



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS AVANÇADOS VIA ULTRASSONIFICAÇÃO

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

**Renan Borges Marques (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: marques.renan@outlook.com.br**

**Sergio Luiz Mineiro (LAS/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: sergio.mineiro@inpe.br**

COLABORADORES

Adriano Cavalca Alves (LAS/CTE/INPE)

Junho de 2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por todo apoio concedido durante minha vida acadêmica.

Agradeço ao Dr. Sergio Luiz Mineiro pela supervisão, orientação, amizade, paciência, conselhos e por todo seu conhecimento compartilhado ao longo deste projeto.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e pela oportunidade cedida, onde fortaleci meu conhecimento em Ciência e Tecnologia de Materiais Cerâmicos.

Ao Eng. Quím. Adriano Cavalca Alves pelo apoio e pelos preciosos conhecimentos compartilhados.

À pesquisadora Maria Lucia Brison por todo o suporte na utilização e obtenção das imagens via MEV.

Aos demais estudantes do LAS/CTE/INPE pelo companheirismo.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais da Coordenação de Laboratórios Associados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE) pela utilização de suas instalações e recursos que contribuíram para a viabilidade deste projeto.

À secretária Egídia Rosa, pelo suporte e informações sobre a bolsa do PIBIC/INPE/CNPq.

RESUMO

Sonoquímica é um campo da Química onde se estuda a influência das ondas ultrassônicas sobre os sistemas químicos e permite a síntese de uma grande variedade de materiais, inclusive nanoestruturados. Em sistemas cerâmicos, quando os reagentes estão em suspensão, significativas alterações químicas e físicas podem ocorrer pelo efeito ultrassom. Este efeito é originário principalmente do fenômeno de cavitação acústica. O método de ultrassom tem capacidade para alteração da morfologia superficial, da composição e da reatividade do material particulado, como é o caso dos pós cerâmicos. Como consequência, estes materiais tornam-se mais reativos, facilitando a síntese final e podendo reduzir a temperatura e o tempo de tratamento térmico para a obtenção das cerâmicas, quando comparado aos processos convencionais. A motivação deste projeto ocorre pela necessidade da incorporação desta técnica nas pesquisas feitas pelo Grupo Tecamb (Laboratório de Tecnologias Ambientais) do LAS/CTE/INPE para a aquisição de conhecimento das potencialidades da utilização do equipamento de ultrassom assim como a obtenção de parâmetros de operação para aplicações nos projetos do grupo. Este trabalho tem como objetivo a utilização do método da ultrassonificação na sintetização de pós cerâmicos de zircônia com composições homogêneas e redução do tamanho de partículas e aglomerados. A síntese do material foi realizada pela rota química de precipitação, utilizando oxicloreto de zircônio octo-hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) como material precursor. O dióxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2) é um óxido que vem sendo utilizado como um material com grandes aplicações tanto na área científica quanto na tecnológica, devido às suas excelentes propriedades elétricas e estruturais. As cerâmicas produzidas a partir da zircônia possuem alta rigidez, dureza, resistência química e baixa condutividade térmica. As propriedades dos pós obtidos, como a morfologia e o tamanho de partículas, o estado de aglomeração das partículas, a área superficial e as fases cristalinas, foram correlacionados com os parâmetros de processamento, como o tempo e a potência de ultrassom empregados, e com os parâmetros de calcinação, como os tempos e as temperaturas utilizadas. A síntese química resultou na formação de partículas de tamanhos nanométricos abaixo de 100 nm. Os pós processados se apresentaram na forma de aglomerados devido à alta reatividade do material particulado. Para se ter um controle da formação de aglomerados na obtenção de nanopartículas é necessário a complementação da pesquisa, com inclusão de novos componentes e estudos de parâmetros de processamento para minimizar o estado de aglomeração das partículas.

INDICE

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	vi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Sonoquímica.....	4
2.2 Ultrassom.....	5
2.3 Estrutura e características da zircônia.....	6
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	8
3.1 Síntese dos pós via ultrassom.....	8
3.2 Identificação das fases cristalinas por DRX.....	9
3.3 Cálculo do tamanho médio de cristalito.....	10
3.4 Análise dos pós por microscopia eletrônica de varredura.....	10
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	11
4.1 Perda de massa dos pós obtidos.....	11
4.2 Análise das micrografias (MEV)	12
4.3 Caracterização por difração de raios X.....	14
4.4 Tamanho do cristalito calculado.....	16
5 CONCLUSÕES.....	17
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	18

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Aparato típico do ultrassom, com imersão direta da ponta ultrassônica.....	1
Figura 2.1 - Formação de um micro jato líquido durante o colapso de uma bolha próxima a uma superfície sólida.....	5
Figura 2.2 - Representação esquemática das três fases da ZrO ₂ cristalina e os correspondentes grupos espaciais cristalográficos: (a) Cúbico (Fm3m), (b) tetragonal (P42/nmc) e (c) monoclinico (P21/c)	6
Figura 2.3 - Temperaturas das transformações de fase na zircônia.....	7
Figura 3.1 - Representação esquemática da montagem do equipamento Sonics VCX-750 para síntese das amostras.....	8
Figura 4.1 - Gráfico da perda de massa dos pós sintetizados em função da temperatura de calcinação.....	11
Figura 4.2 - Micrografias dos pós após a secagem: (a) síntese A e (b) síntese B.....	12
Figura 4.3 - Micrografias dos pós calcinados em (a) 700 °C (b) e 850 °C da síntese B.....	13
Figura 4.4 - Micrografias dos pós calcinados em 1000 °C: (a) síntese B e (b) síntese A...	14
Figura 4.5 - Difratoformas de raios X após as calcinações do pó obtido pela síntese A....	15
Figura 4.6 - Difratoformas de raios X após as calcinações do pó obtido pela síntese B....	16
Figura 4.7 - Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação..	16

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Parâmetros de secagem e calcinação do pó ZrO ₂ para síntese A	9
--	---

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

LAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

CTE - Coordenação de Laboratórios Associados

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

PIBIC - Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica

°C - Graus Celsius

DRX – Difractometria de raios X

EDX – Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

h - Hora

min – Minuto

mm – Milímetro

g - grama

% - Porcentagem

MPa – Megapascal

atm – Atmosfera

rpm - Rotações por minuto

ZrO₂ . Dióxido de zircônio ou zircônia

ZrOCl₂.8H₂O - Oxidocloreto de zircônio octo-hidratado

NH₄OH - Hidróxido de amônio

CuK α - Radiação característica de raios X do cobre

kV - Kilovolt

mA – Microampere

Hz - Hertz

° - graus

θ - Ângulo característico em análise de raios X (theta)

μm – Micrômetro

nm – Nanômetro

PVA – Álcool polivinílico

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

1 INTRODUÇÃO

O emprego do ultrassom em sínteses químicas, área conhecida como sonoquímica, permite a síntese de uma grande variedade de materiais, inclusive nanoestruturados, a partir da irradiação do ultrassom. Neste método se estuda a influência das ondas ultrassônicas nos sistemas químicos e nos materiais por ele obtidos. Para que o ultrassom seja gerado, uma corrente elétrica alternada de alta frequência é aplicada a um material piezoelétrico conectado ao componente metálico, usualmente titânio ^(1,2). A Figura 1.1 mostra um esquema típico da utilização do ultrassom.

