

**SERGIO PAULO MARCONDES**

**ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR PRASEODÍMIO**

**CAMPO GRANDE  
2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**SERGIO PAULO MARCONDES**

**ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR PRASEODÍMIO**

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Física Experimental, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, CCET - Depto de Física. Grupo de Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angela A. S. T. Delben.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marlene de B. Coelho.

**CAMPO GRANDE  
2008**

Ao meu Deus e aos meus amados e queridos pais,  
Sebastião Aparecido Marcondes e Laureci de Paula Marcondes.

## AGRADECIMENTOS

Obrigado:

Primeiramente e em excelência a Deus, por ter me sustentado, guardado, capacitado, pela Sua graça, bênçãos e vitórias concedidas. *Is 41.10.*

Para que este trabalho fosse transformado em um sonho realizado, muitas pessoas tiveram papéis importantíssimos, orientando, incentivando, colaborando, estando presentes dia a dia e certamente tem que serem lembradas neste momento.

Em especial à minha querida orientadora prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela Delben por sua excelente orientação, ensinamentos, conselhos, compreensão, paciência, dedicados ao longo desses anos. Enfatizando que por todo este período sempre foi educada, simpática, carinhosa, amiga. E principalmente por toda capacidade demonstrada nos momentos que não foram tão fáceis, sua orientação foi de salutar importância para a conclusão deste trabalho, para meu amadurecimento profissional e também pessoal, e também pelas bolachas, chocolates, chás compartilhados.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Marlene de Barros pelo carinho, incentivo, disposição, dedicação, orientações na preparação das amostras, nos momentos de discussão e ensinamentos, pela amizade e cooperação.

Ao Prof. Dr. José Renato pela grande ajuda nas discussões e análises de resultados, por sua paciência, amizade, disposição, atenção, explicações, correções e grande humor. Valeu !

Ao Prof. Dr. Hamilton Perez Soarez pelo carinho, disposição, dedicação, orientações, explicações....nas análises de DRX, muitas vezes abrindo as portas da tua casa para nos reunirmos.

Ao Prof. Dr. Carlos Paiva do IQ/UNESP de Araraquara pela gentileza no uso do equipamento de difração de raios-X.

Ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vivente da UFMS pela ajuda nas análises de FTIR.

À amiga Renata, aluna do DFI/UFMS que durante a sua IC, acompanhou-me de forma carinhosa, atenciosa, disposta, prestativa e dedicada auxiliando no laboratório.

Ao técnico Evaldo pelas medidas de análises e consultas técnicas realizadas.

Ao amigo Elias por toda dedicação, incentivo e companheirismo demonstrados.

A CAPES pela bolsa e à FUNDECT pelo apoio financeiro.

Meus sinceros agradecimentos ao meu irmão Paulo e à minha cunhada Eliana e toda sua família por ter me apoiado, sempre como muito carinho, dedicação, atenção, disposição. Por ter aberto às portas de casa dado-me moradia, amor, presteza durante todo este tempo. O apoio de vocês foi essencial para realização e concretização deste trabalho. Que nosso Senhor e Salvador Jesus Cristo possa os enriquecer cotidianamente de Sal graça, bênçãos e vitórias. Obrigado por tudo.

A minha irmã Noêmia (Nega) por todo o apoio, carinho desde ensino médio, até hoje sempre como grande incentivadora e apoiadora.

Ao Pr. e amigo Antônio Dionizio da Silva pela amizade, aconselhamentos, companheirismo, assim como ao Pr. e amigo Lídio Lopes e sua esposa Adriane pelo grande apoio, amizade e gentileza de abrirem as portas de sua casa me abrigando durante meses.

À Raquel Dias amiga que muito me incentivou, apoiou....no início do mestrado.

Ao meu amado e querido pai, um grande homem! jamais conseguirei ser metade do homem que ele é. Um pessoa sem estudos, sem recursos financeiros, mas de um caráter infinito, honesto, sincero, amigo... que batalhou e lutou para que eu, assim como todos meus irmãos tivéssemos formação; mais do que isso juntamente com minha mãe me ensinaram a ser *um Homem*. Pelo seu grande amor, carinho, dedicação, paciência, orações, apoio financeiro, apoio psicológico, pelas preocupações que sempre teve comigo. E agora já na sua velhice e depois de momentos tão angustiantes que passou devido a uma enfermidade, o senhor continuou e continua sempre ao meu lado pronto para me socorrer no que for necessário e é por isso que cheguei até aqui e realizei este trabalho.

Agradeço a Deus pela vida da minha mãe, mulher sábia, virtuosa, dedica ao extremo, prestativa, batalhadora. Pelo grande amor, carinho, dedicação, paciência, orações, apoio financeiro, apoio psicológico, maternal. Por muitas vezes levar o almoço até meu quarto de forma que eu não interrompesse os estudos... por até hoje telefonar lá de São Carlos preocupada se estou me alimentando bem ou não, se estou

dormindo cedo...pelos ensinamentos, educação. Uma mulher que ao longo da vida sempre se dedicou à família, sem deixar o violino de lado. Obrigado por ser minha mãe !

Se hoje sou o que sou e estou onde estou é porque a senhora mamãe e o senhor papai me conduziram até aqui. Sem vocês jamais teria conseguido. Que o Senhor nosso Deus prolongue os dias de vocês sobre a face da terra com muita saúde, prosperidades e vitórias. Eu amo vocês com toda minha vida. Obrigado!

Obrigado e um grande abraços a todos vocês....Valeu !!!

<b>Índice</b>	
<b>Resumo</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstrat</b> .....	<b>II</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>III</b>
<b>Lista de Tabela</b> .....	<b>V</b>
<b>Capítulo 1 – Introdução</b> .....	<b>1</b>
Introdução.....	1
1.1 – Histórico.....	1
1.1.2 – Fases Cristalinas da Zircônia.....	2
1.2 – Conteúdo.....	5
1.2.1 – Motivação.....	5
1.2.2 – Terras Raras.....	6
1.2.3 – Vidros de Fluoretos.....	7
1.2.4 – Aplicações da Zircônia.....	8
1.2.5 – A Estabilização da Zircônia.....	9
<b>Capítulo 2 – Preparação da Zircônia por Sol-Gel</b> .....	<b>11</b>
2.1 – Objetivos.....	11
2.1.1 – Objetivo Geral.....	11
2.1.2 – Objetivos Específicos.....	11
2.2 – Processo Sol-Gel.....	12
2.2.1 – Gelificação .....	14
2.2.2 – Fatores que Influenciam a Gelificação.....	15
2.2.3 – Síntese do Gel.....	17
2.3 – Precursores.....	19
2.4 – Procedimentos Experimentais.....	19
<b>Capítulo 3 – Caracterização da Zircônia por Análise Térmica</b> .....	<b>24</b>
3.1 – Princípios da Técnica.....	24
3.2 – Resultados e Discussões.....	25



