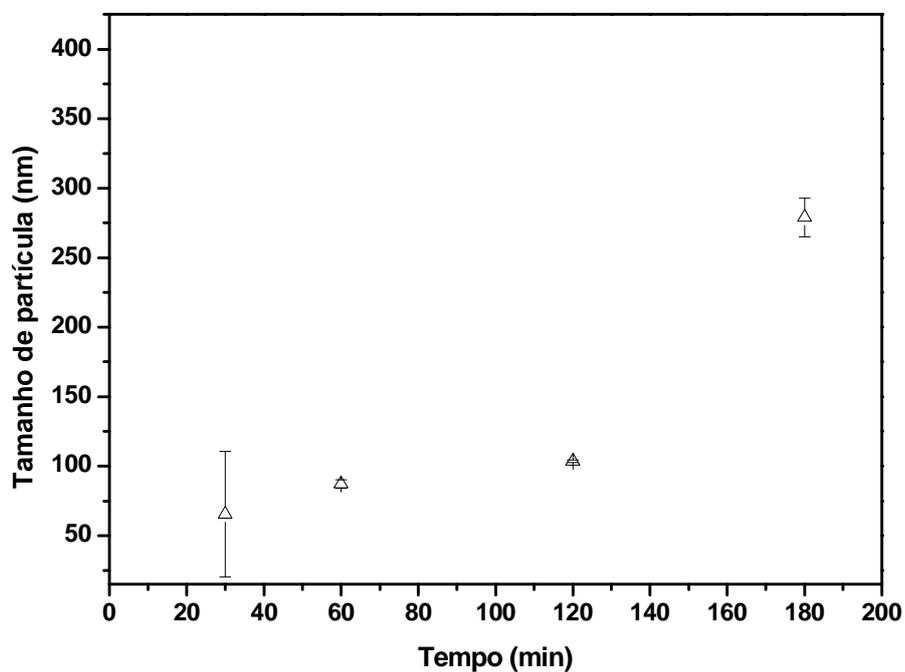


Figura 6.2. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de reação para o sistema com ácido acético sob refluxo a 70°C.

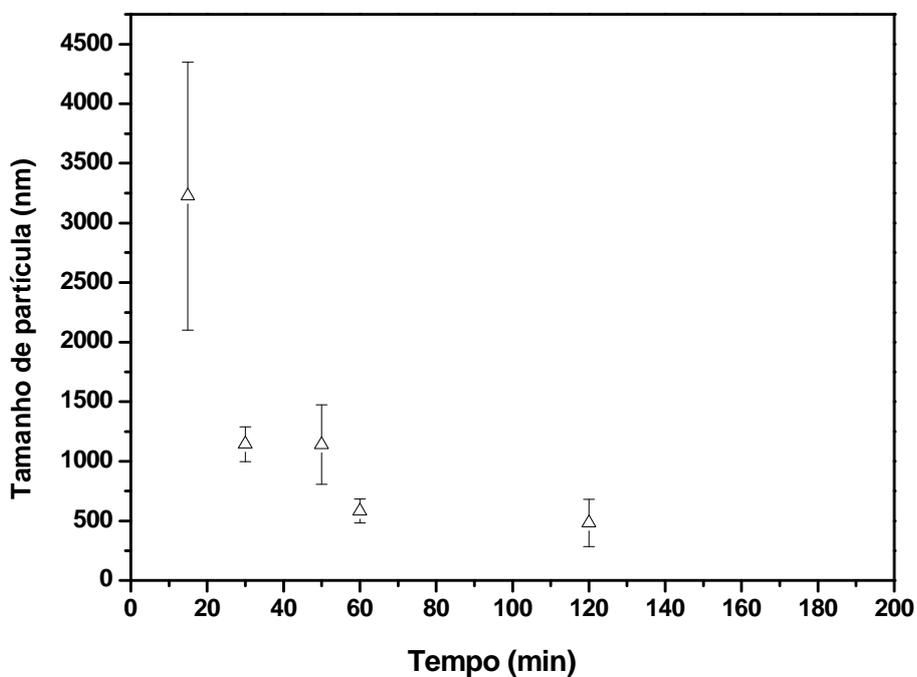


Figura 6.3. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de reação para o sistema com ácido nítrico a temperatura ambiente (27°C).

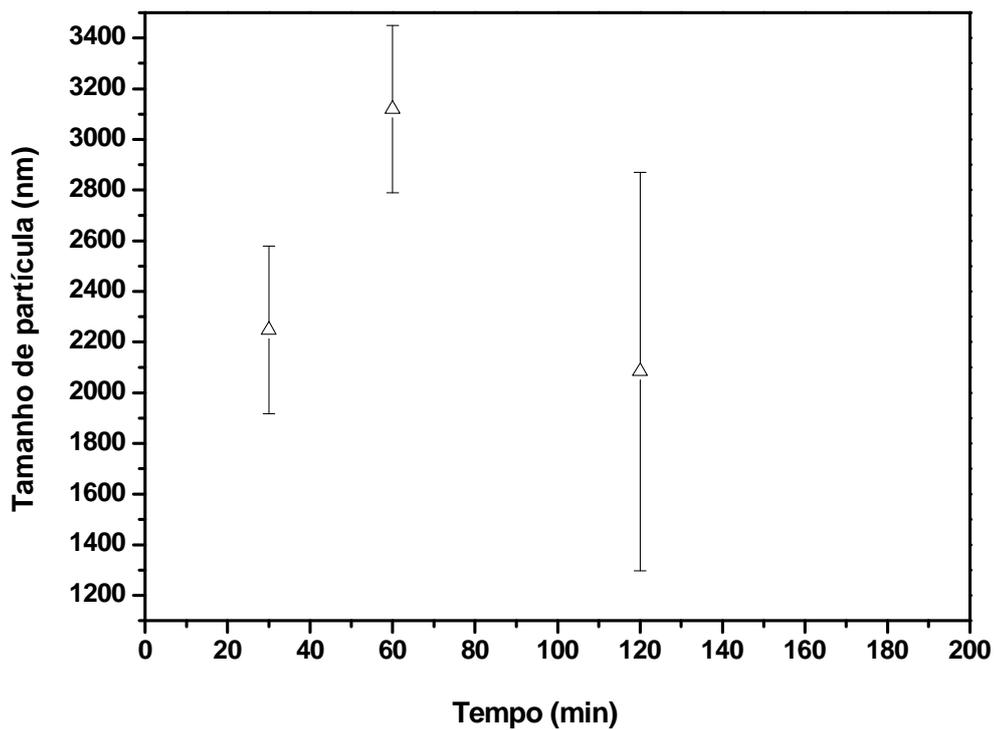


Figura 6.4. Variação do tamanho de partícula em função do tempo de reação para o sistema em meio neutro a temperatura ambiente (27°C).

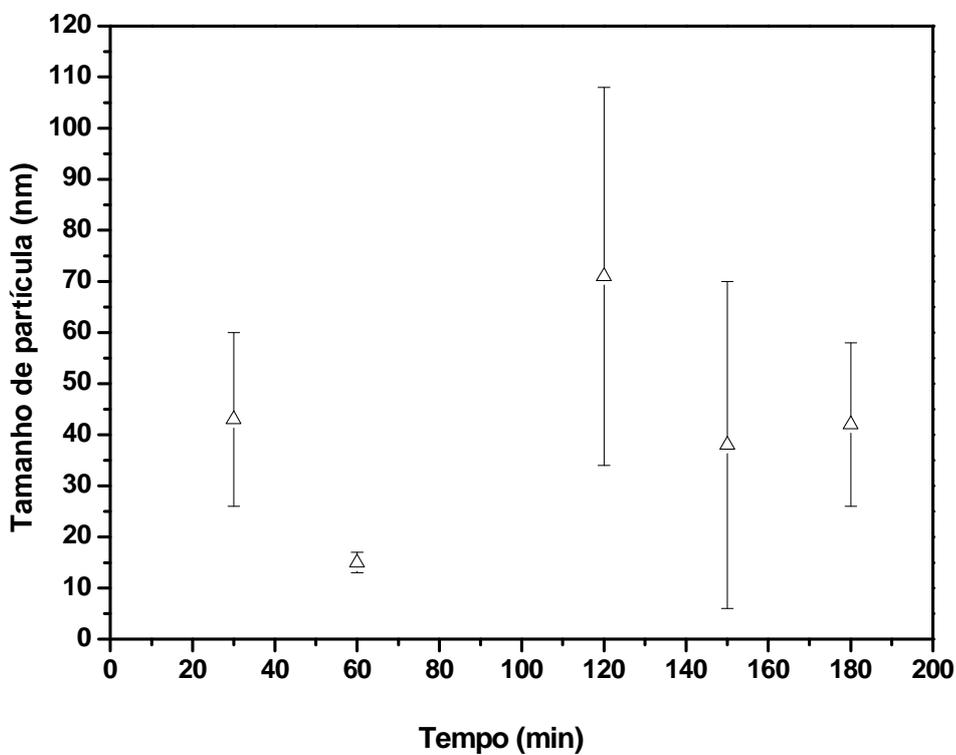


Figura 6.5. Relação variação do tamanho de partícula em função do tempo de reação para o sistema com NaCl em meio acético a temperatura ambiente (27°C).

Como pode ser observado não se verifica uma tendência em relação ao aumento do tamanho de partícula em relação ao tempo de reação. Trata-se de um equilíbrio dinâmico, onde à medida que ocorre a formação da partícula primária na seqüência tem-se a formação da partícula secundária e, conseqüentemente, à aglomeração.

Entretanto foi possível identificar a tendência de que quando o meio reacional foi acidificado com ácido acético, os tamanhos de partículas foram os menores em relação aos demais sistemas avaliados, principalmente nas temperaturas mais elevadas, isso pode ser imputado ao fato do zircônio poder formar um composto de coordenação com o íon acetato, conforme mostrado na Figura 6.6.

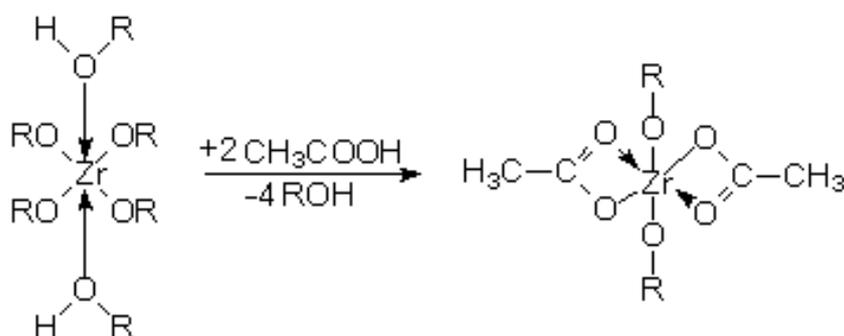


Figura 6.6. Reação de hidrólise de alcóxido de zircônio na presença de ácido acético.<sup>163</sup>

Segundo Bitea *et al*<sup>164</sup> a estabilidade depende do pH e da força iônica. A alta força iônica diminui a estabilidade e a alta salinidade forma agregados de pH 5 a pH alcalinos. Esses comportamentos foram observados quando avaliado o tamanho de população em cada síntese.

Quando a água para hidrólise foi substituída por uma solução de NaCl 0,071 mol L<sup>-1</sup>, na síntese usando ácido acético (pH = 4), foi observado o tamanho de partícula nanométrico em toda a extensão de tempo avaliada (Figura 6.5). Como o NaCl é um eletrólito forte, consegue estabilizar a dupla camada que se forma em torno das partículas, evitando dessa maneira a aglomeração, funcionando então como um agente dispersante. Além disso, quando se utiliza sais, os íons se distribuem ao longo das superfícies, causando um efeito do tipo “colar de pérolas”, pois os íons adsorvem-se na superfície onde houver afinidade de cargas. Isso pode levar, por exemplo, a uma maior afinidade das partículas com o solvente, o que significa maior estabilidade, e explicaria porque as partículas manterem-se estáveis quando comparadas com a condição na ausência de sal (Figura 6.1).

O efeito da temperatura no tamanho das partículas pode estar associado a mudanças da polarizada (leves mudanças) levando à agregação. Esse é um problema da

físico-química da superfície das partículas. Com o aumento da temperatura, o potencial zeta (Figura 6.10) pode variar e afetar a estabilidade das partículas em solução.

Na Figura 6.8 e Figura 6.9 se observa a predominância de uma população (tamanho médio de partículas  $\leq 100$  nm) e que outras populações de maior tamanho acompanham as mais importantes. Essas populações menores podem ser artefatos, ou seja, podem estar mudando constantemente, devido à característica do sistema ser dinâmico. Se comparadas com a Figura 6.7, constata-se nesta a presença de duas populações que concorrem, visto que apresentam praticamente à mesma distribuição das populações presentes.

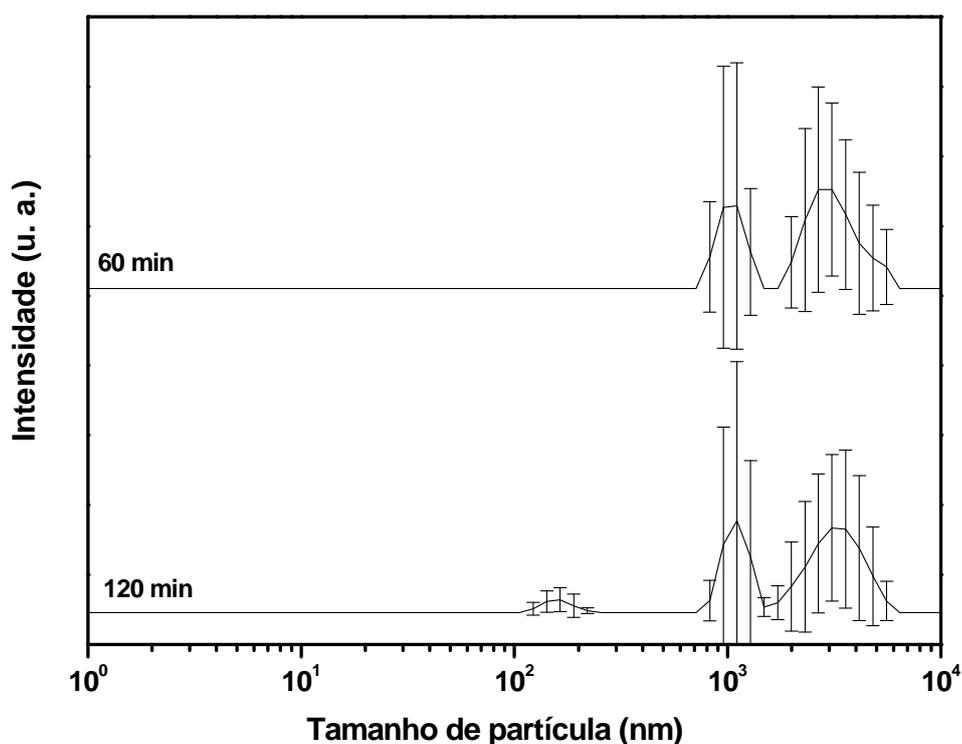


Figura 6.7. Distribuição de tamanho de partícula em função da % população e do tempo para síntese em meio neutro (na ausência de ácido ou base) a 27°C.

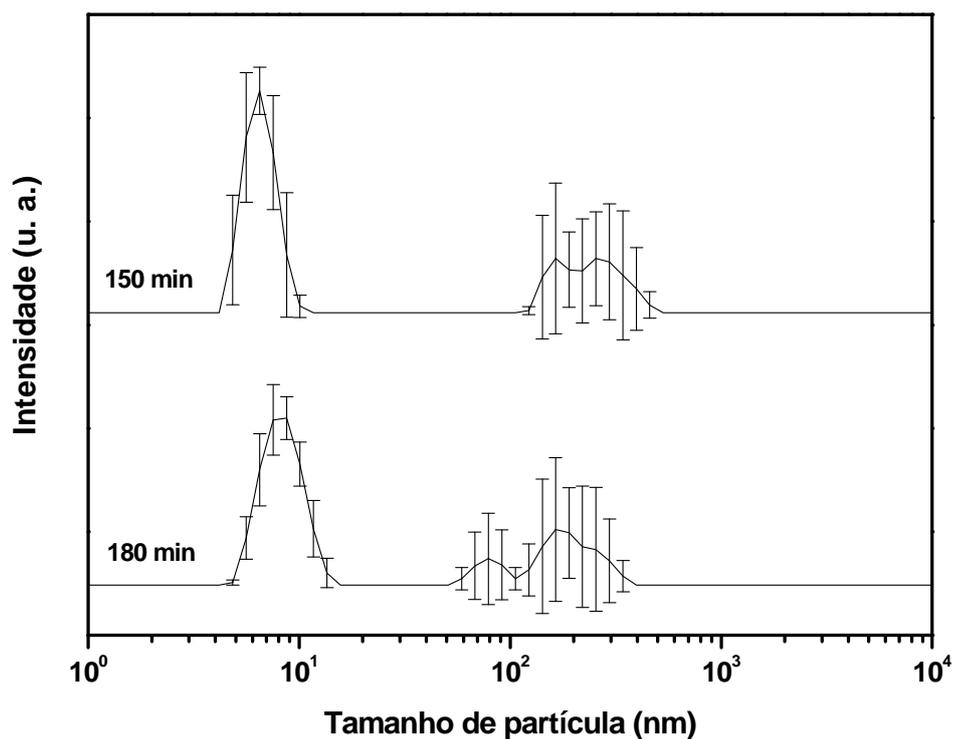


Figura 6.8. Distribuição de tamanho de partícula em função da %população e do tempo para síntese com  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a  $27^\circ\text{C}$ .