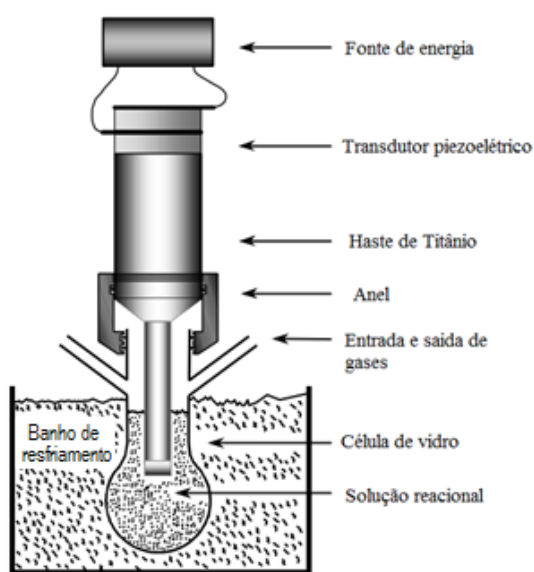


Figura 1.1 - Aparato típico do ultrassom, com imersão direta da ponta ultrassônica.
Imagem adaptada de (1).

Com a transmissão de energia, significativos efeitos ocorrem, como alterações físicas e químicas. Estes efeitos são principalmente causados pelos fenômenos de cavitação acústica, onde ocorre a formação, crescimento e colapso de microbolhas de gás no interior da solução. O colapso das bolhas gera altas tensões de cisalhamento e forças hidrodinâmicas que conseguem modificar estruturas químicas, devido as condições especiais de temperatura, de pressão e taxa de resfriamento. Devido ao efeito de alta taxa de reação com condições de reação controláveis, o método de ultrassom tem capacidade para alteração da morfologia superficial, na composição e na reatividade do material particulado, como é o caso dos pós cerâmicos ^(3,4).

O dióxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2), é um óxido que vem sendo utilizado como um material com grandes aplicações tanto na área científica quanto na tecnológica, devido às suas excelentes propriedades elétricas e estruturais. As cerâmicas produzidas a partir da zircônia possuem alta rigidez, dureza, resistência química e baixa condutividade térmica ⁽⁵⁾. O óxido de zircônio puro, sem agentes dopantes, à pressão ambiente, apresenta três estruturas diferentes até seu ponto de fusão em 2650 °C. Em temperatura ambiente possui estrutura monoclinica, a 1170 °C passa para a fase tetragonal e em 2370 °C possui a estrutura cúbica do tipo fluorita ⁽⁵⁾. A zircônia para ser utilizada como material estrutural requer a estabilização das fases tetragonal e cúbica. Esta transformação evita a mudança reversível tetragonal para monoclinica, que ocorre durante o resfriamento da cerâmica, a qual foi sujeita a temperaturas superiores a de transformação de fase. Durante o aquecimento ocorre um aumento de 3 a 5 % em seu volume, isso gera a propagação de trincas que podem levar o material a fratura. Sendo assim, o uso de cerâmicas de zircônia pura como elementos estruturais é inviabilizado em altas temperaturas ⁽⁶⁾. Dependendo do dopante escolhido, do pH utilizado na síntese, do método de preparação, da temperatura e do mecanismo cinético, as propriedades da zircônia estabilizada podem ser alteradas ⁽⁷⁾. A zircônia parcialmente estabilizada possui uma resistência mecânica elevada, devido à introdução de átomos estabilizantes na rede, provocando vacâncias de oxigênio e mantendo o balanço das cargas. A zircônia totalmente estabilizada na forma tetragonal possui grande aplicação mecânica e estrutural devido à sua alta resistência mecânica, rigidez e resistência a impactos. A zircônia totalmente estabilizada na forma cúbica é aplicável principalmente em elementos de aquecimento, sensores de oxigênio e células de combustível, devido principalmente à alta mobilidade dos íons oxigênio em sua estrutura ⁽⁸⁾

Este projeto tem como objetivo a utilização do método da ultrassonificação na obtenção de cerâmicas avançadas, especificamente através das seguintes propostas apresentadas: formação de composições cerâmicas via homogeneização de misturas de pós comerciais, a redução do tamanho das partículas de pós cerâmicos e a síntese química de materiais cerâmicos. Neste trabalho relatamos a preparação de nano partículas de óxido de zircônio através da utilização de ultrassonificação. As propriedades dos pós sintetizados, como morfologia e tamanho de partículas, estado de aglomeração das partículas e as fases cristalinas obtidas, serão correlacionadas com os parâmetros adotados no processamento por ultrassom, como o tempo de operação e a potência; e com parâmetros de calcinação, como tempo e as temperaturas utilizadas no tratamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sonoquímica

A síntese química assistida por ultrassom é definida como sonoquímica, uma técnica que permite a síntese de uma grande variedade de materiais nanoestruturados devido à irradiação de ondas ultrassônicas em um meio líquido ^(1,9).

Na aplicação da sonoquímica as implicações químicas surgem devido a um fenômeno denominado como cavitação acústica, processo caracterizado pela formação, crescimento e colapso de bolhas em meio líquido, onde as temperaturas podem atingir até 5000 °C e as pressões por volta de 1000 atm, onde as bolhas formadas tem um tempo de vida muito curto, cerca de alguns microssegundos, estas são algumas das características responsáveis pelas reações químicas de alta energia ^(1,9). Esta técnica é controlada por meio de parâmetros que incluem a amplitude e a frequência do campo sonoro aplicado, a temperatura, a pressão de vapor, a densidade de núcleos em solução, além da geometria da sonda emissora de irradiação ⁽¹⁰⁾.