<b>Capítulo 4 – Caracterização da Zircônia por Difração de Raios-X....</b>	<b>31</b>
4.1– Introdução Histórica.....	31
4.2 – Produção de raios-X.....	32
4.3 – Relação de Bragg e os espaçamentos interatômicos.....	34
4.4 – Método do Pó.....	36
4.5 – Difrátômetro de Geometria Bragg-Brentano.....	36
4.6 – Resultados e Discussões.....	38
<b>Capítulo 5 – Caracterização da Zircônia por Espectroscopia Óptica.....</b>	<b>40</b>
5.1 – Princípios da Técnica.....	40
5.2 – Método Típico.....	40
5.3 – Usos e Aplicações.....	42
5.4 – Resultados e Discussão.....	42
<b>Capítulo 6 – Caracterização da Zircônia por MEV.....</b>	<b>45</b>
6.1 – Introdução.....	45
6.2 – Princípios da Técnica.....	45
6.3 – Componentes do Mev.....	47
6.4 – Resultados e Discussão.....	49
<b>Capítulo 7 – Conclusões.....</b>	<b>52</b>
<b>Referências.....</b>	<b>54</b>

# Resumo

Nos últimos anos vem aumentando o interesse na preparação de pós de zircônia devido ao seu uso amplamente difundido tanto para aplicação estrutural quanto funcional. Estes pós cerâmicos apresentam algumas propriedades relevantes: excelente refractância, resistência química, resistências a choques térmicos, etc.

Dependendo de fatores tais como: o tipo de dopante, o método de preparação e a temperatura de calcinação, a zircônia sintética apresenta-se estabilizada na forma tetragonal e/ou cúbica. A fase cristalina da zircônia influencia nas propriedades físicas de seus produtos. Caso a zircônia apresente-se parcialmente estabilizada (PSZ) ou totalmente estabilizada (TPZ) na forma tetragonal possuirá aplicações mecânicas e estruturais, entretanto se se apresentar totalmente estabilizada na fase cúbica (CSZ) poderá ser aplicada em elementos de aquecimento, sensores de oxigênio e células combustíveis.

O método sol-gel permite a preparação de pós cerâmicos em diversas geometrias, além de permitir a inclusão de dopantes. Elementos terras raras são utilizados na estabilização de fases cristalinas da zircônia. Neste trabalho foram preparadas amostras de zircônia por sol-gel, variando-se a rota (ácida ou básica) e adicionando-se o terra rara praseodímio como dopante. Estudou-se a influência da rota e do dopante nas propriedades térmicas e ópticas, assim como na estabilização das fases cristalinas da zircônia obtida.

A rota de preparação não afetou significativamente as propriedades e estrutura da zircônia. A preparação por sol-gel resulta na fase tetragonal tanto para a zircônia pura como para dopada com praseodímio(7%) nas amostras tratadas até 700 °C.

Para amostras tratadas a 950 °C, as fases cristalinas presentes eram diferentes segundo a dopagem. As amostras puras apresentaram tanto a fase monoclinica quanto a tetragonal. Nas amostras dopadas com praseodímio houve estabilização da fase tetragonal.

## ***Abstrat***

Zirconia powders arouse growing interest due to its funcional and structural aplications. These ceramic powders present important properties: excellent refractancy, high chemical and thermal resistance.

Depending on the dopant type, the preparation method and the calcination temperature, the synthetic zirconia may be stabilized on tetragonal or cubic crystalline phase. The crystalline phase influences the physic properties of the resulting zirconia products. The partially stabilized zirconia (PSZ) or totally tetragonal phase stabilized zirconia (TPZ) has mechanical and structural applications. The cubic stabilized zirconia (CSZ) may apply to heating elements, oxygen sensor and fuel cells.

The sol-gel method allows powder preparation in divers geometries and dopant inclusion. The rare earth elements are used to stabilize crystalline phases in zirconia powders. In present work we prepared zirconia powders by sol-gel, by different routes (acidic and basic) and adding the rare earth praseodymium. The influence of the routes and the dopant in the thermal and optical properties as well the zirconia crystallyne phase stabilization was studied.

The preparation route didn't play a significant role on the zirconia structure and properties. The tetragonal phase was present for sol-gel prepared samples either for the pure zirconia as well for the doped zirconia under temperature of 700 °C.

The samples treated at 950 °C behaved differently: the pure zirconia presented the monoclinic and the tetragonal phase, while praseodymium presence stabilized tetragonal phase.

## Índice de Figuras

<b>Figura 1:</b> Representação das estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica da zircônia. .....	<b>4</b>
<b>Figura 2:</b> Etapas de obtenção de materiais por sol-gel.....	<b>13</b>
<b>Figura 3:</b> Procedimentos Experimentais.....	<b>21</b>
<b>Figura 4:</b> Coloração da amostra após tratamento térmico.....	<b>22</b>
<b>Figura 5:</b> Curvas DSC de gel seco de zircônia: (a) pura rota ácida, (b) pura rota básica e (c) com praseodímia rota ácida. ....	<b>27</b>
<b>Figura 6:</b> Curvas TGA e DTGA de gel seco de zircônia: (a) pura rota ácida, (b) pura rota básica e (c) com praseodímia rota ácida.....	<b>28</b>
<b>Figura 7:</b> Curvas TGA e DTGA conjugadas à foto dos géis tratados a várias temperaturas. .....	<b>29</b>
<b>Figura 8:</b> Curvas DTA dos géis secos de zircônia pura rota básica, pura rota ácida e rota ácida com praseodímia. ....	<b>30</b>
<b>Figura 9:</b> Produção de raios-X no nível atômico.....	<b>32</b>
<b>Figura 10:</b> Estrutura cristalina de $ZrO_2$ na fase cúbica. ....	<b>34</b>
<b>Figura 11:</b> Difração de Raios X por um cristal. ....	<b>35</b>
<b>Figura 12:</b> Foto Difratômetro Dmax 2000. ....	<b>36</b>
<b>Figura 13:</b> Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X mostrando as diferentes fendas utilizadas. ....	<b>37</b>
<b>Figura 14:</b> Diagrama de difração de uma amostra cristalina de $ZrO_2$ monoclinica. .....	<b>37</b>
<b>Figura 15a:</b> Difratograma da zircônia pura. ....	<b>38</b>