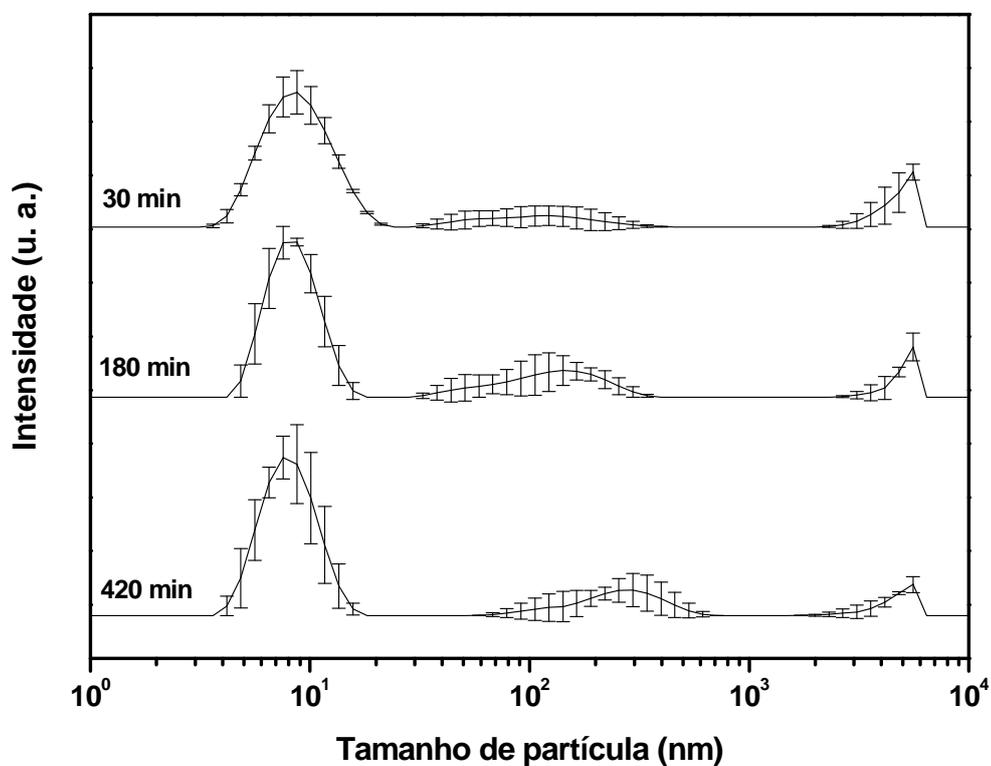
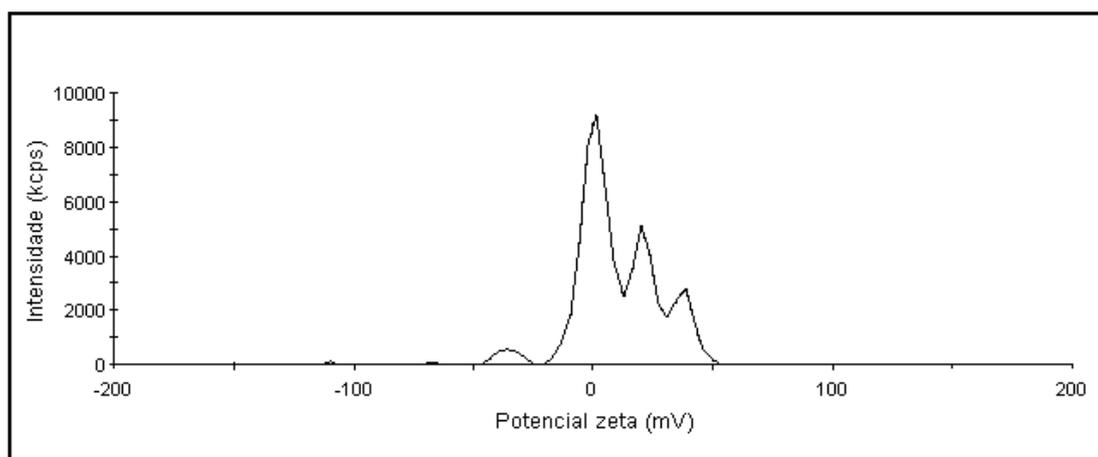


Figura 6.9. Distribuição de tamanho de partícula em função da % população e do tempo para síntese com  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCl}$  a  $27^\circ\text{C}$ .

Para todas as rotas investigadas, foram observadas no mínimo duas populações diferentes de tamanho de partículas, indicando que a distribuição do tamanho de partícula não é monomodal (comportamento típico para o processo sol-gel).<sup>165</sup>

O comportamento polidisperso, isto é, com mais de uma população de tamanho de partícula diferente, também foi verificado para os resultados de potencial zeta (Figura 6.10).



**Figura 6.10. Potencial zeta para síntese com ácido acético/NaCl para 180 min de reação.**

As partículas apresentaram tamanho nanométrico no momento da síntese (rota 1), mas pelo fato das partículas não apresentarem características de cristalinidade, foi possível verificar a presença de zircônia nanocristalina somente a partir de 400°C. Abaixo desta temperatura, as partículas apresentaram-se amorfas.

Hu *et al*<sup>166</sup> investigaram a formação de partículas de zircônia monoclinica nanométrica obtidas por hidrólise forçada a 100°C  $\pm$ 1). Os parâmetros processuais foram controlados e evidências experimentais mostraram que, provavelmente o mecanismo predominante para o crescimento da partícula ocorreu por agregação. A velocidade de agregação das partículas é o principal fator no controle da morfologia (forma cúbica x esférica) e da microestrutura (fase amorfa x cristalina) da partícula final.

## 6.2 Análise Térmica dos Pós Sintetizados

As Figuras 6.11, 6.12, 6.13 e 6.14 apresentam os resultados das análises termogravimétricas e termodiferenciais dos pós de  $ZrO_2$  após secagem, sintetizados a partir das soluções, respectivamente, em  $pH < 7$ ,  $pH$  neutro e  $pH > 7$ , usando etanol como solvente. As curvas obtidas são muito semelhantes: grande perda de massa entre aproximadamente  $40^\circ C$  e  $200^\circ C$ , que se deve, provavelmente, à desidratação, acompanhada por um pico endotérmico devido à energia consumida para liberação de voláteis. Em torno de  $450^\circ C$ , pode-se observar um pico exotérmico seguido de uma perda de massa, característica da condensação, já que durante a desidratação a zircônia hidratada é progressivamente decomposta em zircônia amorfa segundo Guo e Chen.<sup>125</sup> A seguir, verifica-se um novo pico exotérmico sem perda de massa, que pode ser atribuído a transformações alotrópicas, nesse caso, à transformação da fase tetragonal ( $t$ ) para monoclinica ( $m$ ). A queda na curva da análise térmica diferencial (ATD) deve-se à sinterização incipiente das partículas, levando à variação na condutividade térmica.

Dislich<sup>40</sup> observou picos exotérmicos para amostra de  $ZrO_2$  a  $300$  e  $350^\circ C$ , correspondente à eliminação de água ligada quimicamente e à queima de grupos orgânicos, respectivamente. O pico a  $480^\circ C$  está associado à nucleação de material amorfo na formação de zircônia tetragonal. Verificou que, a altas temperaturas, ocorre a presença de um pico exotérmico largo, correspondente à transformação de  $ZrO_2 \cdot t$  em  $m$ . A  $1100^\circ C$ , aproximadamente, constatou-se um pico endotérmico, indicativo da transição de fase  $m \rightarrow t$ .

A Figura 6.14 apresenta as curvas ATD e ATG da formulação, usando ácido nítrico e  $n$ -propanol como solvente. Pode ser observado que essa formulação apresenta um comportamento térmico semelhante (ATD) quando comparada com a mesma formulação em etanol (Figura 6.11). É possível observar perda de massa a  $250^\circ C$ , provavelmente devido à desidratação. Em torno de  $450^\circ C$ , constata-se um pico exotérmico, associado à perda de massa, característica da condensação. A seguir, pode-se observar um novo pico exotérmico sem perda de massa que pode ser atribuído à formação de fase monoclinica.

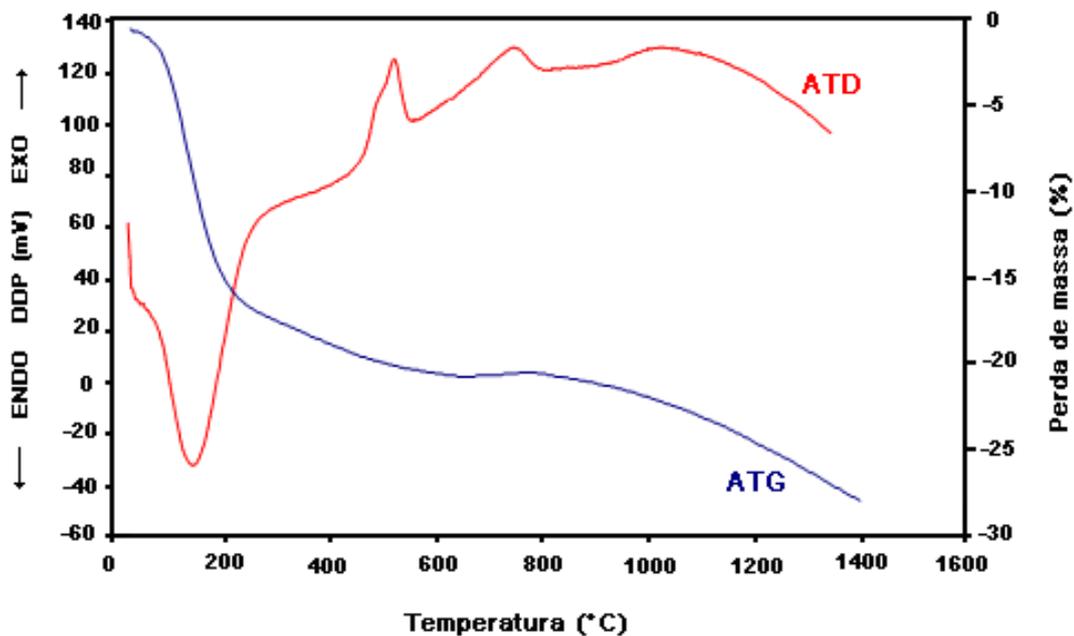


Figura 6.11. Análise térmica da amostra de  $ZrO_2$  sintetizada em  $pH < 7$  ( $HNO_3$ ) em EtOH, rota 2.

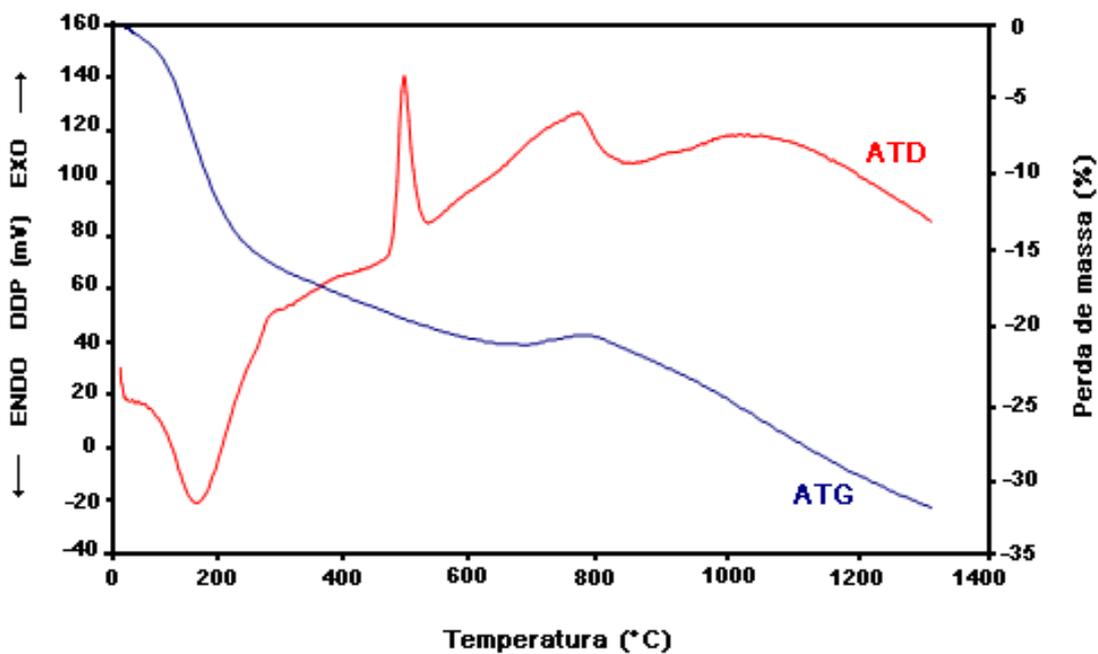


Figura 6.12. Análise térmica da amostra sintetizada de  $ZrO_2$  em pH neutro em EtOH, rota 4.

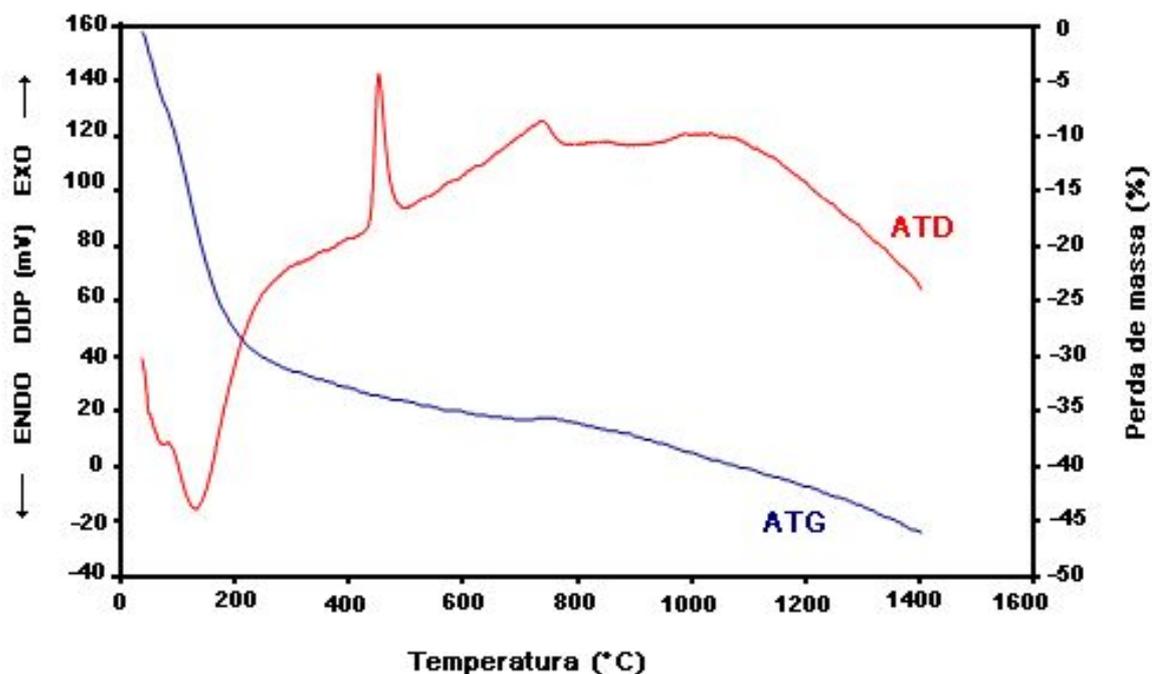


Figura 6.13. Análise térmica da amostra de  $ZrO_2$  sintetizada em  $pH > 7$  em EtOH, rota 2.

A estabilidade de fase ocorre quando a transformação da fase de alta temperatura à fase de baixa temperatura foi suprimida durante o resfriamento.<sup>88</sup> Segundo a termodinâmica: i) a fase de alta temperatura deve se formar primeiro, condição essa necessária; ii) nessa fase o tamanho de grão deve ser menor que o tamanho crítico da partícula durante o resfriamento (condição suficiente). Portanto, a fase estável pode manifestar-se a baixas temperaturas quando o tamanho de grão é menor que certo tamanho crítico. Para a  $ZrO_2-t$ , obtida sob diferentes condições à temperatura ambiente, os tamanhos críticos encontrados foram de 8 a 100 nm.<sup>89,91</sup> O tamanho crítico significa que não há uma mistura da fase original e da fase nova em uma única partícula na mesma escala de tamanho. Nas partículas de zircônia, a mistura de fases tetragonal e monoclinica ocorre na faixa de tamanho entre 14 e 31nm, tamanhos observados quando foram realizadas as formulações com ácido acético.