Durante o processo de rarefação da onda sonora formam-se as bolhas geradas por cavitação acústica, este processo é tão intenso que a estrutura líquida desta bolha é literalmente dilacerada, num colapso implosivo formando microbolhas ⁽¹¹⁾. A etapa que implica no crescimento das bolhas de cavitação ocorre devido à difusão de vapor do soluto no volume das mesmas, as quais foram geradas pelo movimento vibratório das ondas. Posteriormente ao crescimento, que vai depender do líquido e da frequência das ondas, elas atingem o estágio final, em que então colapsam provocando a quebra das ligações químicas ⁽¹²⁾. Os efeitos mecânicos e químicos do colapso da bolha afetam duas regiões distintas: dentro da própria bolha, que neste caso, pode ser pensada como um microrreator de alta pressão e temperatura, e nas vizinhanças imediatas da bolha em que a onda de choque produzida durante o colapso cria intensas forças de cisalhamento ⁽¹¹⁾.

Em se tratando da síntese de novos materiais, a cavitação acústica serve como um precursor para concentrar a energia difusa do som para um conjunto único de condições, isso produz materiais com propriedades únicas, partindo dos precursores dissolvidos em solução. Em líquidos puros, a cavidade da bolha permanece esférica durante o colapso, pois ao seu redor o meio é uniforme. Já em sistemas do tipo líquido- sólido, devido à não homogeneidade do meio, a cavidade da bolha em colapso próximo a uma superfície sólida é assimétrica, uma

vez que jatos líquidos de alta velocidade são impostos a sua superfície, criando danos por ondas de choque na mesma. Tal situação pode ser mais bem visualizada na Figura 2.1.



Figura 2.1 - Formação de um micro jato líquido durante o colapso de uma bolha próxima a uma superfície sólida ^(1,9).

Muitos trabalhos vêm sendo publicados relatando as vantagens da técnica sonoquímica em relação a outros métodos de síntese, resultados das condições únicas alcançadas durante o fenômeno de cavitação acústica, tais como: possibilidade de obtenção de diversas morfologias em nanoescala, e principalmente em relação ao tempo de síntese das amostras ^(1,9).

2.2 Ultrassom

O ultrassom é caracterizado por ondas sonoras de alta frequência. Estas ondas vão além das que o ouvido humano é capaz de identificar. O ouvido humano identifica faixas entre 20 Hz e 20 kHz, sendo que a faixa de propagação dos ultrassons encontra-se acima de 20 kHz. A utilização do ultrassom como ferramenta abrange os mais diversos campos, tais como, medicina, engenharia, entre outros, porém, sua aplicação em no campo da química tem se desenvolvido mais fortemente apenas nos últimos anos ⁽¹⁰⁾. Quando às suas aplicações, envolvem faixas de baixa potência, o ultrassom não provoca mudanças químicas permanentes no meio que atravessa, sendo utilizado fundamentalmente, neste caso, em dispositivos de diagnóstico médico, mapeamento marítimo, processos de limpeza, entre outros. Entretanto, quando o ultrassom é utilizado numa faixa de alta potência, com frequências entre 20 e 100 kHz, ele é capaz de influenciar a reatividade química de um meio, uma vez que neste intervalo de frequências é possível gerar ondas de amplitudes (e conseqüentemente energias) muito grandes, capazes de promover alterações químicas no meio em que se propaga, sendo este o princípio fundamental da sonoquímica ⁽¹³⁾.

2.3 Estrutura e características da zircônia

As aplicações que envolvem a utilização da zircônia, entre outras, são: como materiais refratários na construção de fornos, espelhos para laser, condutores iônicos, componentes eletrônicos e pigmentos ⁽¹⁴⁾. A zircônia totalmente estabilizada na forma cúbica é aplicável principalmente em elementos de aquecimento, sensores de oxigênio e células de combustível, devido principalmente à alta mobilidade dos íons oxigênio em sua estrutura ⁽⁵⁾. A Zircônia é um óxido que vem sendo muito utilizado nos últimos anos, principalmente em aplicações que exigem propriedades termomecânicas, eletroeletrônicas e químico-biológicas. Em termos de propriedades elétricas, esses materiais exibem alta condutividade iônica em elevadas temperaturas ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) o que permite seu uso em sensores de oxigênio, sensores de umidade, células a combustível de óxido sólido, e outros dispositivos nos quais esta propriedade seja requerida ⁽¹⁵⁾. As principais propriedades da zircônia são o alto ponto de fusão (2680°C), expansão térmica similar à do ferro, elevada resistência ao desgaste e à corrosão, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica e à abrasão, alta tenacidade, resistência ao choque térmico, alto índice de refração e boa condutividade iônica ⁽¹⁶⁾. A zircônia à pressão atmosférica e temperatura ambiente, apresenta três fases alotrópicas: monoclinica, tetragonal e cúbica (Figura 2.2). Em altas pressões e temperaturas ou após resfriamento rápido até temperaturas próximas ou inferiores à do nitrogênio líquido observa-se à estrutura ortorrômbica. Este polimorfismo restringe seu uso na indústria cerâmica ⁽¹⁷⁾.

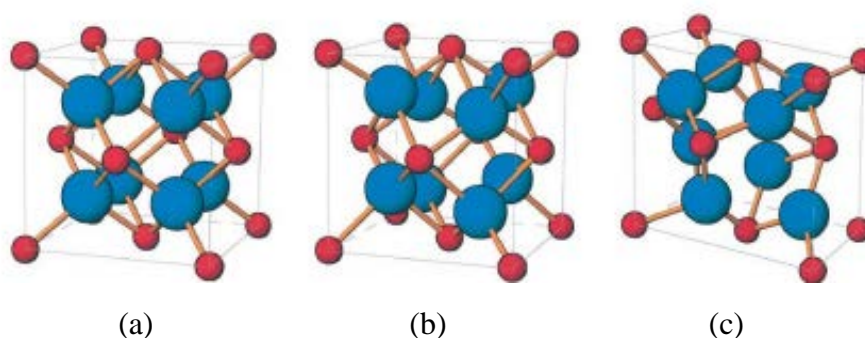


Figura 2.2 - Representação esquemática das três fases da ZrO_2 cristalina e os correspondentes grupos espaciais cristalográficos: (a) cúbico ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), (b) tetragonal ($\text{P}42/\text{nmc}$) e (c) monoclinico ($\text{P}21/\text{c}$) ⁽¹⁸⁾.

O processo de transformação de fase ocorre quando a zircônia é submetida ao aquecimento. Abaixo são mostradas as temperaturas das transformações de fase na zircônia (Figura 2.3).

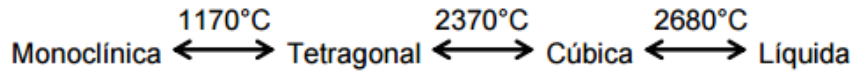


Figura 2.3 - Temperaturas das transformações de fase na zircônia.