<b>Figura 15b:</b> Difratoograma zircônia dopada com praseodímio(7%).....	<b>38</b>
<b>Figura 16:</b> Aparato típico de espectroscopia IV. ....	<b>41</b>
<b>Figura 17:</b> Sumário das absorções em moléculas orgânicas. ....	<b>41</b>
<b>Figura 18a:</b> Espectros de transmissão de zircônia pura. ....	<b>43</b>
<b>Figura 18b:</b> Espectros de transmissão de zircônia dopada com praseodímia(7%).....	<b>43</b>
<b>Figura 19:</b> Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura. ....	<b>48</b>
<b>Figura 20:</b> Esquema da varredura do feixe de elétrons. ....	<b>48</b>
<b>Figura 21:</b> Foto de Mev JEOL com sistema de micro-análise. ....	<b>49</b>
<b>Figura 22:</b> Mev da zircônia pura. ....	<b>50</b>
<b>Figura 23:</b> Mev zircônia dopada com praseodímio(7%). ....	<b>50</b>
<b>Figura 24:</b> Mev zircônia dopada com praseodímio(7%). ....	<b>51</b>
<b>Figura 25:</b> Mev zircônia dopada com praseodímio(7%). ....	<b>51</b>

## Índice de Tabelas

1. <b>Tabela I:</b> Comparação entre as fases da zircônia e seus respectivos parâmetros de redes e ângulos interaxiais. ....	4
2. <b>Tabela II:</b> Variação do volume de $\text{NH}_4\text{OH}$ em função do pH.....	21
3. <b>Tabela III:</b> Variação do tratamento térmico em função da coloração resultante.....	22
4. <b>Tabela IV:</b> Dopagem do Zircônio com Praseodímio. ....	22
5. <b>Tabela V:</b> Características dos Anodos mais comuns. ....	33

# 1 – Introdução

## 1.1 – Histórico

O dióxido de zircônio, ou zircônia ( $ZrO_2$ ) como é mais comumente chamado, é um óxido que nos últimos anos vem despontando como um material com grandes aplicações tanto na área científica quanto na tecnológica, devido às suas excelentes propriedades elétricas e estruturais, que permitem seu uso tanto em ferramentas de corte quanto em sensores de oxigênio.

Grande parte do consumo mundial da zircônia destina-se à produção de materiais refratários. As cerâmicas produzidas a partir da zircônia possuem alta rigidez, dureza, resistência química e baixa condutividade térmica, características apropriadas para várias aplicações como lâminas de corte industrial, e componentes de engenharia automotiva. Algumas aplicações da zircônia se desenvolvem com grande rapidez como, por exemplo, em capacitores e em piezoelétricos, enquanto em outros casos, por terem altos custos em sua síntese e por exigências tecnológicas, a evolução é mais lenta como em células de combustível. As duas principais fontes de zircônia são: • a badeleita (dióxido de zircônio) que é o segundo minério mais importante de zircônio, possui teores de óxido de zircônio que variam entre 96,5% a 98,5%. A badeleita contém 2% de  $HfO_2$ , mas este material não altera a estrutura do  $ZrO_2$ , pois suas propriedades químicas são similares às propriedades da zircônia; • a zirconita ( $ZrSiO_4$ ), que se trata de um silicato de zircônio, cuja apresentação pode variar nas seguintes cores: marrom, verde, azul, vermelho, amarelo e incolor.

A zircônia apresenta-se também em outros compostos. A composição média do zircão (silicato de zircônio) é de 67,2% de  $ZrO_2$  e 32,8% de  $SiO_2$ , sendo encontrada em depósitos secundários em Kerala (Índia), New South Wales (Austrália) e na Flórida (Estados Unidos da América) <sup>[1]</sup>.

O método Pechini<sup>[2]</sup> de síntese polimérica consiste na formação de quelatos orgânicos a partir de citratos metálicos. Após um processo de esterificação a resina é decomposta e é obtido um pó cerâmico com alta homogeneidade química. Até o momento não é conhecida a síntese complexa de materiais à base de zircônia, a partir

de siliconas. Investigações recentes sobre siliconas mostraram que a decomposição térmica desse polímero forma oxicarbeto de silício.

Partindo-se de polimetilsiloxano e 1,3,5,7 tetrametil 1,3,5,7 tetravinilciclotetrasiloxano <sup>[3]</sup> foi obtido fases do tipo  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiCO}_3$ ,  $\text{SiC}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SiC}_3\text{O}$  e  $\text{SiC}_4$ . Schiavon e colaboradores <sup>[4,5]</sup> obtiveram respectivamente oxicarbeto de silício e carbeto de silício partindo de um polímero de polisiloxano. A mistura de uma silicona com um precursor de  $\text{ZrO}_2$  levou à formação de um gel polimérico de baixa resistência mecânica e composição estrutural complexa. A decomposição desse polímero leva à formação de um óxido complexo com composição  $\text{ZrO}_2/\text{SiC}_x\text{O}_y$ , quando o precursor é pirolisado sob atmosfera inerte, o que seria um reforço de oxicarbeto de silício numa matriz de óxido de zircônio. Entretanto, se a pirólise for efetuada em atmosfera oxidante, em princípio, a rede de silicona será precursora de  $\text{SiO}_2$ , produzindo  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  <sup>[6]</sup>.

### 1.1.2 – Fases Cristalinas da Zircônia

O óxido de zircônio puro, à pressão ambiente, apresenta três polimorfos diferentes até seu ponto de fusão em  $2650^\circ\text{C}$ , tem estrutura monoclinica em temperatura ambiente, passa para a fase tetragonal a  $1170^\circ\text{C}$  e para a estrutura cúbica do tipo fluorita em  $2370^\circ\text{C}$ . Foi demonstrado também que sob alta pressão é possível obter a forma ortorrômbica <sup>[1]</sup>.

O emprego da zircônia como material estrutural necessita da estabilização das fases tetragonal e cúbica. Isto evita a transformação reversível tetragonal-monoclinica, que ocorre durante o resfriamento da cerâmica, a qual foi submetida à temperatura acima da temperatura de transformação de fase. Durante o aquecimento ocorre um aumento de 3 a 5% em seu volume, o que leva à propagação de trincas rompendo o corpo sólido. Sendo assim, o uso de cerâmicas de zircônia pura como elementos estruturais é inviabilizado em altas temperaturas <sup>[7]</sup>.

Na expansão térmica da zircônia monoclinica ocorre uma grande mudança nos parâmetros de rede, sendo uma transformação do tipo atérmica, ou seja, a quantidade de fase envolvida na transformação muda se for variada a temperatura, mas não muda



se a temperatura permanecer fixa e o tempo for variado. Estudos de dilatométrica em monocristais de zircônia, mostraram que a transformação monoclinica-tetragonal apresenta uma histerese térmica considerável [8].