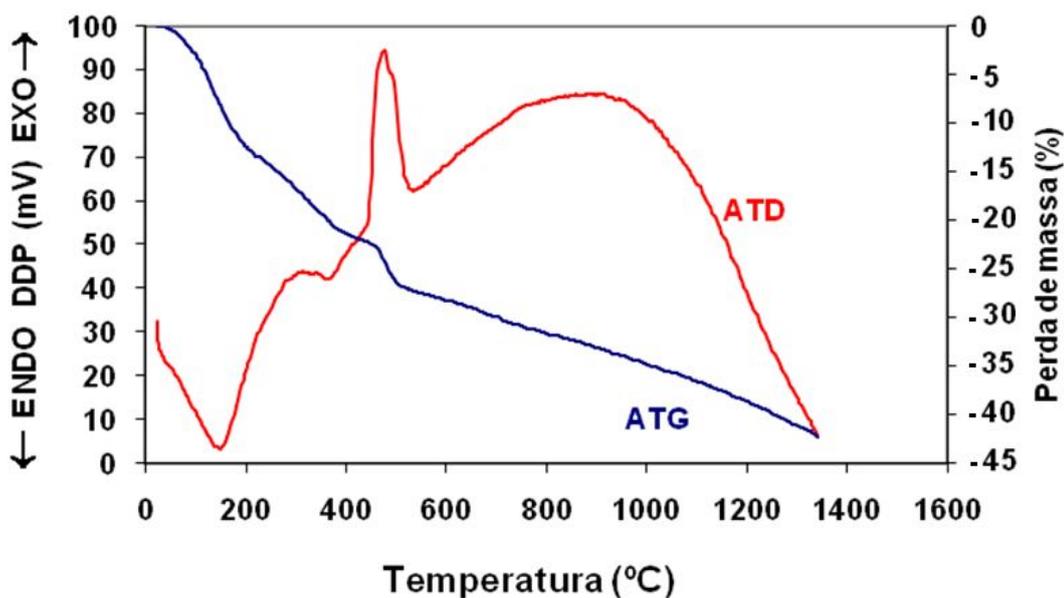


Figura 6.14. Análise térmica de  $ZrO_2$  sintetizada em  $pH < 7$  em n-propanol, rota 2.

Após tratamento térmico, foram realizadas as análises de difração de raios X (DRX) com o intuito de verificar a cristalinidade dos pós. Abaixo de  $400^\circ C$ , os pós permaneceram amorfos. A fase cristalina presente em maior proporção nas temperaturas avaliadas, após tratamento térmico, foi à fase monoclinica. Segundo Stevens,<sup>8</sup> a fase monoclinica é estável da temperatura ambiente até  $1170^\circ C$ . A zircônia tetragonal é estável entre  $1170^\circ C$  e  $2370^\circ C$  e a fase cúbica é estável de  $2370^\circ C$  até o ponto de fusão  $2680^\circ C (\pm 15^\circ C)$ , o que está coerente com os resultados apresentados na Figura 6.15, da síntese de zircônia por sol-gel na presença de ácido nítrico à temperatura ambiente (rota 2).

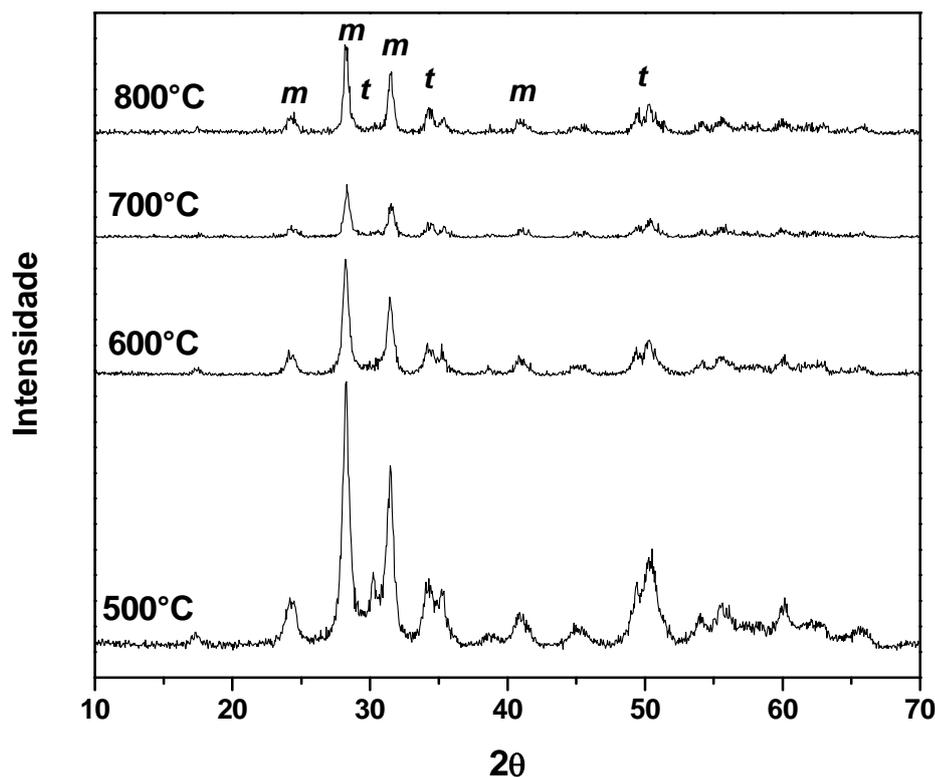


Figura 6.15. Difratogramas de raios X de  $ZrO_2$  sintetizada conforme rota 2, tratada termicamente a diferentes temperaturas ( $t$  = tetragonal e  $m$  = monoclinica).

### 6.3 Fases Presentes após Tratamento Térmico dos Pós Sintetizados

A Figura 6.16 apresenta difratogramas do pó de zircônia sintetizado pela rota 1, utilizando ácido acético, após tratamento térmico a 400°C, 500°C, 600°C, 700°C e 800°C. Quando tratada termicamente a 400°C, a zircônia sintetizada apresenta apenas um forte alargamento nos picos de difração, o que seria um indicativo de cristalitos nanométricos.<sup>167</sup> Após tratamento térmico a 500°C e 600°C, detecta-se a fase tetragonal ( $t$ ). Após 700°C e 800°C, verifica-se o surgimento da fase monoclinica ( $m$ ), coexistindo com a fase tetragonal ( $t$ ).

A estabilização da fase tetragonal para a  $ZrO_2$  à temperatura ambiente pode ser atribuída à presença de vários ânions, tais como, hidróxido<sup>114,115</sup> cloreto<sup>116,117</sup> acetato<sup>115,118,119</sup>, carbonato<sup>120</sup>, sulfato<sup>118</sup> e fosfato.<sup>117</sup>

Segundo Sukla e Seal<sup>122</sup>, os ânions aumentam a estabilidade da fase tetragonal à temperatura ambiente prendendo posições intersticiais da rede cristalina, evitando a entrada de íons oxigênio na estrutura da zircônia. Sob o ponto de vista termodinâmico, sugere-se que os vários ânions, quando distribuídos na

superfície da partícula, melhoram a estabilidade da fase tetragonal à temperatura ambiente devido ao aumento da diferença interfacial entre as fases envolvidas. Por outro lado, quando estes ânions estão presentes dentro do arranjo tetragonal da zircônia, a estabilidade da fase tetragonal à temperatura ambiente pode ser atribuída à redução do calor na transição de fase do cristal e/ou da geração de tensões hidrostáticas dentro do arranjo tetragonal.

Guo e Chen<sup>125</sup> justificaram a existência de cristalito monoclinico pequeno devido à baixa energia livre superficial das nanopartículas derivadas da zircônia hidratada precipitada em condições ácidas, causando a transformação da estrutura tetragonal metaestável para monoclinica em uma temperatura tão baixa. O estado da partícula superficial poderia ser um fator significativo, então, na estabilização das estruturas tetragonal e/ou monoclinica. Segundo os autores, a nucleação inicial da zircônia monoclinica é favorecida pela associação de espécies tetraméricas solúveis em condições ácidas, pois a nucleação para fase tetragonal pode ser menos eficiente a baixo pH. Esse fato explica a ocorrência da fase monoclinica quando usado ácido nítrico, cujo pH da solução é 2.

Segundo Bokhimi,<sup>168</sup> quando se utiliza ácido acético como catalisador da reação de hidrólise, a fase tetragonal é mais estável. O modelo que explica a estabilização da fase tetragonal está baseado no fato de que os íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{Zr}^{+4}$  ocuparem vacâncias na estrutura cristalina. Este modelo também explica a transformação irreversível da fase tetragonal para monoclinica.

Dunuwila *et al*<sup>169</sup> e Laaziz *et al*<sup>170</sup> estudaram a hidrólise dos alcóxidos de titânio e zircônio, usando ácido acético como agente complexante, conduzindo à formação de cristais, géis ou precipitados, dependendo da quantidade de ácido utilizado. Segundo os autores, a redução na taxa de hidrólise foi fundamental para sintetizar um material homogêneo, necessário à produção de sensores óticos, por exemplo.

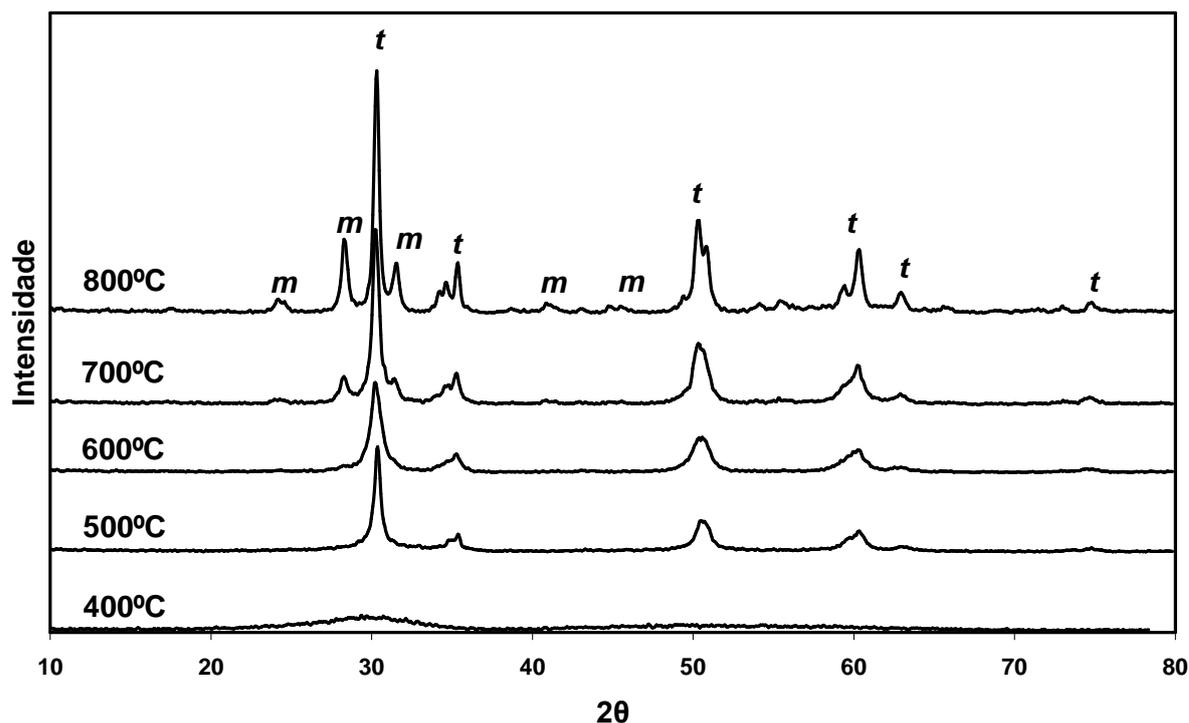


Figura 6.16. Difratoogramas de raios X de  $ZrO_2$  sintetizada conforme rota 1, tratada termicamente a diferentes temperaturas ( $t$  = tetragonal e  $m$  = monoclinica).

Em estudos anteriores,<sup>171</sup> foi observado por DRX que a zircônia apresenta estrutura amorfa abaixo de  $400^\circ C$ , e, que a partir de  $400^\circ C$  ocorre a transformação para estrutura tetragonal. A  $600^\circ C$ , ocorre a formação da fase  $m$ , diminuído o teor da fase  $t$ . Este fenômeno deve-se, provavelmente, ao aumento no tamanho de cristalito em função do aumento de temperatura de acordo com a teoria de Garvie.<sup>172</sup>

Bhagwat *et al*<sup>173</sup> observaram a natureza amorfa do complexo citrato de zircônio apresentados na análise de DRX para pós de  $ZrO_2$ . Após o tratamento térmico das amostras ocorreu a mistura de polimorfos de zircônia tetragonal e monoclinica. O alargamento dos picos indicou a natureza nanocristalina da amostra.<sup>167</sup> Os resultados da análise por Rietveld revelaram que a fase tetragonal é a fase majoritária (92%) e aproximadamente 8% é monoclinica (Figura 6.17), sendo que o tamanho de cristalito é próximo de 8 nm.

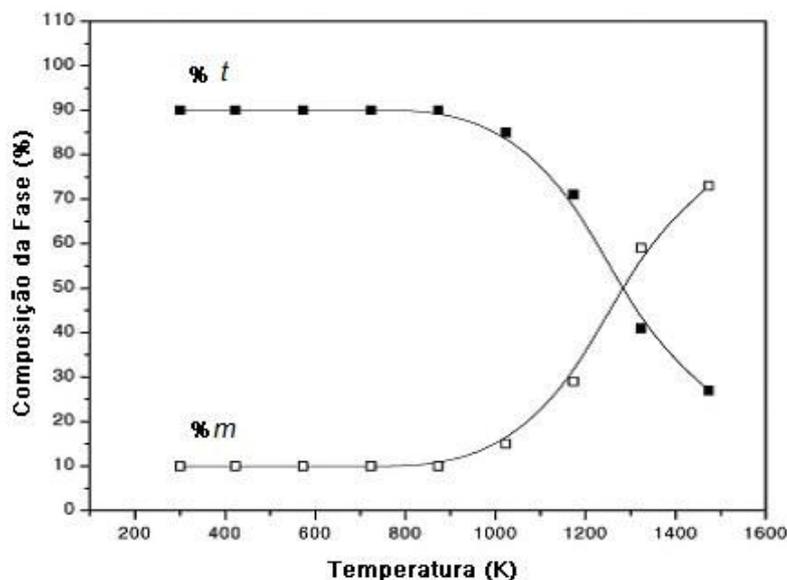


Figura 6.17. Variação da composição de fase de uma mistura de polimorfos de zircônia como função da temperatura obtidos pela rota citrato de zircônio.<sup>175</sup>

Segundo Wan *et al*,<sup>174</sup> os defeitos de rede podem ser a justificativa para a estabilização do sistema tetragonal quando o tamanho de cristalito é pequeno.

Os difratogramas apresentados na Figura 6.18 permitem constatar a influência do tempo de tratamento térmico, conforme apresentado na Tabela 6.1, em relação às fases cristalinas presentes. Após 4h de tratamento térmico a 600°C (Figura 6.18a), as fases tetragonal e monoclinica foram identificadas, enquanto que para 8 h e 12 h de tratamento térmico na mesma temperatura, foi verificada somente a presença de zircônia tetragonal. Além disso, foi observado que as fases cristalinas continuam presentes praticamente na mesma proporção, quando o tempo de tratamento térmico de 12 h (Figura 6.18c), foi reduzido para 4 h (Figura 6.18a) e 8h (Figura 6.18b).

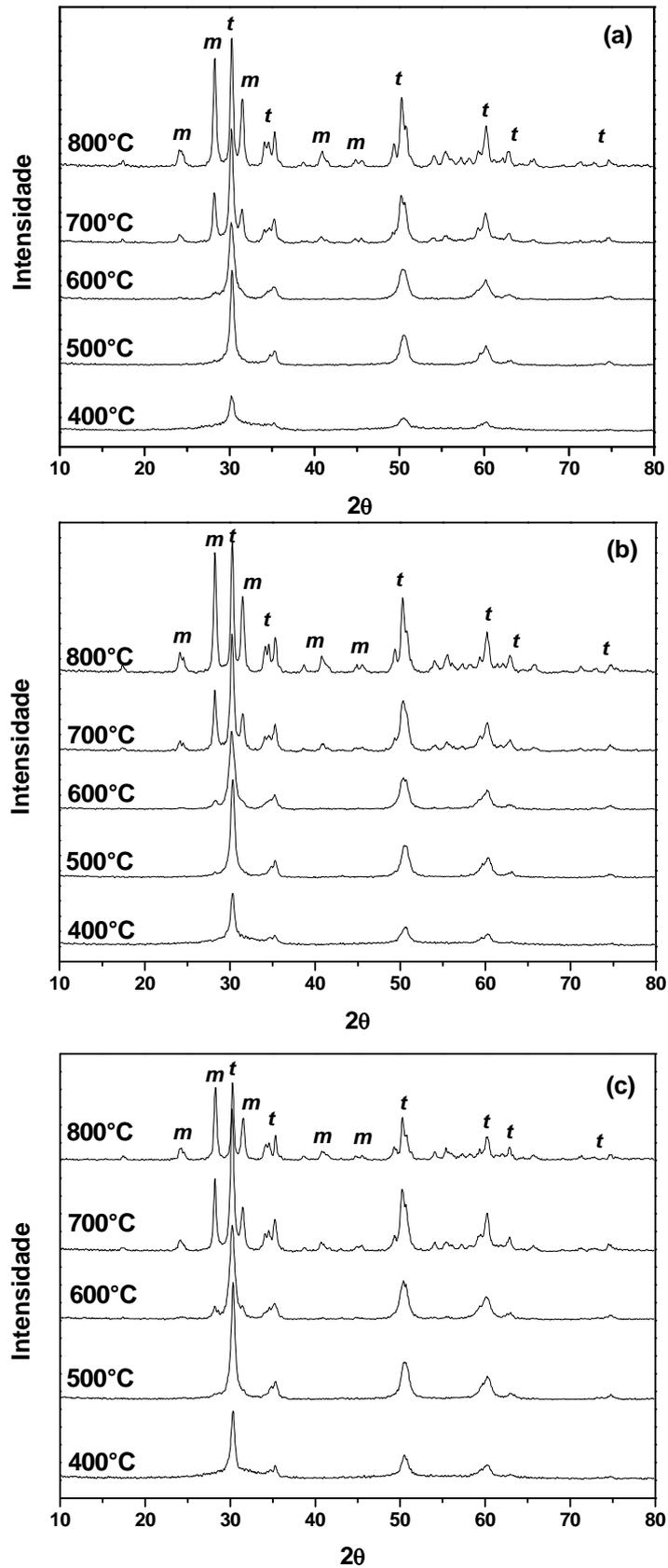


Figura 6.18. Difractogramas de raios X de ZrO<sub>2</sub> sintetizada conforme rota 1, tratadas termicamente a diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico: (a) 4 h, (b) 8h, (c) 12h, (*t* = tetragonal; *m* = monoclinica).