A fase monoclinica é estável até 1170 °C, a partir da qual se transforma em tetragonal, que é estável até 2370 °C e, a partir dessa temperatura, a fase estável é a cúbica tipo fluorita, que existe até 2680 °C, seu ponto de fusão. A transformação da fase monoclinica para tetragonal, conhecida como transformação martensítica, leva a um aumento de volume de aproximadamente 3-5% durante o resfriamento ⁽¹⁹⁾. Caso não haja o acomodamento das tensões geradas pela expansão volumétrica, muitas microtrincas são formadas, o que resulta em uma grande diminuição da resistência mecânica das cerâmicas fabricadas apenas com zircônia pura, tornando o seu uso impossível a determinadas aplicações em que há aumento de temperatura no processo ⁽²⁰⁾.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

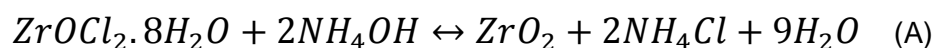
3.1 Síntese dos pós via ultrassom

Todos os reagentes utilizados neste trabalho eram de grau analítico. O processador ultrassônico utilizado na pesquisa é do fabricante Sonics modelo Vibra-Cell VCX750, montagem ilustrada abaixo na Figura 3.1.



Figura 3.1 - Representação esquemática da montagem do equipamento Sonics VCX-750 para síntese das amostras.

Foram realizadas duas sínteses (A e B) do pó de zircônia, diferenciando-se pelos parâmetros de processamento de ultrassonificação, partindo-se do oxicloreto de zircônio octo-hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$). A reação global da reação pode ser mostrada pela Equação (A):



Na síntese A, inicialmente diluiu-se com auxílio do ultrassom o oxicloreto de zircônio em água durante 15 minutos com amplitude de 70 %. Após a diluição, adicionou-se lentamente hidróxido de amônio, obteve-se uma solução espessa de cor branca, atingindo temperaturas de aproximadamente 65 °C com 15 minutos de ultrassom. O pH medido foi de aproximadamente 10. Após a mistura, o material foi submetido a ciclos de filtração a vácuo e lavagens utilizando água deionizada. O reagente nitrato de prata foi utilizado para observar a existência de resíduos após a lavagem. Por fim, foi realizado dois ciclos de lavagens

utilizando álcool etílico seguido de filtragem do material. O processo de secagem foi realizado de maneira dinâmica, utilizando-se um rotoevaporador, com o banho de água na temperatura de aproximadamente 80 °C durante 1 h. Após o processo de secagem o material seguiu para a calcinação. Foram determinadas temperaturas para os estudos entre 400 e 1000 °C. As temperaturas foram atingidas com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto e permanência por 1 h na temperatura de patamar. Após a calcinação, o material foi pesado e caracterizado. A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros de secagem utilizados durante a síntese A.

Tabela 3.2 - Parâmetros de secagem e calcinação do pó ZrO₂ para síntese A.

SECAGEM equipamento	TEMPERATURA °C	TEMPO h	TAXA AQUEC °C/min
ROTOEVAPORADOR	400	1	10
ROTOEVAPORADOR	500	1	10
ROTOEVAPORADOR	550	1	10
ROTOEVAPORADOR	700	1	10
ROTOEVAPORADOR	850	1	10
ROTOEVAPORADOR	1000	1	10

A síntese B teve como objetivo empregar no sistema menor quantidade de energia durante o processamento ultrassônico. Esta síntese foi realizada de maneira similar a síntese A, com algumas modificações de parâmetros. A adição do hidróxido de amônio foi realizada durante a utilização do ultrassom, porém, com controle da temperatura da solução, que permaneceu em aproximadamente 5 °C durante a síntese. A amplitude do ultrassom foi reduzida para 45 % e o seu modo de funcionamento foi ajustado para operar de forma pulsada. O método de secagem da síntese B foi alterado para um modo estático, utilizando-se um dessecador em vácuo com sílica-gel para a absorção da umidade. As temperaturas utilizadas na calcinação se mantiveram as mesmas utilizadas na síntese A, assim como os métodos e parâmetros de análises.

3.2 Identificação das fases cristalinas por DRX

A identificação das fases cristalinas foi realizada por difratometria de raios X (DRX). O difratômetro utilizado é da marca Panalytical modelo X'Pert. A identificação das fases presentes foi feita utilizando o programa X'Pert HighScore. Os picos observados no

difratograma foram comparados com as fichas do JCPDS/ICDD, encontradas no banco de dados do programa. Os parâmetros estabelecidos para a análise das amostras foram radiação $K\alpha_{Cu}$ obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de 2θ entre 10 e 90° e varredura com passo angular de 0,02°.

3.3 Cálculo do tamanho médio de cristalito

O tamanho médio de cristalito das amostras calcinadas foi realizado pela Equação (B). O cálculo foi determinado pela medida da largura a meia altura (FWHM) dos picos mais intensos correspondentes às fases monoclinica e tetragonal, segundo a equação de Scherrer (21,22).

$$D = (0,9 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (B)$$

Nesta equação, D é o tamanho do cristalito (nm), λ é o comprimento de onda (0,1540 nm), β é a largura a meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de difração. A correção do valor de β foi feita pela subtração do erro associado à configuração do difratômetro, o qual foi determinado pela utilização de uma amostra de silício monocristalino.

3.4 Análise dos pós por microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) utilizando um microscópio Tescan Mira3 para observação da morfologia e do tamanho das partículas e do estado de aglomeração das mesmas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Perda de massa dos pós obtidos

Após as etapas de filtração e lavagem das sínteses químicas, os dois materiais preparados foram secos. A perda de massa do pó obtido pela síntese B é maior quanto maior é a temperatura de calcinação, e foi maior em todas as temperaturas de calcinação adotadas quando feita a comparação com o pó obtido pela síntese A, conforme mostrado na Figura 4.1. Possivelmente a secagem realizada no rotoevaporador foi incompleta e o material poderia ter ficado por um maior período na temperatura de 80 °C. A eliminação ou a máxima diminuição de substâncias voláteis do material precipitado utilizados na síntese B não ocorreu no processo de secagem, como foi observado na síntese A. A secagem adotada para a síntese A mostrou-se adequada e é dependente do aumento da temperatura de calcinação.