Em 1926 Yardley (Lonsdale) descreveu a simetria monoclinica para a zircônia, como sendo constituída de quatro unidades de Zr na cela unitária [9]. Ruff e Ebert, em 1929, utilizaram difração de raios-X para demonstrar tal estrutura, tendo também estudado a transformação monoclinica-tetragonal [8]. A principal característica da estrutura monoclinica é a coordenação sete do átomo de Zr em um intervalo de ângulos e comprimentos de ligação. Os átomos de Zr estão localizados em camadas paralelas aos planos (100) separados por átomos de oxigênio em ambos os lados. Na estrutura tetragonal cada átomo de zircônio é cercado por oito oxigênios. Smith e Cline, em 1962, foram os primeiros a publicar a descoberta da fase cúbica da zircônia utilizando difração de raios-X, obtendo a fase em alta temperatura [8].

A estrutura cúbica do  $ZrO_2$  é do tipo fluorita, onde cada átomo de zircônio é coordenado por oito átomos de oxigênio e cada oxigênio é coordenado tetraédricamente por quatro átomos de zircônio [11]. Até o dióxido de zircônio ser submetido a uma temperatura acima de  $1170^{\circ}C$  em condições de pressão ambiente, sua estrutura é monoclinica. A fase tetragonal é estável em temperaturas entre  $1170^{\circ}C$  e  $2370^{\circ}C$ . Na temperatura de aproximadamente  $1170^{\circ}C$  a transformação monoclinica-tetragonal se inicia, sendo completada em uma temperatura de aproximadamente  $1190^{\circ}C$ . A transformação martensítica inversa tetragonal-monoclinica ocorre entre  $1048^{\circ}C$  e  $950^{\circ}C$ , que é acompanhada de uma grande mudança nos parâmetros de rede, ocorrendo um aumento no volume da cela unitária de cerca de 3 a 5%, o que causa o rompimento do material (trincas), como já apontado.

Por este motivo o uso de zircônia pura não é viável comercialmente [11]. Acima de  $2370^{\circ}C$  até seu ponto de fusão ( $2680^{\circ}C$ ) a estrutura cúbica torna-se estável. Os esquemas das estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica da zircônia encontram-se demonstradas na Fig.1.

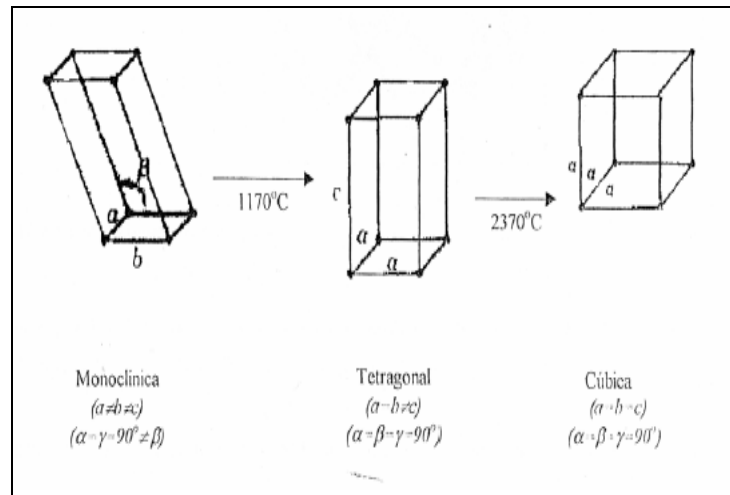


Figura 1: Representação das estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica da zircônia.

Tabela I – Comparação entre as fases da zircônia e seus respectivos parâmetros de redes e ângulos interaxiais.

Sistema cristalino	Comprimento das arestas	Ângulos interaxiais
Monoclínico	$A \neq B \neq C$	$\alpha \neq \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Tetragonal	$A = B \neq C$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	$A = B = C$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

A transformação reversível tetragonal-monoclínica é dita transformação martensítica que pode ser definida como uma transformação de fase no estado sólido ausente de difusão, resultante de um movimento coordenado e/ou cooperativo entre os átomos da fase matriz, inferior ao parâmetro de cela e que mantém uma estreita correspondência de reticulado entre a fase matriz e a fase resultante, porém, agora com nova estrutura cristalina <sup>[12]</sup>.

## 1.2 – Conteúdo

Apresentaremos neste item algumas propriedades das composições dos materiais à base de zircônio. Abordaremos também as propriedades dos íons terras raras e de sua influência nas propriedades ópticas dos vidros de fluoretos, em especial a influência do íon praseodímio utilizado como dopante opticamente ativo neste trabalho.

### 1.2.1 – Motivação

Zircônia é material multifuncional amplamente usado em óptica, nos campos da eletrônica, e em dispositivos magnéticos e térmicos. Alguns métodos têm sido explorados para a sinterização da zircônia, incluindo precipitação, sol-gel, decomposição térmica e tratamento hidrotérmico. Dentre esses, o processo sol-gel foi considerado ser um caminho promissor por produzir sóis homogêneos, géis com propriedades físico-químicas modificadas, e baixa temperatura de sinterização <sup>[13]</sup>.

A zircônia é um óxido que nos últimos anos vem despontando como material de ampla aplicação tanto na área científica quanto na tecnológica, devido às suas excelentes propriedades elétricas e estruturais, que permitem seu uso tanto em ferramentas de corte quanto em sensores de oxigênio. Grande parte do consumo mundial da zircônia destina-se à produção de materiais refratários. As cerâmicas produzidas a partir da zircônia possuem alta rigidez, dureza e resistência química e baixa condutividade térmica, características apropriadas para várias aplicações como lâminas de cortes industriais, e componentes de engenharia automotiva <sup>[1]</sup>.

O emprego da zircônia como material estrutural necessita das estabilizações das fases tetragonal e cúbica; isto evita a transformação reversível tetragonal-monoclínica, que ocorre durante o resfriamento da cerâmica, submetida a temperaturas superiores à temperatura de transformação de fase. Sendo assim, o uso de cerâmicas de zircônia pura como elemento estrutural é impossível em altas temperaturas, portanto, inviável comercialmente <sup>[2]</sup>.

Pesquisas das fases metaestáveis desse material e suas transições têm sido tópico de grande importância científica e tecnológica nos últimos anos <sup>[14]</sup>, e é objetivo do presente trabalho.

### **1.2.2 – Terras Raras**

Com o objetivo de buscar novos materiais ópticos, através da otimização do par hospedeiro-dopante, no nosso caso zircônia-terras raras, respectivamente, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas com o uso de dopantes como o  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$  <sup>[15]</sup>. Busca-se com uso dessas espécies químicas aumentar a eficiência das emissões luminescentes.