**Tabela 6.1 – Relação entre a duração, temperatura de tratamento térmico e as fases cristalinas presentes (rota 1)**

Tratamento térmico		
Duração (h)	Temperatura (°C)	Fases presentes
4	400	<i>t</i>
4	500	<i>t</i>
4	600	<i>m e t</i>
4	700	<i>m e t</i>
4	800	<i>m e t</i>
8	400	<i>t</i>
8	500	<i>t</i>
8	600	<i>t</i>
8	700	<i>m e t</i>
8	800	<i>m e t</i>
12	400	<i>t</i>
12	500	<i>t</i>
12	600	<i>t</i>
12	700	<i>m e t</i>
12	800	<i>m e t</i>

A presença da fase metaestável tetragonal (*t*) pode ser observada na Figura 6.19, que mostra as fases presentes na zircônia sintetizada em meio neutro, após tratamento térmico a 500°C, 600°C e 700°C. Com o aumento da temperatura surge a fase monoclinica à custa da fase tetragonal. Um comportamento semelhante foi observado quando foi utilizado etanol como solvente.

#### **6.4 Tamanho de Cristalito dos Pós Sintetizados**

Os resultados dos cálculos de tamanho de cristalito (TC) usando o *software win-fit* estão apresentados na Tabela 6.2.

Os resultados indicam que os pós de zircônia tratados termicamente apresentaram estrutura nanométrica e que a elevação da temperatura de tratamento de 700°C para 800°C não acarreta de forma significativa no aumento do tamanho de

cristalito quando a fase é monoclinica. Esse efeito é observado no tamanho do cristalito na fase tetragonal.

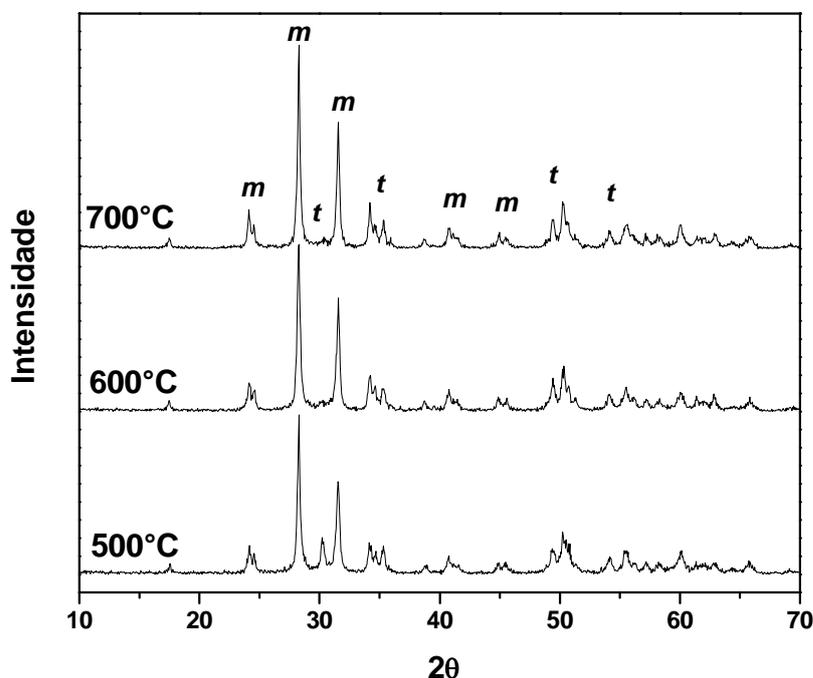


Figura 6.19. Difratogramas de raios X de  $ZrO_2$  sobrepostos obtidos a partir da rota 4 ( $t$  = tetragonal e  $m$  = monoclinica).

Tabela 6.2 – Tamanho de cristalito e fases presentes para  $ZrO_2$  a 700 e 800°C (rota 1)

Temperatura (°C)	Pico (2θ)	Tamanho de cristalito (nm)	Fase presente
700	28.205	23.00	<i>m</i>
	30.266	17.20	<i>t</i>
	31.542	19.20	<i>m</i>
800	28.205	23.50	<i>m</i>
	30.266	27.50	<i>t</i>
	31.542	17.70	<i>m</i>

Abaixo de 400°C, em todas as formulações investigadas, a zircônia mostrou-se amorfa. Como esperado,<sup>170</sup> à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, o tamanho de cristalito também aumenta, e intensifica-se da mesma forma a formação de agregados, pois partículas muito pequenas (pela alta área superficial associada) tendem à aglomeração. Essa tendência surge em virtude do aumento das forças coesivas entre as partículas, devido à maior relação entre a área

superficial e o volume (massa). Esse efeito de aglomeração tende a inibir a coordenação espacial que leva a maiores densidades de empacotamento.<sup>156</sup>

Partículas muito pequenas, particularmente em escala nanométrica, possuem grandes áreas superficiais e freqüentemente se aglomeram formando partículas secundárias, a fim de minimizar a superfície total ou a energia interfacial do sistema.<sup>175</sup> A aglomeração refere-se à adesão de partículas que ocorrem devido às forças de atração de van der Waals, as quais são significativamente maiores em nanopartículas.<sup>176</sup>

**Tabela 6.3 – Relação entre as condições reacionais, temperatura, meio, fases presentes e tamanhos de cristalito dos pós de zircônia (solvente: *n*-propanol)**

Temperatura (°C)	Rota	Tamanho de cristalito (nm)	Fases presentes
500	1	11,6	<i>t</i>
	2	27,9	<i>m</i>
	3	28	<i>m</i>
	4	38,2 e 20,4	<i>m e t</i>
600	1	-	-
	2	30,9	<i>m</i>
	3	30,9	<i>m</i>
	4	34,7	<i>m</i>
700	1	32,3	<i>t</i>
	2	31	<i>m</i>
	3	31,4	<i>m</i>
	4	52,3	<i>m</i>

Geralmente, uma massa aglomerada pode ser desaglomerada por meio de uma dispersão em um meio líquido.<sup>177</sup> Já a agregação, por outro lado, refere-se a partículas que sinterizam incipientemente, tornando difícil a ruptura da massa agregada em partículas primárias. A Figura 6.20 e a Figura 6.21 mostram agregados de zircônia observados por MEV após tratamento térmico a 800°C. A Figura 6.22 apresenta a mesma zircônia, agora, porém utilizando MET.

O fenômeno da aglomeração é comum quando o sistema é polidisperso, ou seja, apresenta mistura de duas ou mais monodispersões. Monodispersões, segundo Funk e Dinger,<sup>178</sup> são partículas de um único tamanho, isto é, apresentam distribuição granulométrica monomodal, que podem ser tanto esféricas quanto não esféricas.

Entre os fatores que afetam o empacotamento de partículas, a existência de distribuições granulométricas altera a condição de monodispersão original, permitindo a obtenção desde sistemas granulométricos que possuem fatores de empacotamento bastante elevados, próximos a 1, até misturas onde esse fator aproxima-se do nível das monodispersões.

Empacotamentos com menor porosidade podem ser obtidos se os vazios existentes entre as partículas nas monodispersões forem preenchidos por partículas menores que os mesmos, como descrito por McGeary.<sup>179</sup> Mas, se forem introduzidas partículas maiores que os vazios existentes, essas provocarão o aparecimento de novos vazios pelo deslocamento das partículas maiores de suas posições originais, o que poderá levar a um aumento na porosidade e diminuição da eficiência do empacotamento. Portanto, a distribuição granulométrica do sistema determina o aumento ou não da densidade de empacotamento da monodispersão.

Outro fator que pode alterar a condição de empacotamento das partículas é a sua morfologia. Quanto mais afastada do formato esférico for a partícula, menor é a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha.<sup>180</sup> Quanto menor o tamanho das partículas irregulares, maior esse efeito, em função da maior área superficial. Misturas de partículas, com baixas concentrações de partículas não esféricas, não apresentam redução acentuada na densidade de empacotamento. À medida que aumenta a concentração de partículas não esféricas, a estrutura de empacotamento é destruída e ocorre a diminuição da densidade, e aumento de porosidade. Como podem ser observadas na MET da Figura 6.22, as partículas apresentam formas irregulares e poucas com formato esférico propiciando a formação de poros.

Foi possível verificar, por meio da MET (Figura 6.22), o tamanho nanométrico da zircônia sintetizada, em aproximadamente 20 a 30 nm, confirmando os valores de tamanho de cristalito estimados por DRX (*win-fit*).

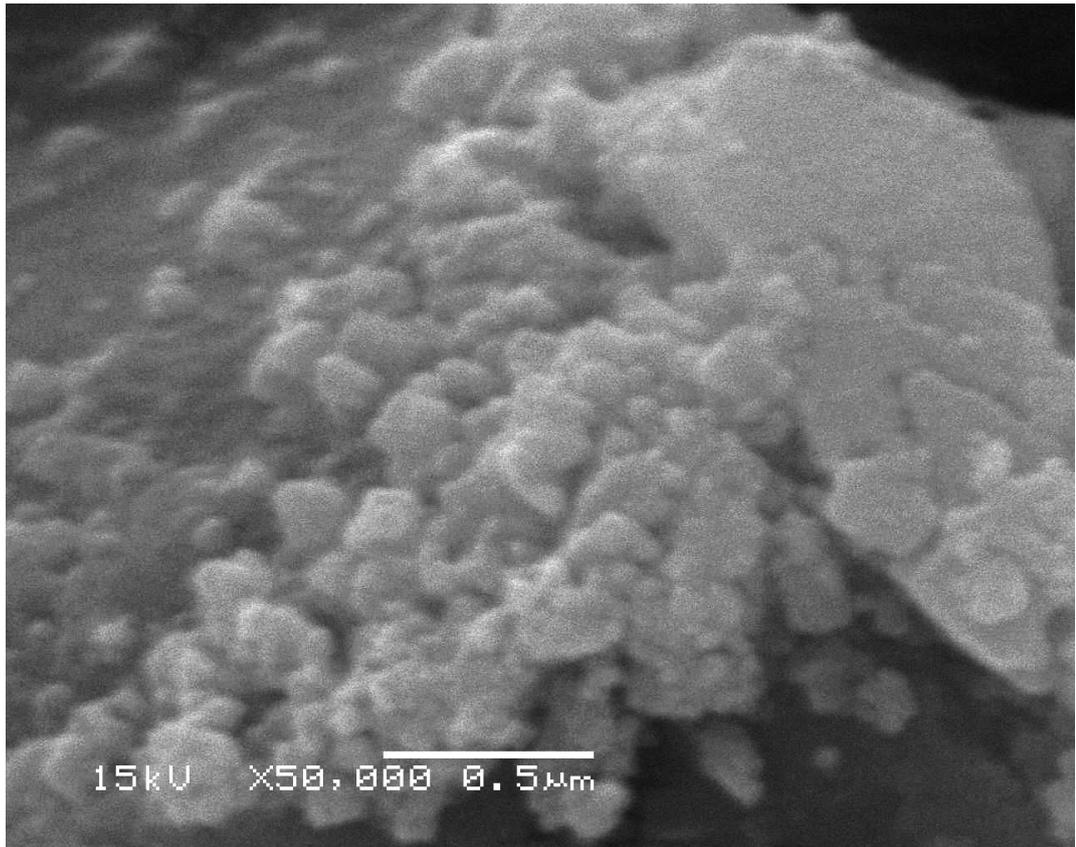


Figura 6.20. Micrografia (MEV) do pó de zircônia obtida a partir da rota 1, tratada termicamente a 800°C.

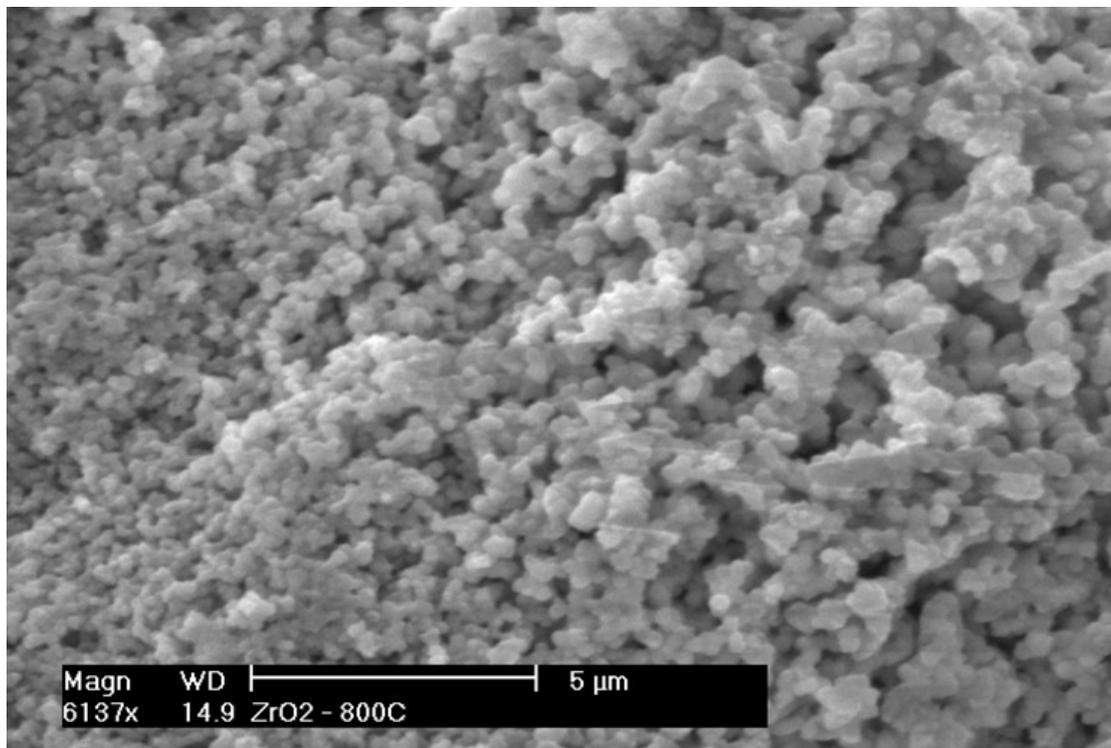
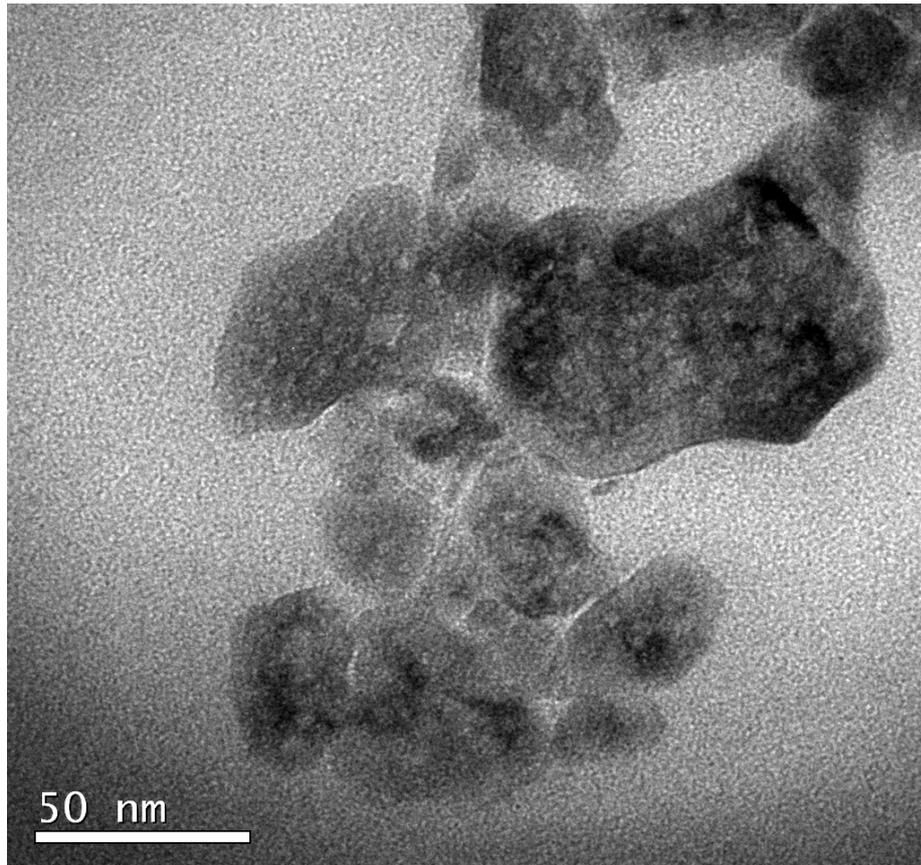


Figura 6.21. Micrografia (MEV) do pó de zircônia obtida a partir da rota 3 (meio básico), tratada termicamente a 800°C.