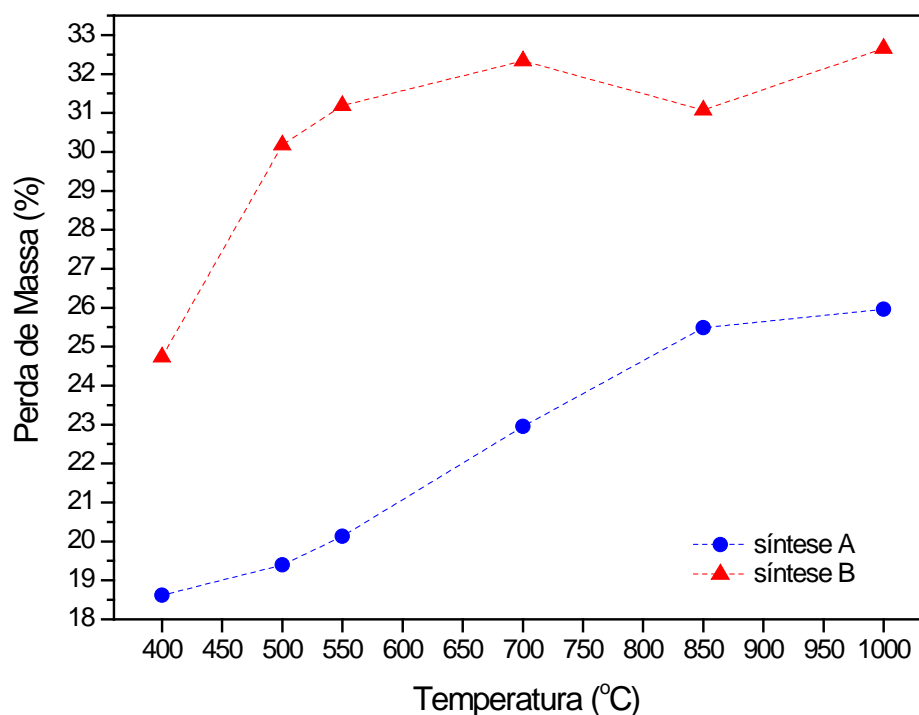


Figura 4.1 - Gráfico da perda de massa dos pós sintetizados em função da temperatura de calcinação.

4.2 Análise das micrografias (MEV)

A Figura 4.2 mostra as imagens dos pós depois do processo de secagem. Nas micrografias é possível a observação de agregados de nanopartículas de zircônia tanto nos pós processados pela síntese A como pela B. As análises de difratometria de raios X (não apresentadas) destes dois materiais sintetizados pelo método sonoquímico mostrou que são amorfos.

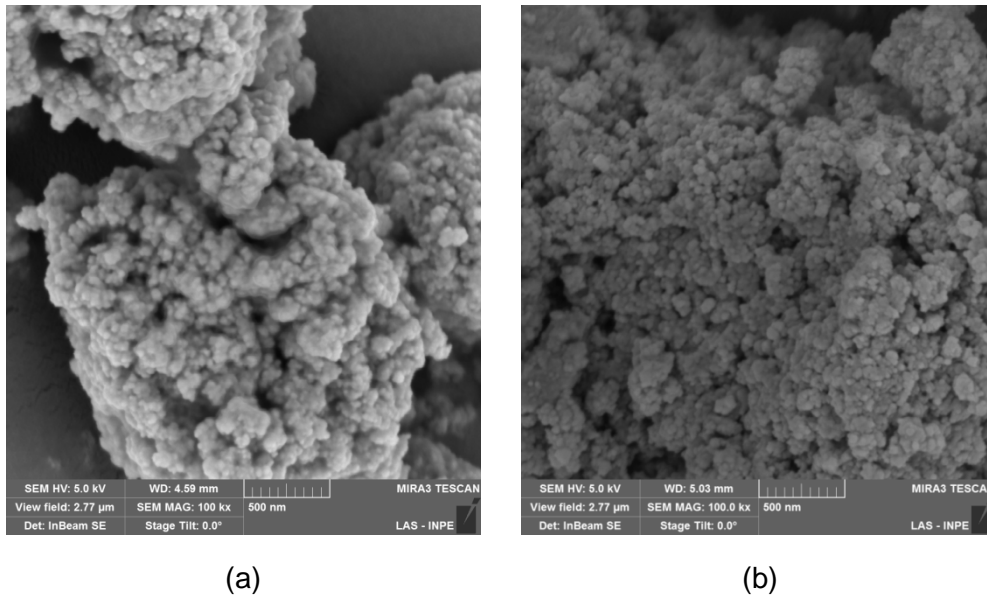


Figura 4.2 - Micrografias do pós após a secagem: (a) síntese A e (b) síntese B.

As Figuras 4.3 e 4.4 comparam as imagens de MEV dos pós calcinados. Em comum, independente da temperatura de tratamento térmico e da síntese utilizada, é possível a observação de nanopartículas de zircônia que se aproximam do formato esférico. Aglomerados constituídos pelas nanopartículas também são observados e possuem desde tamanhos nanométricos com agrupamento de poucas partículas até aglomerados de tamanhos micrométricos, estes formados por conjuntos de vários nanoaglomerados. Em todas as temperaturas de calcinação as amostras apontaram aglomerados bem densificados e livre de porosidade. Quanto ao tamanho das partículas, nas imagens apresentadas os pós da síntese B são formados por tamanhos de 20 a 60 nm, 25 a 80 nm e 30 a 100 nm para as calcinações realizadas em 700 °C (Figura 4.3a), 850 °C (Figura 4.3b) e 1000 °C (Figura 4.4a), respectivamente.

A comparação das amostras calcinadas em 1000 °C (Figura 4.4a e 4.4b) parece indicar uma redução na faixa de tamanhos de partículas do pó sintetizado pela rota A (Figura 4.4b). Para os aglomerados observou-se o mesmo comportamento de redução de tamanho. O pó obtido pela síntese A também parece ser composto por partículas e aglomerados com maior presença de poros em relação à síntese B. Neste caso, a aplicação de ondas ultrassônicas com maior amplitude, ou seja, com maior potência, associada ao efeito sonoquímico na síntese A, teve um efeito de maior influência na solução do que os procedimentos utilizados na síntese B, os quais incluíram o controle da temperatura da solução e a secagem em temperatura ambiente da massa de precipitados formada.