Os íons terras raras correspondem à série dos Lantanídeos somada aos elementos Y e Sc da mesma família da Tabela Periódica, possuem propriedades químicas semelhantes e são opticamente ativos. São encontrados com valência +3 ou +2, sendo que os íons com valência +3 possuem configuração com 54 elétrons mais os elétrons que preenchem a subcamada 4f que podem variar de 0 a 14 elétrons. Cada multipletto contém muitos níveis de energia que são degenerados, em se tratando de íon isolado. As energias destes multipletos são determinadas, principalmente, pela interação Colombiana e acoplamento spin-órbita entre os elétrons da camada 4f <sup>[16]</sup>.

Materiais sólidos como cristais e vidros quando dopados com íons terras raras apresentam linhas intensas de fluorescência, fortes bandas de absorção e alta influência quântica devido às transições ópticas entre os estados internos das camadas eletrônicas incompletas dos átomos dopantes. No campo industrial o terras raras passaram a ser amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos como filtros de microondas e na fabricação de ímãs e magnetos permanentes. Na medicina são empregados em filmes sensíveis aos raios-X que possibilitam formar imagens satisfatórias submetendo os pacientes somente à metade da dosagem necessária para impressionar os filmes tradicionais.

Uma das aplicações das propriedades luminescentes de terras raras é na indústria de telas fluorescentes. Nas telas de televisores coloridos usam-se materiais luminescentes no verde, azul e vermelho para produzir cores cada vez mais nítidas e

intensas. Também são utilizados em algumas lâmpadas de mercúrio para reduzirem as emissões no ultravioleta e no azul, prejudiciais à saúde <sup>[15,16]</sup>.

### **1.2.3 – Vidros de Fluoretos**

Por se caracterizarem pela boa transparência óptica, baixo índice de refração e baixa dispersão, os vidros de fluoretos despertaram um grande interesse tecnológico como componentes passivos para lasers de alta energia, por exemplo.

Em 1975 M. Poulain descobriu acidentalmente os vidros de fluoretos a base de zircônio (fluorozirconatos), conhecidos como vidros de metais pesados para diferenciar dos vidros  $\text{BeF}_2$ . Esses vidros quando comparados aos fluoroberilatos, não possuíam os mesmos inconvenientes da toxicidade e higroscopia e ainda tinham índice de refração bem maiores. Os objetivos a partir de então focaram-se na obtenção de composições cada vez mais estáveis de vidros de fluoretos, capazes de apresentar uma larga faixa de transmissão óptica e baixa energia de fônons, possibilitando a construção de dispositivos no infravermelho, tais como sensores e amplificadores ópticos, e fibras ópticas para telecomunicação.

Para os vidros fluorozirconatos se prevê teoricamente atenuações intrínsecas de 0,01dB/Km em  $\sim 2,5\mu\text{m}$ , ou seja, aproximadamente uma ordem de grandeza inferior a do vidro de sílica, que é de 0,02 dB/Km em  $\sim 1,5\mu\text{m}$ . A fabricação de fibras de vidro de fluoretos que atingissem esta ultra baixa atenuação permitiria aumentar a distância de transmissão de sinais de comunicação sem amplificação, o que implicaria na possibilidade de serem utilizados em redes ópticas transcontinentais.

As propriedades ópticas intrínsecas dos vidros de fluoretos de metais pesados, com sua janela estendida desde o ultravioleta até o infravermelho médio, vêm estimulando a exploração de aplicações potenciais em vários campos, além do interesse inicial pela fabricação de fibras ópticas para telecomunicações a distâncias muito longas. Amplificadores baseados em vidros fluorizirconatos dopados com praseodímio foram desenvolvidos por facilitarem os processos de “splicing” e acoplamento. Os rápidos desenvolvimentos das telecomunicações originaram possíveis aplicações visto que um amplificador óptico torna possível uma conexão com o sistema de transmissão sem as

possíveis perdas que ocorreriam na conversão do sinal óptico para elétrico, como nas redes de fibras ópticas com amplificadores eletrônicos [17].

#### 1.2.4 – Aplicações da Zircônia

A zircônia estabilizada possui vasta gama de aplicações. Alguns materiais freqüentemente produzidos com a zircônia estão relacionados abaixo:

- Materiais Térmicos;
- Materiais Refratários;
- Materiais para Telecomunicações;
- Biocerâmica;
- Célula de Combustível;
- Sensores de Oxigênio;

As propriedades que a zircônia estabilizada apresenta dependem do dopante escolhido, do método de preparação, pH, temperatura e mecanismo cinético [13,14]. A zircônia PSZ (zircônia parcialmente estabilizada), possui alta resistência mecânica, fato este que é atribuído à introdução de átomos estabilizantes na rede, provocando vacâncias de oxigênio e mantendo o balanço das cargas. A zircônia TZP (zircônia totalmente estabilizada na forma tetragonal) possui grande aplicação mecânica e estrutural, devido à sua alta resistência mecânica, resistência a impactos e rigidez. A zircônia CSZ (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 [12,18]. Estudos em materiais dopados com praseodímio tem tido um maior foco devido à possibilidade de aplicações na química, biologia e no campo medicinal [20].

O íon  $\text{Pr}^{3+}$  passou a ser pesquisado como componente de sistemas de ampliação após vários ensaios efetuados com o íon  $\text{Nd}^{3+}$ . O fenômeno de absorção do estado excitado ESA ocorre para os dois íons, entretanto, para o praseodímio tal fenômeno pode aparecer através de dois mecanismos, a transição  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$  e a transição  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ . O íon praseodímio apresenta uma transição de absorção ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ ) a partir do nível emissor, a diferença de energia corresponde ao comprimento de onda de emissão

estimulada tal como para o íon neodímio, mas apresenta também uma transição de absorção entre os níveis  $^1G_4 \rightarrow ^3P_0$  no qual a diferença de energia corresponde ao comprimento de onda do bombeio.

O ESA, no caso do íon  $Pr^{3+}$ , é muito menos crítico do que com os íons  $Nd^{3+}$ , pois ele intervém essencialmente sobre os grandes comprimentos de onda da banda de fluorescência e não altera o potencial de amplificação em  $1,3\mu m$ . Para o íon  $Pr^{3+}$ , o comprimento de onda  $1,3\mu m$ , corresponde à transição entre os níveis  $^1G_4$  e  $^1H_5$ .