**Figura 6.22. Micrografia (MET) do pó de zircônia obtida a partir da rota 1, tratada termicamente a 800°C.**

A partir das imagens obtidas por MET e do tratamento de dados pelo *software Image Tool*, foi estimada a distribuição de tamanho de partícula apresentada nas Figura 6.23 (rota 1, T=800°C), 6.24 (rota 2, T=500°C) e 6.25 (rota 2, T=600°C). A Figura 6.23 representa a relação entre tamanho de partícula e a frequência em meio acético. Pode ser observado que a maior frequência (28%) do tamanho de cristalito está na faixa de 35,1 a 40 nm. A Figura 6.24 indica que a rota 2 apresentou, após tratamento térmico a 500°C, a maior frequência (27,08%) do tamanho de cristalito na faixa de 35,1 a 40 nm, com 7,3% na ordem de 10-15 nm. Aumentando a temperatura de tratamento térmico para 600°C (Figura 6.25), a maior frequência de distribuição, 23%, ocorreu para cristalitos na faixa de 35,1 a 40 nm. Pode-se então verificar que, independente do meio ácido ou da temperatura em meio nítrico, a faixa de distribuição de tamanho de partícula, de maior frequência, encontra-se entre 35,1 a 40 nm.

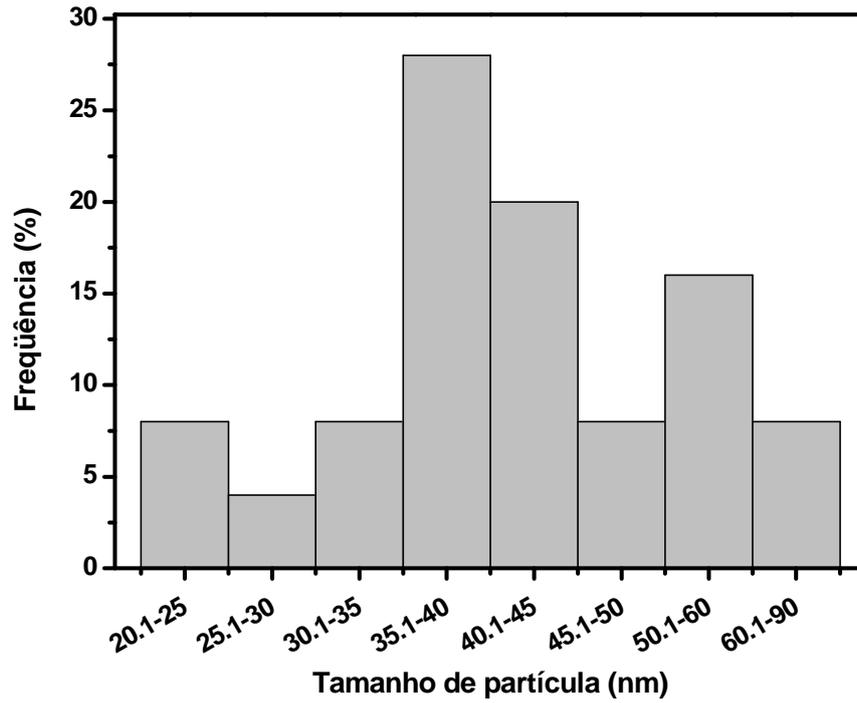


Figura 6.23. Distribuição de tamanho de partícula de ZrO<sub>2</sub>, após tratamento térmico a 800°C, meio acético (rota 1).

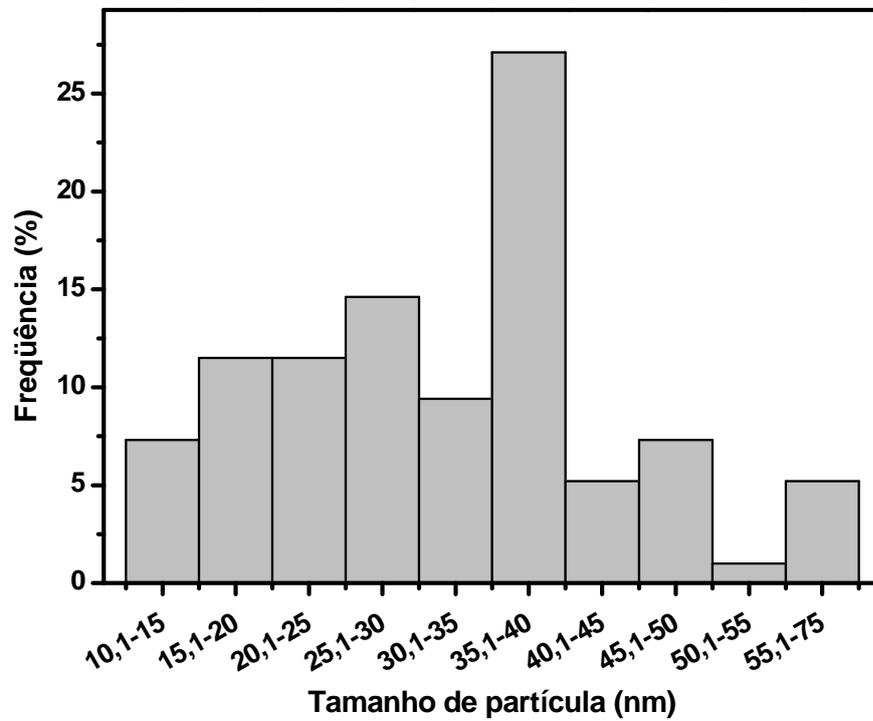


Figura 6.24. Distribuição de tamanho de partícula de ZrO<sub>2</sub>, após tratamento térmico a 500°C, meio nítrico (rota 2).

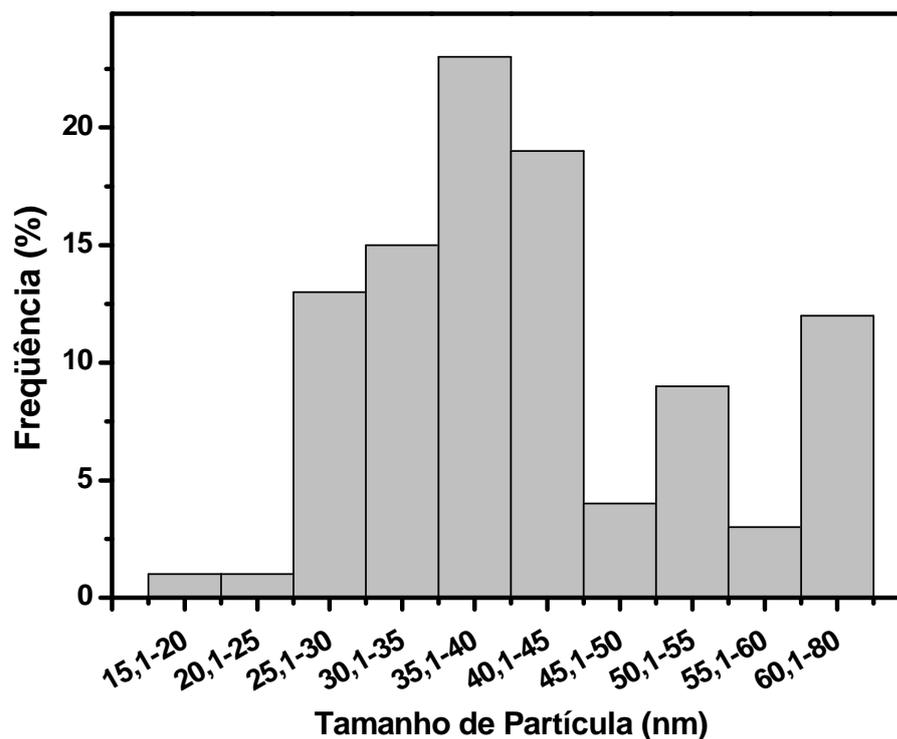


Figura 6.25. Distribuição de tamanho de partícula de  $ZrO_2$ , após tratamento térmico a  $600^\circ C$ , meio nítrico (rota 2).

A distribuição do tamanho de partícula, obtida por granulometria a laser da  $ZrO_2$  tratada termicamente a  $800^\circ C$  (rota 1), apresenta  $D_{50} = 11,54\mu m$ , o que indica aglomerados de partículas primárias, como observadas por MEV e MET. A formulação com ácido nítrico (rota 3) apresentou  $D_{50}$  ( $800^\circ C$ ) igual a  $11,60\mu m$ .

Analisando os resultados obtidos após tratamento térmico a  $800^\circ C$ , Tabela 6.4, foi possível observar a presença da fase monoclinica. A nucleação inicial da

Tabela 6.4 – Influência da  $[HNO_3]$  e do pH no tamanho do cristalito e na distribuição do tamanho de partícula após tratamento térmico a  $800^\circ C$  (rota 2)

$D_{50}$ ( $\mu m$ )	Pico ( $2\theta$ )	Tamanho de cristalito (nm)	Fase presente
21,25 *	28,205	20,04*	<i>m</i>
11,60**		19,20**	<i>m</i>
	31,542	22,10*	<i>m</i>
		15,20**	<i>m</i>

\*pH=2 e  $[HNO_3]=1,1 \text{ mol L}^{-1}$

\*\*pH=3 e  $[HNO_3]=0,27 \text{ mol L}^{-1}$

zircônia monoclínica é favorecida pela associação de espécies tetraméricas solúveis em condições ácidas, pois a nucleação para a fase tetragonal pode ser menos eficiente a baixo pH.<sup>125</sup> O aumento da concentração de HNO<sub>3</sub> no meio reacional resultou tanto em um aumento do tamanho de cristalito, quanto no aumento do tamanho médio das partículas.

#### **6.4 Área Superficial e Porosimetria dos Pós Sintetizados**

Os resultados de área superficial específica (ASE) relacionados à temperatura e tempo de tratamento térmico são apresentados na

Tabela 6.5, obtidos a partir das curvas de isotermas de adsorção e dessorção (BET).

A área superficial específica é um parâmetro importante para a caracterização de pós devido a sua correlação com aspectos cinéticos das reações físicas e químicas envolvidas e associação com a geométrica das partículas.<sup>181</sup> Os materiais com aplicações tecnológicas relevantes em adsorção ou em catálise têm área superficial específica da ordem de centenas ou mesmo superiores a 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Um catalisador heterogêneo usado nas tecnologias químicas é usualmente um sólido microporoso de grande área superficial, geralmente na faixa de 1 a 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Sobre esse material, átomos metálicos que realizam reações químicas catalíticas são adsorvidos na forma de pequenos agregados. Os catalisadores são, geralmente, metais de transição e óxidos metálicos. Sistemas catalíticos são usualmente monocristais ou depósitos de filmes finos que se auto-ordenam, tornando-se cristalinos quando adequadamente tratados. Suas estruturas e composições podem ser controladas mais facilmente do que aquelas dos sistemas dispersos e microporosos.<sup>182</sup>

Os resultados de ASE para as amostras preparadas através das rotas 1, 2 e 4, mostram que à medida que aumenta a temperatura de tratamento térmico, aumenta concomitantemente a ASE, comportamento não usual para materiais cerâmicos convencionais. A ausência de ácido na composição (rota 4) indica que ocorre elevação da ASE em relação à temperatura 800°C. Os resultados de ASE para a rota 2 apresentados na

Figura 6.26 estão de acordo com as MET (Figura 6.22) onde pode ser observada a forma irregular das partículas. Segundo Pavan,<sup>183</sup> que também observou este fenômeno, trabalhando com SiO<sub>2</sub> essa "anomalia" teve uma forte correlação com o sistema usado como solvente ou com as suas proporções na síntese, o que também foi verificado neste trabalho. Esta constatação foi confirmada pelas isotermas de adsorção/desorção (Figura 6.27) nas quais foi observado que esse aumento na área superficial devia-se ao fato de um aumento no volume de poros presente nas amostras, esse aumento na porosidade também foi verificado até um determinado patamar de temperatura no qual porosidade começa a diminuir, o que também foi observado neste trabalho.

**Tabela 6.5 – Relação entre as condições reacionais, temperatura de tratamento térmico, tempo e área superficial específica**

Condições Reacionais	T(°C)	t (h)	Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Rota 1	400	8	3,24
	500	4	3,36
	500	8	8,06
Rota 2	400	4	99,36
	500	8	53,64
	500	12	96±8
	600	12	126±8
	700	12	110±8
	800	12	102±9
Rota 4	700	12	74±8
	800	12	170±14

A Figura 6.27 apresenta a curva de distribuição de tamanho de poros obtida usando o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH).<sup>162</sup>

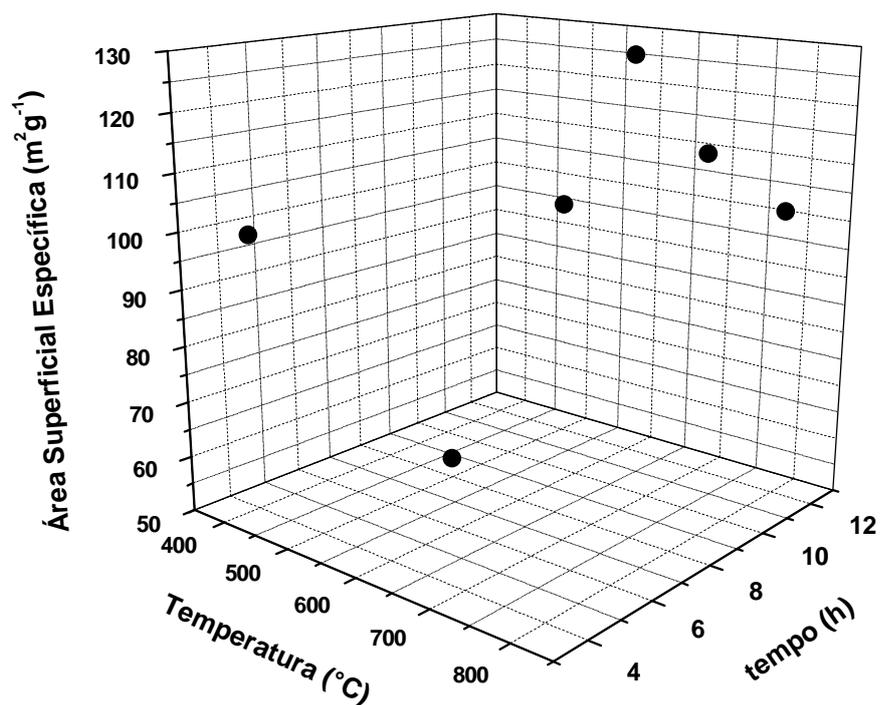


Figura 6.26. Relação entre área superficial específica, tempo e temperatura de tratamento térmico, para a rota 2 (meio nítrico).

A curva mostrada na Figura 6.27 é típica de materiais que devem apresentar mesoporos menores que 4 nm de diâmetro. Esse resultado de poros com diâmetros menores que 4 nm, em conjunto com as altas áreas superficiais obtidas nas diferentes rotas sintéticas testadas, sugere que os pós de zircônia sintetizados apresentam características interessantes para serem utilizadas na obtenção de membranas cerâmicas para processos de ultrafiltração.