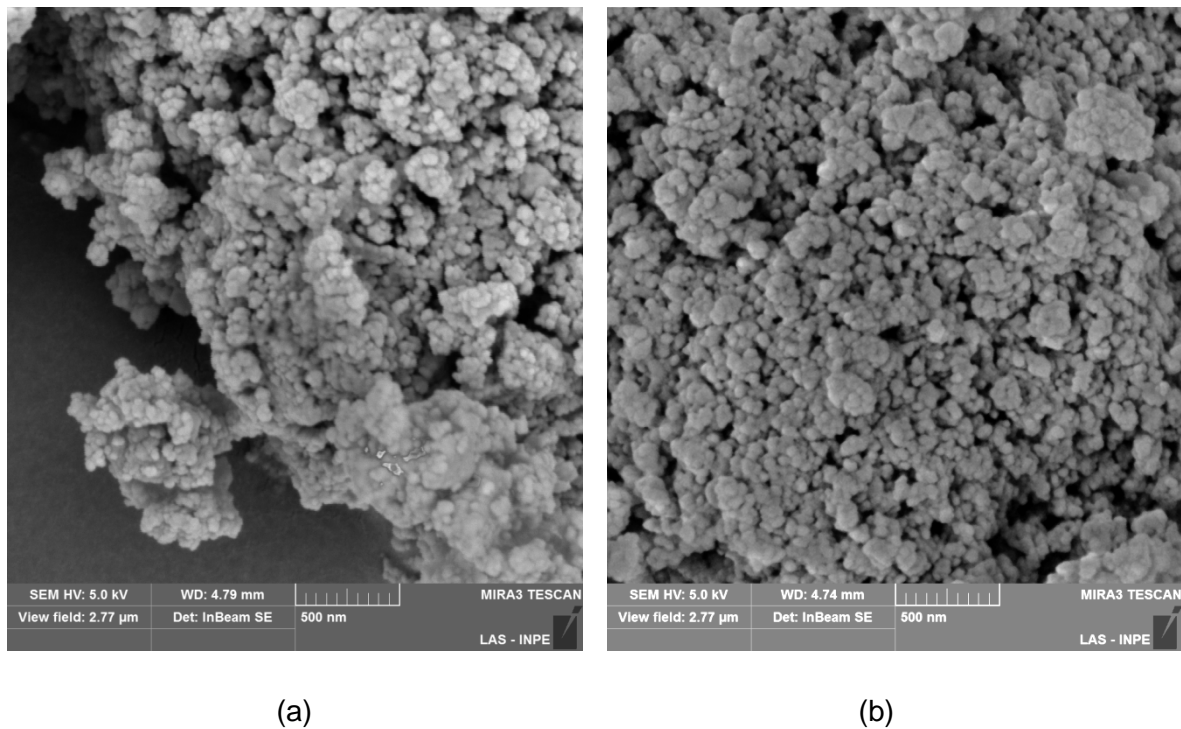


Figura 4.3 - Micrografias dos pós calcinados em: (a) 700 °C e (b) 850 °C da síntese B.

Sobre o resultado do estado de aglomeração apresentado pelos pós das duas sínteses estudadas neste trabalho, como é de conhecimento, a energia superficial relacionada às nanopartículas propiciou a formação de aglomerados. A temperatura utilizada na calcinação também reforçou o efeito da aglomeração, conforme pode ser visto nas Figuras 4.3 e 4.4. A lavagem do precipitado também pode ter gerado ou intensificado a união das nanopartículas, pois é uma etapa crítica na síntese por precipitação⁽²³⁾.

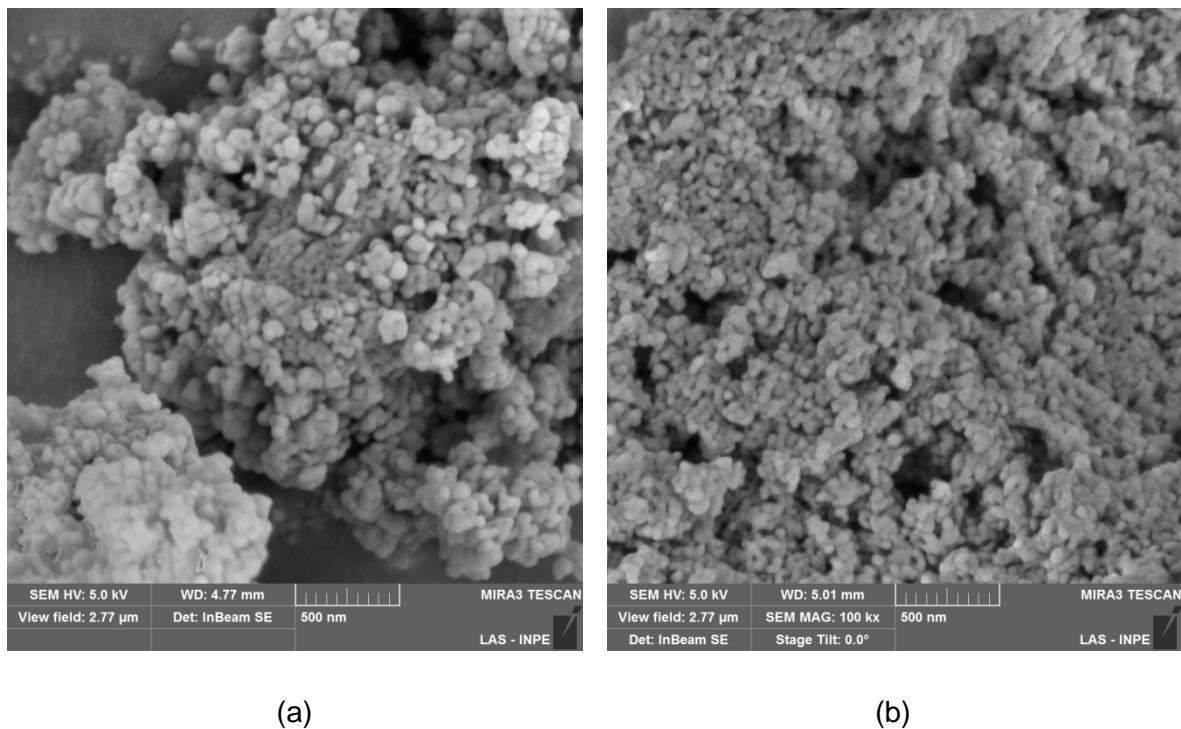


Figura 4.4 - Micrografias dos pós calcinados em 1000 °C: (a) síntese B e (b) síntese A.