A baixa atenuação da transmissão óptica na banda espectral do infravermelho médio e visível foi o principal incentivo à investigação de vidros de fluoretos, visto a necessidade mundial de uso em telecomunicações na forma de fibras e amplificadores ópticos, em medicina e termometria. É sem dúvida, uma das propriedades mais interessantes e promissoras do ponto de vista tecnológico considerando a elevada transparência multiespectral, que se estende desde o ultravioleta próximo até ao infravermelho médio [15,16,18].

### **1.2.5 – A Estabilização da Zircônia**

Em contraste com a zircônia pura microcristalina, que apresenta a fase monoclinica em temperatura ambiente, na zircônia pura nanocristalina podem estar presentes as fases tetragonal e/ou monoclinica, em temperatura ambiente dependendo das condições de preparação. Para a estabilização da fase tetragonal da zircônia em temperatura ambiente é necessária a adição de dopantes, e através de tratamento térmico, a fase tetragonal estabilizada é reversivelmente transformada para monoclinica através de uma transformação martensica [20].

Para impedir a expansão volumétrica comum na zircônia pura quando submetida a altas temperaturas, esta necessita ser estabilizada. A estabilização da zircônia ocorre tradicionalmente com a adição de óxidos, tais como:  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$ ,  $HfO_2$ ,  $Pr_2O_3$ , e outros, ocorrendo a formação de uma solução sólida substitucional com o zircônio (Zr) que privilegia a estrutura nas fases tetragonal e/ou cúbica; tal estabilização pode ser de forma parcial ou total. A estabilização parcial de tal cerâmica provoca uma

mudança no seu comportamento mecânico, aumentando a resistência mecânica e a tenacidade à fratura.

A adição de óxidos metálicos, além de reduzir a temperatura das transformações das fases, estabiliza a zircônia em temperatura ambiente o que evita a expansão de volume da transformação tetragonal-monoclínica e conseqüentemente o risco de trincas na cerâmica. A composição, a natureza química, a concentração dos dopantes e o processamento utilizado, assim como o tamanho e distribuição de partículas, são fatores investigados para que ocorra a estabilização da zircônia. Concentrações maiores de dopante estabilizam fase cúbica pura, obtendo-se a CSZ (zircônia estabilizada em fase cúbica). Estes fatores influenciam nas fases presentes na cerâmica estabilizada, que exercem grande influência nas propriedades do material <sup>[20,21]</sup>.

A adição de praseodímio para a estabilização das fases da zircônia vem sendo estudada por diversos grupos e foi o objetivo deste trabalho. Uma razão estequiométrica de aproximadamente 7% em massa de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  utilizado como dopante para a estabilização do  $\text{ZrO}_2$ , quando feita de forma apropriada, gera um produto com baixa granulação e com estrutura quase 100% tetragonal (Pr-TZP), possuindo alta resistência mecânica, permitindo sua aplicação como material estrutural <sup>[15]</sup>.

No presente trabalho produzimos a zircônia por processo sol-gel dopada com praseodímio para estabilização da fase tetragonal.



## **2 – Preparação da Zircônia por Sol-Gel**

### **2.1 – Objetivos:**

#### **2.1.1 – Objetivo Geral**

Análise geral das características mecânicas e estruturais da zircônia, avaliando tipo dopante, método de preparação e temperatura de calcinação.

#### **2.1.2 – Objetivos Específicos**

- Sintetizar amostras de  $ZrO_2$  dopadas e não-dopadas;
- Acompanhar termicamente a evolução das fases variando a concentração do dopante.

O objetivo do trabalho é apresentar análise sistemática do processo de estabilização da zircônia, de sua fase monoclinica-tetragonal.

É importante destacar que no grupo de materiais do DFI/UFMS são estudadas propriedades ópticas e térmicas de vidros fluorozirconatos contendo praseodímio. Este trabalho serviu de ponto de partida para outro trabalho de mestrado. A dopagem de vidros fluorozirconatos com zircônia foi objeto da dissertação de Deborah Chaves. Verificou-se que a estabilização da zircônia por praseodímio influenciava a estabilidade térmica das composições obtidas. A estabilidade térmica aumentava com a concentração de zircônia estabilizada por praseodímio até concentrações próximas de 2% em massa de zircônia/praseodímia. Os resultados eram diferentes para amostras contendo as mesmas proporções de zircônia/praseodímia partindo de óxidos comerciais.

## 2.2 – Processo Sol-Gel

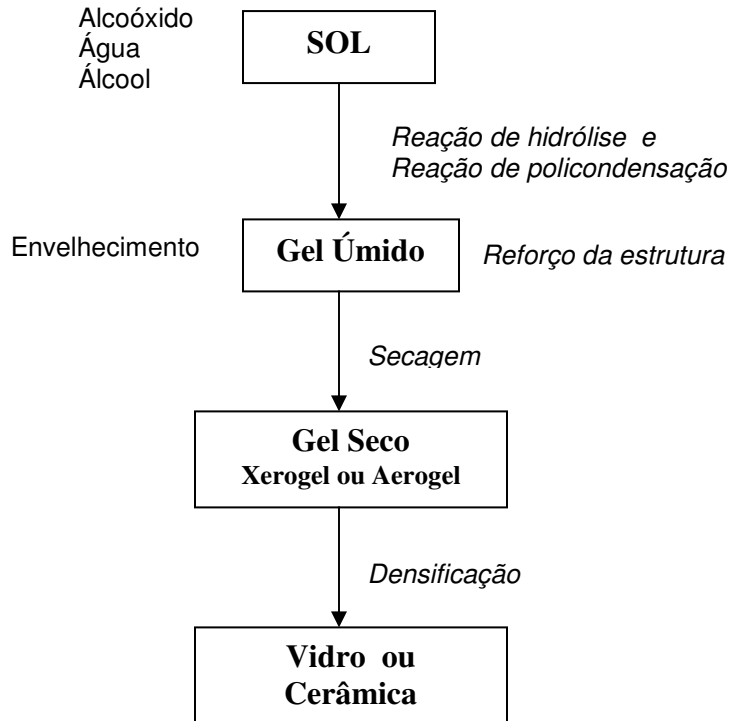
O estado de aglomeração é particularmente importante na síntese de pós-cerâmicos por medida via química úmida. Uma variedade de métodos são usados para evitar a formação de aglomerados sólidos e obter pó ultrafinos. Neste trabalho utilizamos o processo sol-gel para obter zircônia cristalina nanoestruturada. A razão de tal interesse neste processo é a alta diversificação aliada à alta pureza e homogeneidade do produto final sem utilização de equipamentos ou tecnologia de alta sofisticação para fabricação. Através deste processo é possível a elaboração de vidros especiais não realizáveis por técnica de fusão convencional <sup>[21,22]</sup>.