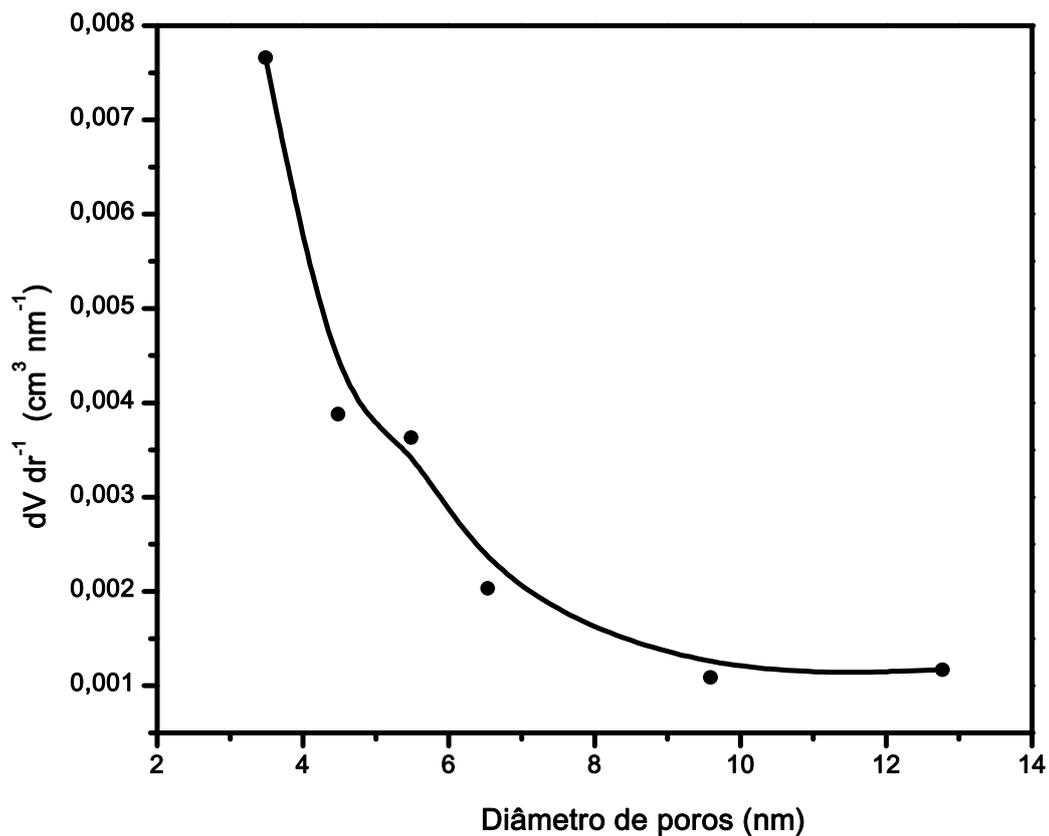


Figura 6.27. Curva de distribuição de diâmetro de poros obtida por isotermas de adsorção-desorção da  $ZrO_2$  tratada termicamente a  $500^\circ C$  (rota 2).

## 6.5 Presença de Grupos Funcionais nos Pós Sintetizados

A Tabela 6.6 sumariza as características dos pós sintetizados pela rota 1, 2 e 4 quanto à presença de grupamentos funcionais, obtida por espectroscopia de infravermelho (FT-IR). A Figura 6.28 apresenta os espectros de infravermelho após secagem a  $100^\circ C$ , e tratamento térmico a  $300^\circ C$ ,  $500^\circ C$ ,  $700^\circ C$  e  $800^\circ C$ . As bandas em  $3388$  e  $1565\text{ cm}^{-1}$  correspondem à vibração de estiramento e deformação, da ligação O–H respectivamente, devido à absorção de água e água de coordenação. À medida que foi aumentada a temperatura de tratamento térmico, estas bandas diminuíram gradualmente de intensidade e finalmente desapareceram, sugerindo a ocorrência da reação de condensação  $Zr(OH)_4 \rightarrow ZrO_2 + 2H_2O$ . Outra banda de absorção importante em  $466\text{ cm}^{-1}$  refere-se à vibração da ligação Zr–O na  $ZrO_2$ .<sup>184</sup> As Figura 6.29 e Figura 6.30 mostram os espectros de infravermelho para rota 2 e 4, respectivamente, onde pode ser observado que apresentam bandas de absorção semelhantes as da rota 1.

Tabela 6.6 – Freqüências vibracionais observadas no infravermelho para Pós, tratados termicamente a diferentes temperaturas, obtidos através da rota 1

Freqüência vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3500 – 3400	$\nu_{\text{O-H}}$
1640 – 1560	$\delta_{\text{O-H}}$
500 – 450	$\nu_{\text{Zr-O}}$

$\nu$  = estiramento da ligação;  $\delta$  = deformação angular

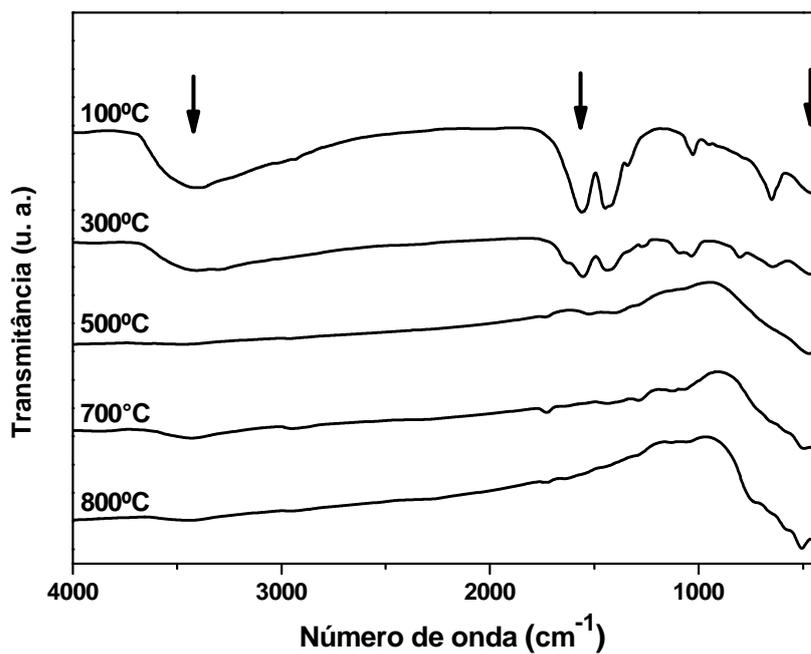


Figura 6.28. FT-IR de zircônia obtida a partir da rota 1 (meio acético), após tratamento térmico a 100°C, 300°C, 500°C, 700°C e 800°C.

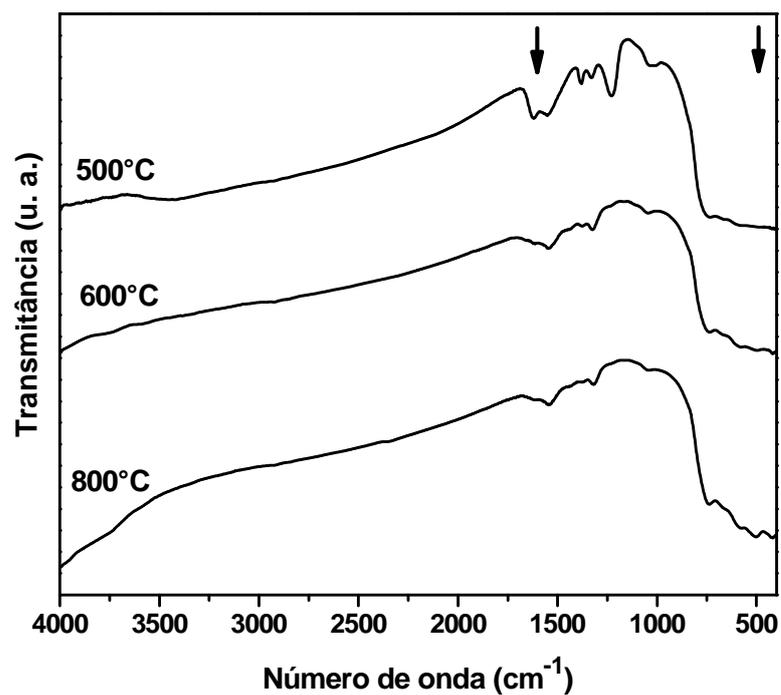


Figura 6.29. FT-IR de zircônia obtida a partir da rota 2 (meio nítrico), após tratamento térmico a 500°C, 600°C e 800°C.

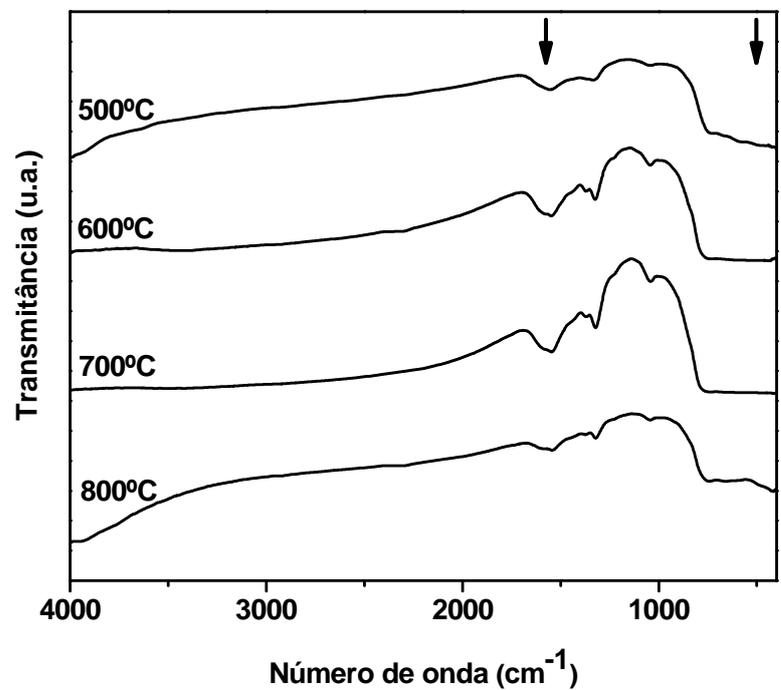


Figura 6.30. FT-IR de zircônia obtida a partir da rota 4 (ausência de ácido e base), após tratamento térmico a 500°C, 600°C, 700°C e 800°C.

A Figura 6.3131 apresenta Raman em  $172,12\text{ cm}^{-1}$ ;  $326,12\text{ cm}^{-1}$ ;  $371,12\text{ cm}^{-1}$ ;  $466,12\text{ cm}^{-1}$  e  $608,12\text{ cm}^{-1}$  que são bandas características de vibrações de zircônia tetragonal, segundo Djurado *et al*<sup>185</sup>, conforme apresentado na Tabela 6.7. Os modos ativos nos espectros de Raman correspondentes a cada sistema cristalino, bem como as regiões de absorção, são também mostrados na Tabela 6.7.

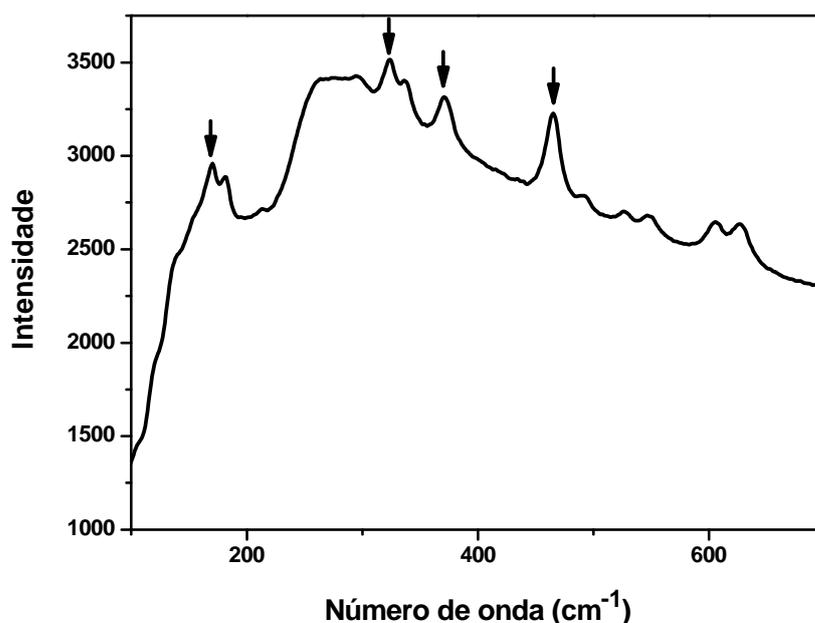


Figura 6.31. Espectro de Raman de zircônia obtida em meio nítrico, após tratamento térmico a  $800^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 6.7 – Modos ativos, grupo espacial e regiões de absorção para os diferentes polimorfos de zircônia<sup>186</sup>

Sistema cristalino	Grupo espacial	Modos ativos Raman	Região de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
<i>m</i>	$\text{C}_{2h}$	$9A_g + 9B_g$	630, 618, 476, 347, 335, 306
<i>t</i>	$\text{D}_{4h}$	$A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$	635, 592, 461, 312, 253, 154
cúbico	$\text{O}_h$	$\text{T}_{2g}$	465

## 7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na realização do trabalho investigativo, foi possível inferir as seguintes conclusões:

- **Quanto à obtenção de pós de zircônia:**

Foram obtidos pós de zircônia por meio do processo sol-gel, utilizando como precursor *n*-propóxido de zircônio, para diferentes condições reacionais investigadas, que variaram pH (usando ácido nítrico, ácido acético e hidróxido de amônio), solvente (etanol e *n*-propanol), temperatura de síntese e temperaturas de tratamento térmico.

Quando ainda em fase líquida, foi observado o crescimento do diâmetro dos sóis produzidos durante as sínteses da zircônia. Em meio acético, a maior parte da população presente se encontra abaixo de 100 nm, caracterizando que já no momento da síntese estabelece-se uma tendência à formação de materiais nanoestruturados. Ainda em meio acético, mas na presença de solução de cloreto de sódio, a distribuição de tamanho de partícula em todo tempo monitorado (7 h) apresentou o valor máximo de diâmetro de partícula de 71 nm. Para outros meios reacionais (nítrico, sem ácido ou base) a maior distribuição de tamanho de partícula ficou na ordem de micrômetro.

Comparando-se as diferentes rotas de síntese investigadas, não foi possível constatar uma única tendência relacionada ao aumento do tamanho de partícula em relação ao tempo de reação na síntese da zircônia, o que seria devido à dinâmica do equilíbrio: à medida que ocorre a formação da partícula primária, na seqüência, tem-se a formação da partícula secundária, como conseqüência da aglomeração.

- **Quanto às características dos pós sintetizados:**

As fases formadas, estrutura cristalina, tamanho de cristalito e área superficial variaram significativamente em função das condições reacionais e tratamentos térmicos praticados.

A estrutura da zircônia sintetizada se mostrou amorfa quando as amostras foram tratadas termicamente abaixo de 400°C. As análises termogravimétricas realizadas nas amostras em meio de ácido acético, nítrico em meio alcalino e neutro (sem ácido ou base) apresentaram curvas muito semelhantes, onde ocorreu considerável perda de massa entre 40 e 200°C aproximadamente, que se deve, provavelmente, à desidratação, acompanhada por um pico endotérmico devido à energia consumida para liberação de voláteis. Em torno de 450°C, pode-se observar um pico exotérmico seguido de uma perda de massa, característica da combustão de matéria orgânica. A seguir, pode-se observar um novo pico exotérmico sem perda de massa que pode ser atribuído a transformações alotrópicas, neste caso a transformação da fase tetragonal para monoclínica, confirmada por DRX. A queda na curva da análise térmica diferencial (ATD) deve-se provavelmente à sinterização incipiente das partículas.

A perda de água e presença da ligação zircônio e oxigênio (Zr–O) foram confirmadas por FTIR. À medida que foi aumentada a temperatura de tratamento térmico, as bandas relacionadas à perda de água diminuíram gradualmente de intensidade e finalmente desapareceram, comprovando a ocorrência da reação de condensação  $\text{Zr(OH)}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

O tamanho de cristalito, estimado por TEM e DRX (método *single-line*) aumentou com o aumento da temperatura de tratamento térmico e variou de acordo com o meio reacional empregado. Em meio acético, foram obtidos cristalitos na fase tetragonal a 400 e 500°C de 7,6 a 11,6 nm. Em meio nítrico nas mesmas temperaturas foi obtida zircônia monoclínica, onde os tamanhos foram 28 a 31 nm. A distribuição de tamanho de cristalito indicou que, independente do meio ácido ou da temperatura em meio nítrico, a faixa de maior frequência foi para tamanhos entre 35,1 a 40 nm.

As partículas secundárias, formadas a partir da aglomeração de partículas primárias, foram observadas por MEV. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, intensificou-se o processo de redução de área superficial. Os pós tratados termicamente a 800°C apresentaram a formação de agregados micrométricos (11,54 µm).

Os resultados de área superficial específica mostraram que dependendo do meio ocorreram variações de 74 a 126 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e a curva de distribuição de diâmetro de poros mostrou que os pós devem apresentar mesoporos menores que 4 nm, mostrando que estes pós de zircônia nanoestruturada podem ser usados na obtenção de membranas cerâmicas para processos de ultrafiltração.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TOMA, H. E. **O Mundo Nanométrico**: a nova dimensão do século. São Paulo: Oficina de Textos, 2004.
2. MACIEL, A.; P.; LISBOA-FILHO, P. N.; LEITE, E. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SCHREINER, W. H.; MANIETTE, Y.; LONGO, E. Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles. **Journal of the European Ceramic Society**, 23, p.707-713, 2003.
3. MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, p. 855-862, 2003.
4. GLEITER H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materials**, p. 1-29, 2000.
5. WILLIAMS, R. S.; ALIVISATO, S, P. **Nanotechnology research directions**. Iwen: Workshop Report, WTEC, 1999.
6. ROCO, M.C. From vision to the implementation of the U.S. National nanotechnology initiative. **Journal of Nanoparticle Research**, n. 3, p. 5-11, 2001.
7. ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais**: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.
8. STEVENS, R., **Zirconia and zirconia ceramics**. Twickenham, UK: Magnesium Elektron Ltda., 1986.
9. KAGRAMANOV, G., G.; NAZAROV, V. V. Ceramic membranes with selective layers based on SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub>. **Glass and Ceramics**, v. 58, n. 5-6, p. 166-168, 2001.
10. XU, H.; QIN, D.-H.; YANG, Z.; LI, H. L. Fabrication and characterization of highly ordered zirconia nanowire arrays by sol-gel template method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, p. 524-528, 2003.