4.3 Caracterização por difração de raios X

A caracterização por difração de raios X dos pós cerâmicos calcinados da síntese A pode ser visualizada na Figura 4.5. Os difratogramas dos pós obtidos foram comparados com a base de dados do ICDD e todos os picos de difração foram identificados como sendo da fase monoclinica (ICDD 37-1484) e da fase tetragonal (ICDD 50-1089) do óxido de zircônio. Conforme mencionado, após a etapa de secagem o material precipitado mostrou ser relativamente amorfo e assim permaneceu até a temperatura de 400 °C. No tratamento térmico em 500 °C foi identificada a presença de picos da fase tetragonal, a qual se mantém, aparentemente única, na temperatura de 550 °C. Na temperatura de 700 °C já foi detectada a presença da estrutura cristalina monoclinica, representada com clareza pelos picos em 28,2° e 31,3° no eixo 2θ, mas ainda a fase tetragonal mostrou-se dominante, pela observação das intensidades dos picos mais representativos de cada fase. Na temperatura de 850 °C ocorre uma inversão e os picos da fase monoclinica tornam-se mais intensos e mais aparentes em várias posições, indicando que o processo de transformação da fase tetragonal para

monoclínica é crescente. Na máxima temperatura empregada, em 1000 °C, o pico tetragonal de maior intensidade relativa na posição 30,2° ainda aparece no difratograma, confirmando a coexistência das duas fases, mas com predominância da estrutura monoclínica. A síntese B apresentou o mesmo resultado descrito na síntese A. O difratograma mostrado na Figura 4.6 destaca os picos característicos da fase tetragonal e da monoclínica compreendidos entre 23° e 38° da posição 2θ, evidenciando a evolução das fases com os acréscimos da temperatura de calcinação.

Na precipitação da zircônia pelo processamento via ultrassom o pó sintetizado exibe uma transformação de fase progressiva à medida que a temperatura de calcinação é elevada. O fato interessante é que a fase tetragonal foi estabilizada em temperatura ambiente sem adição de qualquer agente estabilizante, o que pode ser atribuído a um efeito de nanotamanho que afeta a composição da fase e estabiliza a fase tetragonal em temperatura ambiente.

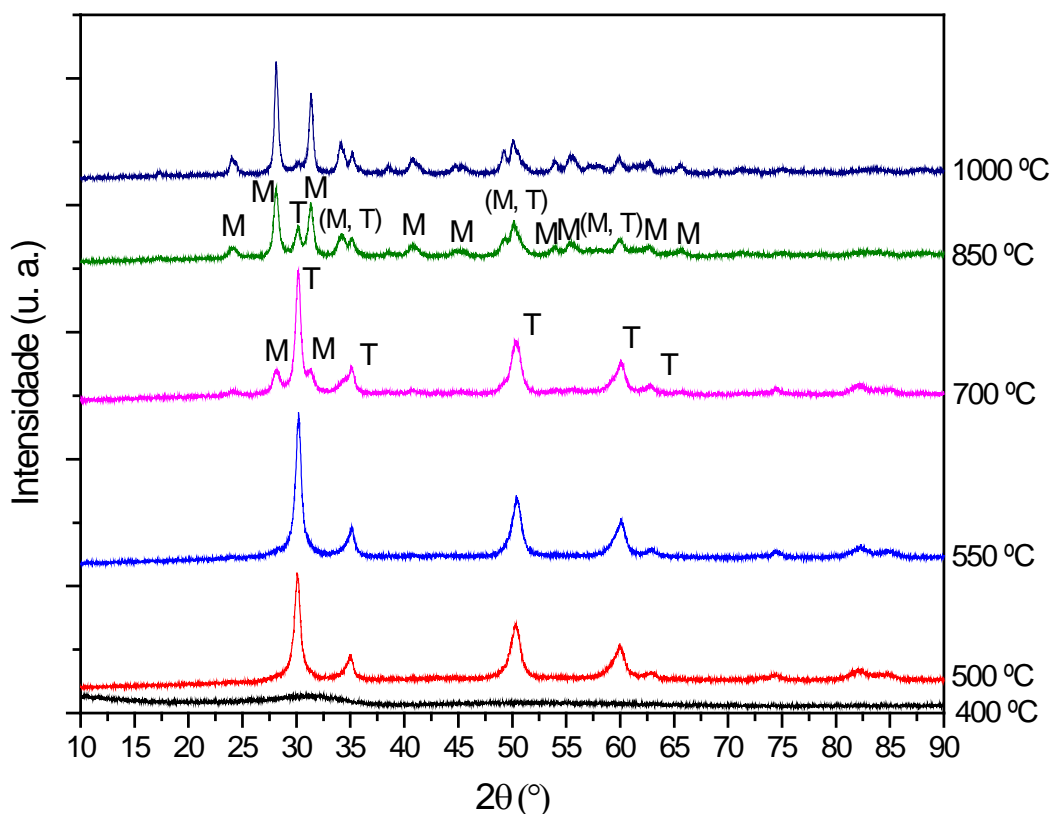


Figura 4.5 - Difratogramas de raios X após as calcinações do pó obtido pela síntese A.

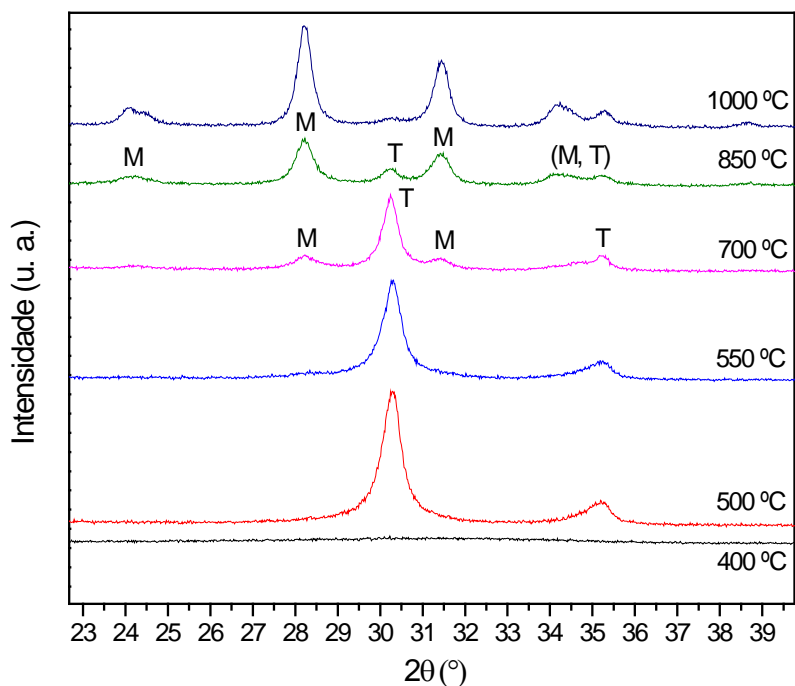


Figura 4.6 - Difratomogramas de raios X após as calcinações do pó obtido pela síntese B.

4.4 Tamanho do cristalito calculado

O tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer em função da temperatura de calcinação está mostrado na Figura 4.7. Os valores dos tamanhos de cristalitos apresentaram boa correspondência com os tamanhos de partículas observados por microscopia e variaram entre 20 a aproximadamente 80 nm.