O processo sol-gel é um excelente método usado na preparação de materiais vítreos, pós-cerâmicos, peças cerâmicas densas ou porosas, filmes finos e recobrimentos, e compósitos. Este processo facilita o controle estequiométrico, controle da porosidade, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas, que são fatores que influenciam as propriedades óticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, biológicas e catalíticas do produto final. Consiste em processo químico realizado a baixas temperaturas e que, sob condições apropriadas, dá origem a gel úmido. Após etapas de envelhecimento, secagem e densificação, forma-se um produto sólido final. Dependendo do tipo de secagem podemos obter materiais porosos (chamados de xerogel), ultraporosos (aerogel) ou densos (cerâmicas ou vidros); conforme Fig.2.

Esse método apresenta características importantes na preparação de materiais porosos opticamente transparentes, a temperaturas inferiores a 200°C. O tratamento térmico controlado conduz a mudanças nas propriedades químicas e físicas do gel seco. Quando todos os poros são eliminados o gel se torna equivalente a um vidro produzido pelo processo tradicional (mistura dos pós-precursos e posterior tratamento térmico a altas temperaturas).

Embora muita atenção tenha se concentrado em materiais densos, os géis porosos oferecem aplicações potenciais como matriz de materiais compósitos, onde a porosidade, a microporosidade e a química da superfície dos poros são importantes. A incorporação de moléculas como dopantes em matrizes inertes tem conduzido a um

grande número de materiais com propriedades únicas e com vasto espectro extenso de aplicações <sup>[23]</sup>.



**Figura 2:** Etapas de obtenção de materiais cerâmicos por processo sol-gel.

O processo sol-gel é um método muito eficiente para produção de cerâmicas com diferentes microestruturas.

Os materiais são obtidos a partir de soluções alcoólicas ou aquosas contendo o produto químico precursor diluído. Através da adição homogênea de água, no caso da solução alcoólica, ou de um eletrólito desestabilizador, no caso da solução aquosa, o processo de polimerização é iniciado (cinética de gelificação). Decorrido algum tempo, dependendo do tipo de eletrólito usado (neutro, básico ou ácido), observa-se a gelificação do material. Forma-se uma “gelatina” extremamente porosa imersa em solvente que continua, enquanto impregnada, em transformação (gel úmido). O passo seguinte é dado eliminando a fase líquida presente no gel, deixando secar em ar ou em estufa; quando o produto final desejado está na forma de pó ou de esqueleto que necessitará de tratamento térmico para densificar. O produto final nem sempre resulta em pó, também são preparados materiais volumosos por esta técnica, após a secagem

pode resultar num esqueleto – material poroso e seco, que após tratamento térmico(110°C, 4h) sinteriza, ou seja, fecham-(se os poros e o material densifica).

Estes materiais, pelo seu próprio processo, possuem a característica de alta rugosidade e irregularidade no seu volume. A partir deste ponto o processo se especializa dependendo do objetivo final <sup>[21,22]</sup>. No nosso caso segue-se com um tratamento térmico, em atmosfera controlada, até temperaturas de cerca de 1000 °C nas quais o gel atinge a temperatura de cristalização.

### **2.2.1 – Gelificação**

À medida que a polimerização e as ligações se desenvolvem no meio líquido, a viscosidade do gel aumenta gradativamente até que seja alcançado o ponto de transição do sol-gel, em que essa viscosidade aumenta abruptamente ocorrendo assim o fenômeno da gelificação. O tempo de gelificação é aquele necessário para a formação da rede <sup>[25]</sup>.

A gelificação é uma etapa do processo cujo resultado é a formação do gel propriamente dito, produto das reações de hidrólise e condensação de precursores que desenvolvem o crescimento das ramificações de polímeros ou agregação de partículas que eventualmente chocam-se e se ligam além do ponto de gelificação “(gelling point)”, alterando variações graduais na estrutura e nas propriedades do gel. A agregação é contínua e sucessiva e grupos de moléculas vão formando as ramificações; tais agrupamentos fixam-se uns aos outros resultando em grupos maiores, finalizando em um corpo real cuja estrutura e densidades são influenciadas tanto pelo pH, pelos precursores e suas concentrações e pela temperatura dentre diversos outros fatores que serão abordados no decorrer do capítulo <sup>[21]</sup>.

O complexo processo da gelificação é estudado através de teorias (Clássica e de Percolação) que tentam explicá-lo, mas não o definem analiticamente, não estabelecendo o ponto em que ocorre a gelificação, visto que as reações de condensação continuam a ocorrer. A Teoria Clássica analisa o ponto de gelificação e a distribuição da massa molecular em sol e negligencia a idéia da formação de anéis

fechados dentro das ramificações, tratando-se de uma posição não realística em relação à geometria dos polímeros.

A Teoria da Percolação não exclui a possibilidade da formação de anéis fechados, produzindo resultados diferentes da teoria anterior, mas também não levando a soluções analíticas quanto às dimensões dos polímeros [26,27].

Estes estudos e teorias relativos à gelificação são mais complexos, e suas citações referem-se apenas a um caráter de informação geral uma vez que o objetivo deste trabalho não é aprofundar-se no processo de gelificação ou qualquer etapa da rota sol-gel, mas usar os conhecimentos adquiridos para obter o material desejado.

O estado de aglomeração é particularmente importante em pós de cerâmica sintetizados por via química úmida. Aglomerados sólidos são comumente fundidos em pó de  $ZrO_2$  sintetizados por precipitação aquosa [28].

## **2.2.2 – Fatores que Influenciam a Gelificação**

### **a - Efeito da temperatura**

As reações hidrólise-policondensação são ativadas termicamente. A temperatura afeta as características do gel [29].

### **b - Efeito da quantidade de água**

A proporção estequiométrica utilizada para a obtenção do gel de determinada substância é uma razão específica, porém dependendo da forma com que ocorrem as reações de hidrólise e policondensação a água produzida pela condensação pode ser utilizada para hidrolisar moléculas que não reagiram completamente.

### **c - Efeito dos solventes**

Utilizados para obtenção de melhor homogeneidade; o tipo de solvente modifica a ação sobre a reatividade dos alcoóxidos (hidrólise realizada com água e álcool). A quantidade de solvente eliminada pela evaporação modifica a densidade volumétrica do gel [29].

#### **d - Efeito do pH**

A variação da acidez da solução resulta geralmente em géis de textura e de propriedades diferentes. O pH da solução tem forte influência na estrutura e microestrutura do pó de  $ZrO_2$  obtido. Em contraste com a solução que tem pH mais baixo, a solução com pH neutro é precursora do pó de  $ZrO_2$ , mostrando maior área específica e grande reatividade durante o processo de sinterização <sup>[28]</sup>.