11. HAO, Y.; LI, J.; YANG, X.; WANG, X.; LU, L. Preparation of  $ZrO_2-Al_2O_3$  composite membranes by sol-gel process and their characterization. **Materials Science Engineering A**, v. 367, p. 243-247, 2004.
12. SANTOS, L. R. B.; SANTILLI, C. V.; LARBOT, A.; PERSIN, M.; PULCINELLI, S. H. Influence of membrane-solution interface on the selectivity of  $SnO_2$  ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 22-23, p. 17-22, 2001.
13. VACASSY, R.; GUIZARD, C.; THORAVAL, V.; COT, L. Synthesis and characterization of microporous zirconia powders: application in nanofilters and nanofiltration characteristics. **Journal Membrane Science**, v. 132, p. 109-118, 1997.
14. ALFAYA, A. S.; KUBOTA, L. Utilização de Materiais Obtidos pelo Processo de Sol-Gel na Construção de Biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
15. SRINIVASAN, R.; DAVIS, B.H. Influence of zirconium salt precursors on the crystal structures of zirconia. **Catalysis Letters**, v. 14, p. 165-170, 1992.
16. AFANASIEV, P.; THIOILLIER, A.; BREYSSE, M.; DUBOIS, J. L. Control of the textural properties of zirconium oxide. **Top. Catalysis**, v. 8, p. 147-160, 1999.
17. XIE, S.; IGLESIA E.; BELL, A. T. Water-assisted tetragonal-to-monoclinic phase transformation of  $ZrO_2$  at low temperatures, **Chemical Materials**, v. 12, n. 8, p. 2442-2447, 2000.
18. GUO, G.-Y.; CHEN, Y.-L. A nearly pure monoclinic nanocrystalline zircônia. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 1675-1682, 2005.
19. MARTI, O.; BINNING, G.; ROHRER, H. SALEMINK, H., Low-temperature scanning tunneling microscope, **Surface Science**, v. 181, p. 230-234, 1987.
20. BATSON, P. E.; DELLBY, N.; KRIVANEK, O. L. Sub-ångstrom resolution using aberration corrected electron optics. **Nature**, v. 418, p. 617-620, 2002.
21. PONCHARAL, P.; WANG, Z. L.; UGARTE, D.; DE HEER, W. A. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. **Science**, v. 283, p. 1513-1516, 1999.

22. AIFANTIS, E. C.; HACKNEY, S. A.; MILLIGAN, W. W. **Experimental and theoretical investigations of nanostructured materials and composites**. Final Contract Report, Michigan Technological University, 1995.
23. SIEGEL, R. W. **Nanostructured materials: Nanoparticulates '94**, U.S. Department of Energy, Monterey, CA, 1994.
24. KNOBEL, M. Tunelamento quântico macroscópico. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, p. 3, 2000.
25. EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R. C. **Nanomaterials: synthesis, properties and applications**. London: Physics Publishing, 1996.
26. GARCÍA-OTERO, J.; PORTO, M.; RIVAS, J.; BUNDE, A. Influence of dipolar interaction on magnetic properties of ultrafine ferromagnetic particles. **Phys. Rev. Lett.**, v. 84, p.167-170, 2000.
27. JAMET, M.; WERNSDORFER, W.; THIRION, C. MAILLY, D.; DUPUIS, V.; MÉLINON, P.; PÉRES, A. Magnetic anisotropy of a single cobalt nanocluster. **Phys. Rev. Lett.**, 86, p. 4676-4679, 2001.
28. LEE, M.; KIM, T. S.; CHOI, Y. S. Third-order optical nonlinearities of sol-gel-processed Au-SiO<sub>2</sub> thin films in the surface plasmon absorption region. **Journal Non-Crystalline Solids**, v. 211, p. 143-149, 1997.
29. VALENTINE, A.; CARREÑO, N. L. V.; PROBST, L. F. D.; LISBOA-FILHO, P. N.; SCHREINER, W. H.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Role of vanadium in Ni:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 255, p. 211-220, 2003.
30. WILSON, M. **Nanotechnology basic science and emerging technologies**. Chapman & Hall, p. 56-58, 2002.
31. HORN, D.; RIEGER, J. Organische nanopartikel in wässriger phase - theorie, experiment und anwendung. **Angewandte Chemie**, v. 113, p. 4460-4492, 2001.
32. JIAO, J.; SERAPHIN, S. Single-walled tubes and encapsuled nanoparticles: comparison of structural properties of carbon nanoclusters prepared by three different methods, **Journal Physics and Chemistry of Solids**, 61, p. 1055-1067, 2000.

33. ALVES, O. Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo. **Parcerias Estratégicas**, n. 18, 23-40, 2004.
34. RUSSELL, R. M. **National Science and Technology Council (NSTC)**. Disponível em:  
<<http://www.ostp.gov/NSTC/html/iwgn/IWGN.Research.Directions/toc.htm>>  
Acesso em fev.2008.
35. BOSCH, F.; AYRAL, A.; GUIZARD, C. Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions. **Journal of Membrane Science**, n. 265, p.13-19, 2005.
36. CHOW, G. M.; NOSKOVA, N. I. **Nanostructured materials: science and technology**, Kluwer: Netherlands, p. 319-333, 1998.
37. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, n.18, v. 2, p. 171-180, 1995.
38. GEFFCKEN, W.; BERGER, E. **German Patent**, 736411, 1939.
39. KISTLER, S. S. Coherent expanded aerogels. **Journal Physics and Chemistry**, v. 36, p. 52, 1932.
40. DISLICH, H., New routes to multicomponent oxide glasses. **Angewandte Chemie**, v. 10, n. 6, p. 363-434, 1971.
41. KLEIN, L. C. **Sol-gel technology for thin films, fibers, preform, electronics and speciality shapes**. Noyes, N. Y.: Park Ridge, 1988.
42. YOLDAS, B. E. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol preparation from alkoxides. **American Ceramics Society Bulletin**, v. 54, p. 289-290, 1975.
43. MANI, T. V.; PILLAI, P. K.; DAMODARAN, A. D.; WARRIER, K. G. K. Dependence of calcination conditions of bohemite on the alumina particulate characteristics and sinterability. **Materials Letters**, v. 19, p. 237-241, 1994.
44. BRENDEL T.; RUSSEL, C. Hydroxyapatite coatings by a polymeric route **Journal Materials Science: Mater. Med.**, v. 3, p. 175-79, 1992.

45. BREME, J.; ZHOU, Y.; GROH, L. Development of a titanium alloy suitable for an optimized with hydroxyapatite. **Biomaterials**, 16, p. 239-244, 1995.
46. HADDOW, D. B.; JAMES, P. F.; VAN NOORT, R. Characterization of sol-gel surfaces for biomedical applications. **Journal Materials Science: Mater. Med.**, 7, p. 255-260, 1996.
47. TUANTUAN, L.; JUNHEE, L.; KOBAYASHI, T.; AOKI, H. ., Hydroxyapatite coating by dipping meted and bone bonding strength. **Journal Materials Science: Mater. Med.**, v. 7, p. 355-357, 1996.
48. RUSSELL, S. W.; LUPTAK, K.; SUCHICITAL, C. T.; ALFORD, T. L.; PIZZICONI, V. B. Chemical and structural evolution of sol-gel derived hydroxyapatite thin films under rapid thermal processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 4, p.837-842, 1996.
49. LIU, D.; YANG, Q.; TROCZYNSKI, T.; TSENG, W. J. Structural evolution of sol-gel derived hydroxyapatite. **Biomaterials**, v. 23, p. 1679-1687, 2002.
50. BEZZI, G.; CELORRI, G.; LANDI, E.; LA TORRETTA, T. M. G., SOPYAN, I.; TAMPIERI, A. A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 816-824, 2003.
51. BEN-NISSAN, B.; MILEV, A.; VAGO, R. Morphology of sol-gel derived nano-coated coralline hydroxyapatite. **Biomaterials**, v. 25, p. 4971-4975, 2004.
52. IWATA, N. Y.; LEE, G.; TSUNAKAWA, S.; TOKUOKA, Y.; KAWASHIMA, N. Preparation of diopside with apatite-forming ability by sol-gel process using metal alkoxide and metal salts. **Colloides and surfaces B: Biointerfaces**, v. 33, p. 1-6, 2004.
53. KIM, HAE-W.; KONG, Y; BAE C.; NOH, Y. KIM, HYOUN-E. Sol-gel derived fluor-hydroxyapatite biocoatings on zirconia substrate, **Biomaterials**, v. 25, p. 2919-2926, 2004.
54. FENG, W. MU-SEN, L.; YU-PENG L.; YONG-XIN, Q. A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders. **Materials Letters**, v. 59, p. 916-919, 2005.
55. DIEUDONNÉ, S. C.; VAN DER DOLDER, J.; RUIJTER J. E.; PALDAN, H.; PELTOLA, T.; VANT'T HOF, M. A.; HAPPONEN, R. P.; JANSEN, J. A.

Osteoblast differentiation of bone marrow stromal cells cultured on silica gel and sol-gel derived titania. **Biomaterials**, v. 23, p. 3041-3051, 2002.

56. SHCHIPUNOV, Y. A. Sol-gel derived biomaterials of silica and carrageen. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 268, p. 68-76, 2003.

57. KAWASHITA, M.; TSUNEYAMA, S.; MIYAJI, F. KOKUBO, T.; KOZUKA, H.; YAMAMOTO, K. Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method. **Biomaterials**, v. 21, p. 393-398, 2000.

58. HADDOW, D. B.; KOTHARI, S.; JAMES, P. F.; SHORT, R. D.; HATOON, P. V.; VAN NOORT, R. Synthetic implant surfaces: the formation and characterization of sol-gel titanis films. **Biomaterials**, v. 17, p. 501-507, 2004.

59. KIM, H. -W.; KOH, Y; LI, L.; LEE, S.; KIM, H. -E. Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method, **Biomaterials**, v. 25, p. 2533-2538, 2004.

60. GIL-ALBAROVA, J.; SALINAS, A. J.; BUENO-LOZANO, A. L.; ROMÁN, J.; ALDINI-NICOLO, N.; GRACI-BAREA, A.; GIAVARESI, G.; FINI, M.; GIARDINO, R.; VALLET-REGÍ, M. The in vivo behaviour of a sol-gel glass and a glass-ceramic during critical diaphyseal bone defects healing. **Biomaterials**, v. 26, p. 4374-4382, 2005.

61. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science**: the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990.

62. GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GÓMEZ, R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 35, p. 293-317, 1997.

63. MAURITZ, K., **Sol-Gel Technology**, Chemat Technology, Inc. 1998. Disponível em: <<http://www.solgel.com>>. Acesso em dez. 2007.

64. SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, Ed. Universidade de São Paulo, 1975.

65. CESARANO III, J.; ASSAYI. A. M. Stability of aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte, **Journal of the American Chemistry Society**, v. 71, n. 4, p. 250-255, 1988.

66. LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A.; THIM, G. P. Rotas de Síntese e a Homogeneidade dos Precursores de Mulita e Cordierita, **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 608-613, 1998.
67. FLORY, P. J. Gel and gelling processes. **Faraday Discussion Chemistry Society**, v. 57, p. 7, 1974.
68. ZELINSKI, B. J. J.; UHLMANN, D. R. Gel technology in ceramics, **Journal Physics and Chemistry of Solids**, v. 45, p. 1069-1090, 1984.
69. KANI, K.; MURAKAMI, H.; WATARI, K.; TSUZUKI, A.; TORII, Y. Sol-gel processing and pyroelectric properties of lanthanum-modified  $\text{PbTiO}_3$  thin films. **Journal of Material Science Letters**, n. 11, p. 1605-1607, 1992.
70. HSIANG, H. I.; LIN, S-C. Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of  $\text{TiO}_2$  gels. **Materials Science and Engineering A**, v. 380, p. 67-72, 2004.
71. GALEMBECK, A. Aluminium polyphosphate gels structural evolution probed by NMR spectroscopy, **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 14, n. 6, p. 930-935, 2003.
72. CHAKRABARTI, S.; SAHU, J.; BISWAS, A.; ACHARYA, H. N. Relationship between weight loss and shrinkage during gel drying, **Journal of Material Science Letters**, n. 11, p. 763-766, 2004.
73. GUANG, J.; SUN, X. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline  $\alpha$ -alumina powder, **Acta Materialia**, n. 48, p. 3103-3112, 2000.
74. SCHNEIDER Jr., S. J. **Engineered Materials Handbook**: ceramics and glasses, ASM International, v.4, 1991.
75. AIROLDI, C.; de FARIAS, R. F. Alóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.
76. BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Cerâmicas à base de zircônia. **Informativo Interno**, n. 20, p. 41, 1988.

77. KISI, H. E.; HOWARD, J. C. Crystal structure of orthorhombic zirconia in partially stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, p. 1757-1760, 1989.
78. HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 461-87, 2000.
79. KISI, E. H.; HOWARD, C.J. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. **Key Engineering Materials**, v. 153-154, p. 1-36, 1998.
80. PICONI, C; MACCAURO, R. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, p. 1-25, 1999.
81. FEDER, A.; ALCADA, J.; LIANES, M.; ANGLADA, M. Microstructure, mechanical properties and stability of nitrided Y-TZP. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 2955-2962, 2003.
82. RÜHLE, M.; CLAUSSEN, N.; HEUER, H. A. Transformation and microcrack toughening as complementary processes in ZrO<sub>2</sub>-toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, p. 208-212, 1986.
83. LANTERI, V.; HEUER, H. A.; MITCHELL, E. T. Tetragonal phase in the system ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Advances in Ceramics**, v. 12, p. 118-130, 1984.
84. SCHUBERT, H.; PETZOW, G., Microstructural investigations on the stability of yttria-stabilised tetragonal zirconia. **Advances in Ceramics**, v. 24A, p. 21-28, 1986.
85. MIAO, X.; SUN, D.; HOO, P. W.; LIU, J.; HU, Y; CHEN, Y. Effect of titania addition on yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics sintered at high temperatures. **Ceramics International**, v. 30, p. 1041-1047, 2004.
86. NONO, M. C. A; FREITAS, D. Cubic polycrystalline zirconia stabilized with yttrium and rare earth oxide mixture: Processing, phase and microstructure characterization. **Materials Science Forum**, v. 416-418, p. 525-530, 2003.
87. KURANAGA, C.; RIBEIRO, F. S. A.; FILGUEIRA, M. Estudo da sinterização da zircônia dopada com óxidos de terras raras a 5 GPa de pressão. **Cerâmica**, v. 51, p. 163-167, 2005.

88. RONG, Y. Phase transformations and phase stability in nanocrystalline materials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 9, p. 287-295, 2005.
89. RONG, Y.; MENG, Q.; ZHANG, Y.; HSU, T. Y.; (ZUYAO X.). Phase stability and its intrinsic conditions in nanocrystalline materials. **Materials Science and Engineering: A**, proceedings of the international conference on martensitic transformations, n. 25, v. 438-440, p.414-419, 2006.
90. ZHANG, Y; JIN, X. J., RONG, Y.; HSU, T. Y. ; (ZUYAO X.), JIANG, D. Y.; SHI, J. L. The size dependence of structural stability in nano-sized ZrO<sub>2</sub> particles. **Materials Science and Engineering A**, v. 438-440, p. 399-402, 2006.
91. WINTERER, M.; NITSCHKE, R.; REDFERN, T.; SCHMAHL, A. HAHN, H. Phase stability in nanostructured and coarse grained zirconia at high pressures **Nanostructured Materials**, v. 5, p. 679-688, 1995.
92. OLESHKO, V.P.; HOWE, J.M.; SHUKLA, S.; SEAL, S. High-resolution and analytical tem investigation of metastable-tetragonal phase stabilization in undoped nanocrystalline zirconia. **Journal Nanoscience Nanotechnology**, v. 4, p. 867-875, 2004.
93. GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, **Acta Mater**, v. 48, p. 1-29, 2000.
94. MENG, Q.; ZHOU, N.; RONG, Y.; CHEN, S.; HSU, T. Y. Size effect on the Fe nanocrystalline phase transformation, **Acta Mater** , v. 50, p. 4563-4570, 2002.
95. MENG, Q.; RONG, Y.; HSU, T. Y. The structural stability in nano-sized crystals of metals, **Science in China**, series E: technological sciences, n. 45, v.5, p. 485-494, 2002.
96. MENG, Q.; RONG, Y.; HSU, T. Y. Nucleation barrier for phase transformations in nanosized crystals, **Physics Review B**, v. 65, p. 1741181-1741188, 2002.
97. KITAKAMI, O.; SATO, H.; SHIMADA, Y. Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles, **Physics Review B**, v. 56, p. 13849-1854, 1997.