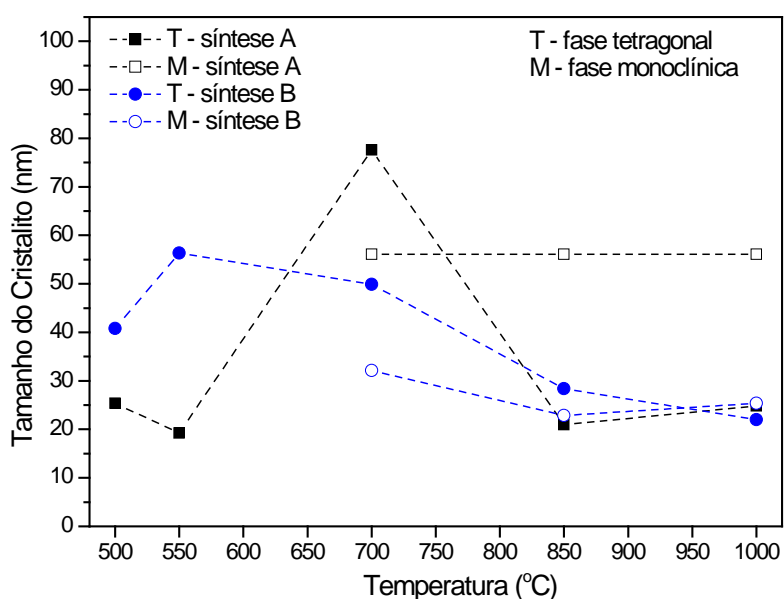


Figura 4.7 - Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi empregado o método de ultrassom para a obtenção de pós cerâmicos de zircônia. A síntese química resultou na formação de partículas de tamanhos nanométricos abaixo de 100 nm. Os pós processados se apresentaram na forma de aglomerados devido a alta reatividade do material particulado. Para se ter um controle da formação de aglomerados na obtenção de nanopartículas é necessário a complementação da pesquisa, com diferentes métodos e componentes para minimizar o estado de aglomeração. Em relação às estruturas cristalinas observadas, devido às partículas nanocristalinas obtidas e à temperatura de calcinação, o material precipitado, que em princípio era amorfo, quando calcinado se transformou em tetragonal e em uma coexistência de fases tetragonal e monoclínica, até a presença majoritária da fase monoclínica na temperatura de 1000 °C, máxima temperatura utilizada no tratamento térmico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SUSLICK, K. S.; FANG, M. M.; HYEON, T.; MDLELENI, M. M. Applications of sonochemistry to materials synthesis. *Sonochemistry and Sonoluminescence*, v. 524, p. 291-320, 1999.
- [2] PATIL, M. N.; PANDIT, A. B. Cavitation - A novel technique for making stable nano-suspensions. *Ultrasonics Sonochemistry*, v 14, p. 519-530, 2007.
- [3] CABANAS-POLO, SUSLICK, K. S.; SANCHEZ-HERENCIA, A. J. Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH)₂ powders. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, p. 901-906, 2011.
- [4] OKKAY H.; BAYRAMOGLU M.; OKSUZOMER M. F. Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} synthesis for solid oxide fuel cell electrolyte by ultrasound assisted co-precipitation method. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, n. 3, p. 978–983, 2013
- [5] MARCONDES, S. P. Zircônia estabilizada por praseodímio. 2008. 72p. Dissertação (Curso de Física - Departamento de Física) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande.
- [6] FLORIO, D. Z. Estudos de sinterização e de envelhecimento térmico de cerâmicas de zircônia-ítria por espectroscopia de impedância. 1998. 101p. Dissertação (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) - Universidade de São Paulo.
- [7] PAN, Mei; LIU, jiu-Kog; LU, Meng-Kai; XU, Dong; YUAN, Duo-Rong; CHEN, Daí-Rong, YANG, Ping; YANG, Zhao-He. Preparation of zirconia xerogels and ceramics by sol-gel method and the analysis of their thermal behavior. *Thermochimica Acta*, v. 376, p. 77-82, 2001.
- [8] BANSAL, G. K., HEUER, A H. Precipitation in partially stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 58 (5-6), p. 235-238, 1975.
- [9] SUSLICK, K. S., PRICE, G. J.; Applications of Ultrasound to Materials Chemistry, *Annual Reviews Materials Science*, Vol. 29, p. 295-326, 1999.
- [10] COSTA, Bruna Carolina. PROCESSAMENTO SONOQUÍMICO DE MATERIAIS MESOESTRUTURADOS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS COM TERRAS-

RARAS. 2014. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2014.

[11] MASON T. J.; LORIMER, J. P. Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry, Chichester: Ellis Horwood, 1988.

[12] GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 11, p. 47-55, 2004.

[13] MASON T. J.; LORIMER, J. P. An introduction to sonochemistry, Endeavour, New Series, Vol. 13, p. 123-128, 1989.

[14] MA, T., HUANG, Y., YANG, J., ZHAO, L., "Preparation of Spherical zirconia Powder in Microemulsion System and its Densification Behavior", Materials&Design, v. 25, pp. 515-519, 2004.

[15] YANG, H., OUYANG, J., ZHANG, X., WANG, N., DU, C., "Synthesis and Optical Properties of Yttria-doped ZrO₂ Nanopowders", Journal of Alloys and Compounds, in press, 2007.

[16] STEVENS, R., An introduction to Zirconia: Zirconia and Zirconia Ceramics, 2nd Ed., Magnesium Elektron, 1986.

[17] SILVA, Cristiane Abrantes da. TÉCNICAS DE PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO. 2008. 168 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

[18] HANNINK, R. H. J., KELLY, P. M., MUDDLE, B. C., "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., v. 83, pp. 461-87, 2000.

[19] YANG, H., OUYANG, J., ZHANG, X., WANG, N., DU, C., "Synthesis and Optical Properties of Yttria-doped ZrO₂ Nanopowders", Journal of Alloys and Compounds, in press, 2007.

[20] RAY, J. C., PATI, R. K., PRAMANIK, P., "Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ)", Journal of European Ceramic Society, v.20, pp. 1289-1295, 2000.

[21] CULLITY, D. B.; STOCK, S. R. Elements of X-Ray Diffraction. 3rd. ed., Prentice Hall, New Jersey, 2001.

[22] GUTZOV, S.; PONAHL, J.; LENGAUER, C. L; BERAN, A. Phase Characterization of Precipitated Zirconia. J. Am. Ceram. Soc., v. 77 (6), p. 1649-1652, 1994.

[23] WANG, Shaoyan; LI, Xiaolan; ZHAI, Yuchun; WANG, Kaiming. Preparation of homodispersed nano zirconia. Powder Technology. V. 168, n. 2, p. 53-58, 2006.