98. ASAKA, K.; TADAKI T.; HIROTSU, Y. Transmission electron microscopy and electron diffraction studies on martensitic transformations in nanometre-sized particles of Au-Cd alloys of near-equiatomic compositions. **Philosophical Magazine A**, v. 82, p. 463-478, 2002.
99. ASAKA, K.; HIROTSU, Y.; TADAKI, T. Transmission electron microscopy and electron diffraction study on structure and phase transformation of nanometre-sized Fe-15-30 at.% Ni alloy particles. **J Electron Microscop**, v. 48, n. 4, p. 387-391, 1999.
100. ASAKA, K.; HIROTSU, Y.; TADAKI, T. Facets of nanometer-sized Fe-Ni alloy particles and their change upon the martensitic transformation, **Materials Science Forum**, v. 327, p. 409-412, 2000.
101. NITSCHKE, R.; WINTERER M.; HAHN, H. Structure of nanocrystalline zirconia and yttria, **Nanostructured Materials**, v. 6, p. 679, 1995.
102. GARVIE, R. C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect, **J Phys Chem**, v. 69, p. 1238-1243, 1965.
103. ZU, X.; BIRNINGER, R.; HERR, U.; GLEITER, H. X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials, **Physics Review B**, v. 35, p. 9085-9090, 1987.
104. VINET, P.; SMITH, J.R.; FERRANTE, J.; ROSE, J. H. Temperature effects on the universal equation of state of solids, **Physics Review B**, v. 35, p. 1945-1953, 1987.
105. LANG, S. M. Axial thermal expansion of tetragonal ZrO<sub>2</sub>, between 1150° and 1700°C. **Journal American Ceramic Society**, v. 47, p. 641–644, 1964.
106. HOWARD, C. J.; HILL, R. J.; REICHERT, B.E. Structures of ZrO<sub>2</sub> polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction. **Acta Crystallogr. B**, v. 44, p. 116–120, 1988.
107. BAKER, H. **Alloy Phase Diagrams**. Ohio, USA: ASM International, 1992.
108. CHEN, I. W.; CHIAO, Y. H. Martensitic nucleation in ZrO<sub>2</sub>, **Acta Metall.**, v. 31, p. 1627-1638, 1983.

109. SHUKLA, S.; SEAL, S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilization in zirconia. **International Materials Review**, v. 50, n. 1, p 45-64, 2005.
110. KERAMIDAS, V. G.; WHITE, W. B. Raman scattering study of the crystallization and phase transformations of ZrO<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 57, p. 22-24, 1974.
111. TANI, E.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Formation of ultrafine tetragonal ZrO<sub>2</sub> powder under hydrothermal conditions, **Journal American Ceramic Society**, v. 66, p. 11-14, 1983.
112. HU, M. Z.-C.; HUNT, R. D.; PAYZANT, E. A.; HUBBARD, C. R. Nanocrystallization and phase transformation in monodispersed ultrafine zirconia particles from various homogeneous precipitation methods. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, p. 2313-2320, 1999.
113. BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; LEONELLI, C.; SILIGARDI, C.; PELLACANA, G. C. Microwave-hydrothermal synthesis of nanocrystalline zirconia powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 2728-2730, 2001.
114. YANWEI, Z.; GAGHERAZZI, G.; POLIZZI, S. The local structure characterization and resulting phase-transition mechanism of amorphous ZrO<sub>2</sub>. **Journal Materials Science**, v. 30, p. 2153-2158, 1995.
115. CYPRES, R.; WOLLAST, R.; RAUCQ, Contribution on the Polymorphic Conversion of Pure Zirconia. **J. Ber. Deut. Keram. Ges.**, v. 40, p. 527-532, 1963.
116. BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O.; LOPEZ, T.; GÓMEZ, R.; XIAO, T. D.; STRUTT, P. R. Nanocrystalline tetragonal zirconia stabilized with yttrium and hydroxyls. **Nanostructured Materials**, v. 12, p. 593-596, 1999.
117. GUTZOV, S.; PONAHOLO, J.; LENGAUER, C. L.; BERAN, A. Phase characterization of precipitated zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, p. 1649-1652, 1994.
118. BLESA, M. A.; MAROTO, A. J. G.; PASSAGGIO, S. I.; FIGLIOLIA, N. E.; RIGOTTI, G. Hydrous zirconium dioxide: interfacial properties, the formation of monodisperse spherical particles, and its crystallization at high temperatures. **Journal Materials Science**, v. 20, n. 12, p. 4601-4609, 1985.

119. GEICULESCU, A. C.; SPENCER, H. G. Thermal decomposition and crystallization of aqueous sol-gel derived zirconium acetate gels: effects of the additive anions. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 17, n. 1, p. 25-35, 2000.
120. XIAO, T. D.; BOKHIMI, X.; GARCIA-RUIZ, A.; MORALES, A.; WANG, D. M.; CHEN, H.; STRUTT, P. R. Stabilization and transformation of the phases in nanostructured zirconia prepared by wet chemical synthesis route. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, p. 261-622, 1998.
121. NORMAN, C. J.; GOULDING, P. A.; MCALPINE, I. Role of anions in the surface area stabilisation of zirconia. **Catalysis Today**, v. 20, p. 313-322, 1994.
122. PARIDA, K. M.; PATTNAYAK, P. K. Studies on  $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ : I. Effect of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  on Textural and Acidic Properties of  $\text{ZrO}_2$ . **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 182, p. 381-387, 1996.
123. SHUKLA, S.; SEAL, S., S. Phase stabilization in nanocrystalline zirconia **Rev. Advanced Materials Science**, v. 5, p. 117-20, 2003.
124. CHEN, S.-G; YIN, Y-S; WANG, D.-P. Experimental and theoretical investigation on the correlation between aqueous precursors structure and crystalline phases of zirconia. **Journal Molecular Structure**, v. 690, p. 181-187, 2004.
125. GUO, G.-Y.; CHEN, Y.-L. A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 1675-1682, 2005.
126. AFANASIEV, A.; THIOILLIER, A.; BREYSSE, M.; DUBOIS, J. L. . Control of the textural properties of zirconium oxide. **Topics in Catalysis**, v. 8, n. 3-4, p. 147-160, 1999.
127. CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Pennsylvania, USA: Technomic Publishing Company, 1998.
128. BELIN, S; SANTOS, L. R. B.; BRIOIS, V.; LUSVARDI, A.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; CHARTIE, T.; LARBOT, A. Preparation of ceramic membranes from surface modified tin oxide nanoparticles. **Colloids and Surface. A**, n. 216, p. 195-206, 2003.

129. KEIZER, K.; UHLHORN, R. J.; VAN-VUREN, R. J.; BURGGRAAF, A. J. Gas separation mechanisms in microporous modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes. **Journal Membrane Science**, v. 39, p. 285-300, 1988.
130. DRIOLI, I. Membranology: an interdisciplinary science. **Russian Chemistry Bulletin**, v. 42, n. 5, p. 777-790, 1993.
131. LARBOT, A.; FABRE, J. P.; GUIRZARD, C.; COT, L. Inorganic membranes obtained by sol-gel techniques. **Journal Materials Science**, v. 39, p. 203-212, 1998.
132. KLEIN, L. C.; YU, C.; WOODMAN, R.; PAVLIK, R. Microporous oxides by the sol-gel process: synthesis and applications. **Catalysis Today**, n. 14, p. 165-173, 1992.
133. LARBOT, A.; FABRE, J. P.; COT, L. New Inorganic Ultrafiltration Membranes: Titania and Zirconia Membranes. **Journal American Ceramic Society**, v. 72, p. 257-261, 1989.
134. ETIENE, J.; LARBOT, A.; JULBE, A.; GUIZARD, C.; COT, L. A microporous zirconia membrane prepared by the sol-gel process from zirconyl oxalate. **Journal Membrane Science**, v. 86, p. 95-102, 1994.
135. JU, X.; HUANG, P.; XU, N.; SHI, J. A study of pore size distribution and mean pore size on unsupported gamma-alumina membranes prepared by modifications introduced in the alkoxide hydrolysis step. **Journal Membrane Science**, v. 202, p. 63-71, 2002.
136. BRESSEKHOUD, Y.; ROBERT, D.; WEBER, J. V. Synthesis of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticles: optimization of the preparation conditions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, p. 47-53, 2003.
137. RADON, J.; MARDILOVICH, P. P.; GOVYADINOV, A. N.; PATERSON, R. Computer Simulation of Inorganic Membrane Morphology Part 3. Anodic Alumina Films and Membranes. **Journal Colloid Interface Science**, v. 169, p. 335-341, 1995.
138. ALAMI-YOUNSSI S.; LARBOT, A.; PERSIN, M.; SARRAZIN, J.; COT, L. Gamma alumina nanofiltration membrane: Application to the rejection of metallic cations. **Journal Membrane Science**, v. 91, p. 87-95, 1994.

139. ALAMI-YOUNSSI S.; LARBOT, A.; PERSIN, M.; SARRAZIN, J.; COT, L., Preparation of a  $\gamma$ -alumina nanofiltration membrane. **Journal Membrane Science**, v. 97, p. 167-173, 1994.
140. ALBANI, M. I. D.; ARCIPRETE, C. P. A study of pore size distribution and mean pore size on unsupported gamma-alumina membranes prepared by modifications introduced in the alkoxide hydrolysis step. **Journal Membrane Science**, v. 69, p. 21-28, 1992.
141. BRINKER, C. J.; RAMAN, N. K.; LOGAN, M. N.; SEHGAL, R.; ASSINK, R. A.; HUA, D. W.; WARD, T. L. Structure-property relationships in thin films and membranes . **Journal Sol-Gel Science & Technology**, n. 4, p. 117-133, 1995.
142. **Chemat Technology**. 1998. Disponível em: <<http://www.chemat.com/html/solgel.html>>. Acesso em nov. 2007.
143. PURCHAS, D. B. **Handbook of filter media membranes**: elsevier advanced technology. Oxford, UK: Elsevier Science, 1996.
144. **GEA Filtration Division**. Disponível em: <<http://www.geafiltration.com>> Acesso em: fev. 2008.
145. BENFER, S.; POPP, U.; RICHTER, H.; SIEWERT, C.; TOMANDL, G. Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 22-23, p. 231-237, 2001.
146. WARREN B.E. **X-ray Diffraction**, Addison-Wesley, p. 254, 1969
147. BALZAR, D. **Strain and defects by analyzing diffraction-line broadening**. Boulder, Co: NIST, 2003. Disponível em: <<http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/research.html>> Acesso em: mai. 2007.
148. BALZAR, D. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis, microstructure analysis from diffraction. **International Union of Crystallography**, p. 7, 1999.
149. VIVES, S.; GAFFET, E.; MEUNIER, C. X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders. **Materials Science Engineering A366**, p. 229-238, 2004.

150. UYEDA R. Studies of ultrafine particles in Japan: Crystallography, methods of preparation and technological applications. **Progress in Materials Science**, n. 35, p. 1-96, 1991.
151. FRIEDLANDER, S.K.; JANG, H.D.; RYU, K.H. Elastic behavior of nanoparticle chain aggregates. **Applied Physics Letter**, v. 72, p. 173, 1998.
152. ZACHARIAH, M.R. **Flame processing, in-situ characterization, and atomistic modeling of nanoparticles in the reacting flow group at NIST**. In Proc. Joint NSF-NIST Conf. on Ultrafine Particle Eng., 1994.
153. EKSTRÖM, T.; CHATFIELD, C.; WRUSS, W.; MALY-SCHREIBER, M. The use of ray diffraction peak-broadening analysis to characterize ground  $Al_2O_3$  powders, **Journal Mat. Res**, n. 20, p. 1266-1274, 1985.
154. KOICHI, L.; KEISHI, G.; KO, H. **Power Technology Handbook**, New York: Marcel Dekker, 1991.
155. CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
156. OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.
157. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, **Journal American Chemical Society**, n. 60, p. 309-319, 1938.
158. WEBB, P. A. **Analytical methods in fine particle technology**. Micrometrics Instrument Corp. Norcross, 1997.
159. S SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.
160. IMELIK, B.; VEDRINE, J. C. **Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials**. New York , London: Plenum Press, 1993.

161. BUTLER, I. S.; HARROD, J. F. **Química inorgánica: principios e aplicaciones**. Wilmington, Delaware, USA: Addison-Wesley Iberoamericana, 1992.
162. BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances I: computations from nitrogen isotherms. **Journal American Chemistry Society**, v. 73, p. 373-380.
163. WU, J. C-S., CHENG L-C. An improved synthesis of ultrafiltration zirconia membranes via the sol-gel route using alkoxide precursor. **Journal Membrane Science**, v. 167, p. 253-261, 2000.
164. BITEA, C.; WALTHER, C.; KIM, J.; GECKEIS, H.; RABUNG, T.; SCHERBAUM, F. J.; CACUCI, D. G. Time-resolved observation of ZrO<sub>2</sub>-colloid agglomeration. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 215, 55-66, 2003.
165. CHOW, G.M.; NOSKOVA, N.I. **Nanostructured Materials: Science and Technology**. Kluwer, Netherlands: 1998.
166. HU M. Z. C., HARRIS M. T., BYERS C. H. Nucleation and growth for synthesis of nanometric zirconia particles by forced hydrolysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, p. 87-99, 1998.
167. BALZAR D. Microstructure Analysis from diffraction: **Voigt- Function model in diffraction line-broadening analysis**. Boulder: CO. International Union of Crystallography, 1999.
168. BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O.; PORTILLA, M.; LÓPEZ, T.; TZOMPANTZI, F.; GÓMEZ, R. Tetragonal nanophase stabilization in nondoped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts. **J Solid State Chem**, v. 135, p. 28-35, 1998.
169. DUNUWILA, D. D.; GAGLIARDI, C. D.; BERGLUND, K. A. Application of controlled hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide to produce sol-gel-derived thin films. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 1556-1562, 1994.
170. LAAZIZ, I.; LARBOT, A.; JULBE, A; GUIZARD C.; COT, L. Hydrolysis of mixed titanium and zirconium alkoxides by an esterification reaction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 98, p. 393-403, 1992.

171. KSAPABUTR, S. B.; GULARI, E.; WONGKASEMJIT, S. Preparation of zirconia powders by sol-gel route of sodium glycozirconate complex, **Powder Technology**, 148, p. 11-14, 2004.
172. ZHAN, Z.; ZENG, H.C. A catalyst-free approach for sol-gel synthesis of highly mixed  $ZrO_2$ - $SiO_2$  oxides. **Journal Non-Crystalline Solids**, 243, p. 26-38, 1999.
173. BHAGWAT, M.; RAMASWAMY, V. Synthesis of nanocrystalline zirconia by amorphous citrate route: structural and thermal (HTXRD) studies. **Mat Res Bul**, 39, p. 1627-1640, 2004.
174. WAN, C.; MOTOHASHI, Y.; HARJO, S. Effect of superplastic deformation on thermal expansion behavior of tetragonal zirconia polycrystals. **Materials Transactions**, v. 44, 1053-1056, 2003.
175. EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R. A. **Nanomaterials: synthesis, properties and applications**, London: Physics Publishing, 1996.
176. FAN, M. **Engineered materials handbook: ceramic and glasses**. 1991, v. 4, p. 270.
177. REES J. S. **Principles of ceramic processing**. New York: John Wiley & Sons, 1994.
178. FUNK, J. E.; DINGER, D. R. Particle packing, part II: review of packing of polydisperse particle systems. **Interceram**, n. 41, v. 2, p. 95-97, 1992.
179. McGEARY, R. K. Mechanical packing of spherical particles, **Journal of American Ceramic Society**, v. 44, p. 513-522, 1961.
180. GERMAN, R. M. The role of particle packing density in powder injection molding, **Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics**, v. 5, p. 81-110, 1992.
181. NUNES, R. A. **Material didático da disciplina de caracterização**. Capítulo Características dos Pós. Rio de Janeiro: DCMM-PUC-Rio, 2003.
182. HALL, N. **Neoquímica: a química moderna e suas aplicações**. Porto Alegre: Bookman, 2004.

183. PAVAN, F. A.; MAGALHÃES, W. F.; LUCA, M. A.; MORO C. C.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. A characterization study of xerogel silicapropylaniline powders, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 311, p. 54-60, 2002.

184. HAO, Y.; LI, J.; YANG, X.; WANG, X.; LU, L. Preparation of  $ZrO_2-Al_2O_3$  composite membranes by sol-gel process and their characterization, **Materials Science and Engineering A**, v. 367, p. 243-247, 2004.

185. DJURADO, E., BOUVIER, P.B., LUCAZEAU, G., Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman spectrometry, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 149, p. 399-407, 2000.

186. PUROHIT, R. D., SAHA, S., TYAGI, A.K., Combustion synthesis of nanocrystalline  $ZrO_2$  powder: XRD, Raman spectroscopy and TEM studies, **Materials Science and Engineering B**, v.130, p. 57-60, 2006.