#### **e - Efeito da influência de $NH_4$**

Adição de  $NH_4$  aquoso implica na formação de gel em meio neutro e básico.

A velocidade da reação é tanto mais rápida quanto maior for o meio básico ou alcalino. Obtêm-se partículas com pH acima de 10,2, esféricas deformadas e aglomeradas; com pH acima de 10.6, partículas esféricas e separadas <sup>[29]</sup>.

#### **f - Efeito da influência do álcool**

Quanto maior for a cadeia do álcool, maior será o tamanho da partícula <sup>[29]</sup>. No presente trabalho não houve a adição do álcool.

#### **g - Efeito da influência do alcoóxido**

As reações de hidrólise e policondensação são mais rápidas, e as partículas de maior tamanho <sup>[29]</sup> com precursores alcóxidos. No presente trabalho, não empregamos alcoóxidos, mas sim acetatos como precursores. Os acetatos são menos agressivos à saúde.

Sabemos que os parâmetros na síntese de  $ZrO_2$  pelo processo sol-gel tem forte influência na microestrutura, processo de sinterização e propriedades resultantes dos pós-obtidos <sup>[28]</sup>.

### 2.2.3 – Síntese do Gel

O estado gel pode ser definido como estado intermediário de matéria entre os estados sólido e líquido <sup>[23]</sup>. Em sistemas orgânicos, este consiste de polímeros ou moléculas de longas cadeias interligadas criando uma complicada rede que se estende através do líquido, indispondo-o (o líquido fica preso na estrutura tridimensional). Em contraste com polímeros orgânicos, géis aquosos normalmente consistem de partículas coloidais discretas que se ligam de maneira a criar cadeias ramificadas que formam redes extensas no meio líquido semelhantes à aglutinação das partículas de solução coloidal em partículas maiores <sup>[21,22]</sup>.

A síntese de géis pode ser realizada de duas maneiras:

#### **1) Desestabilização de soluções coloidais**

Ocorre em meio aquoso, tem o mecanismo de polimerização mais conhecido é descrito pelos seguintes estágios:

- a) Polimerização do monômero;
- b) Crescimento das partículas;
- c) Ligação entre as partículas formando cadeias e em seguida redes tridimensionais por gelificação.

Crescimento das partículas e formação das cadeias a temperatura ambiente, grupo amorfos se formem por nucleação de maneira similar ao caso da formação de precipitados cristalinos, por terem solubilidade as pequenas partículas são novamente dissolvidas e precipitadas sobre as partículas maiores, diminuindo assim o número de partículas na solução. Em baixo pH, as partículas crescem até atingir dimensões da ordem de 2 a 4nm. Acima de pH 7, atingem dimensões entre 6 a 10,5 nm, as partículas estão negativamente carregadas e se repelem de maneira que o crescimento resulta na formação de sóis estáveis sem agregação, mas com solução líquida.

Em pH baixos as cargas iônicas na superfície da partícula estão negativamente carregadas e a alta probabilidade de colisão leva à formação do gel por agregação. Este processo pode envolver partículas primárias de diversos tamanhos dependendo do pH e

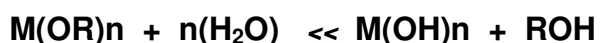
dos sais presentes. Sendo assim pode-se obter gel a partir de sol estável pela sua desestabilização, elevação da temperatura, pois há redução da quantidade de líquido intercelular por evaporação e aumento da agitação térmica, que induz colisões entre as partículas e propicia a interligação maior destas pela condensação dos grupos hidróxilos nas suas superfícies [22].

No decorrer do presente capítulo estaremos abordando os fatores que influenciam na gelificação, como: pH, temperatura, solventes envolvidos.

## **2) Hidrólise e policondensação de alcoóxidos metálicos**

A química do processo sol-gel é baseada na hidrólise e condensação de precursores moleculares. Os precursores mais versáteis e utilizados neste tipo de síntese são os alcoóxidos metálicos,  $M(OR)_n$  (R = metil, etil, propil, isopropil, butil, etc.). A alta eletronegatividade do grupo alcóxido (OR) faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos. A etapa de hidrólise de alcóxido ocorre pela reação deste com água, gerando hidróxi, grupo M-OH. Esta reação é oriunda de adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal. A segunda etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M-, que irão resultar, após várias etapas de condensação, em rede  $MO_n$ . Dentre os óxidos mais estudados pelo processo sol-gel cita-se o  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ , etc [21,22,30], sendo o primeiro objeto de nosso trabalho.

No processo sol-gel a hidrólise parcial é descrita pela reação:



A utilização de excesso de água garante hidrólise completa e o desenvolvimento das ligações de modo a formar uma rede tridimensional forte de ligações Zr-O-Zr através do gel.

Neste trabalho utilizamos acetatos como precursores, por apresentarem menor degradação e toxicidade.



## 2.3 – Precursores

Os materiais utilizados foram:

- Acetato de zircônio  $Zr(CH_3COO)_4$  - (Aldrich, 15% em massa de Zr).
- Hidróxido de amônio  $NH_4OH$  - (Dinâmica, 23% em massa de  $NH_3$ ).
- Água destilada e deionizada.
- Acetato de Praseodímio  $Pr(CH_3COO)_3$  - (Aldrich, 99% de pureza) – sólido.

## 2.4 – Procedimentos Experimentais

Descreveremos aqui as etapas dos procedimentos experimentais para a obtenção da zircônia. As amostras obtidas foram tratadas a 400, 550, 750 e 950 °C por 4 horas; os resultados serão apresentados e discutidos posteriormente.

### *1ª Etapa:*

Em um béquer, solução de  $NH_4OH$  (36 ml) foi misturada a água destilada e deionizada (0,4 ml) mediu-se o pH da solução, pH 12. A solução foi colocada em bureta graduada.

### *2ª Etapa:*

Em béquer, foi colocada a solução de  $Zr(CH_3COO)_4$ , e adicionada água destilada e deionizada, mediu-se o pH, pH 4. A solução foi colocada em agitação em agitador magnético modelo Tecnal TE-085, durante 1h. Decorridos o tempo de agitação, a solução de  $NH_4OH$  preparada anteriormente, foi sendo adicionada de 0,5ml em 0,5ml (gotejando-se) na solução de  $Zr(CH_3COO)_4$ , conforme Tabela 1 abaixo.

### ***3ª Etapa:***

*Formação de gel* - depois da adição da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , na solução de  $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  até determinado volume em que se observou a formação de gel, a solução foi colocada em placa de Petri e deixada na capela para a eliminação de líquidos.

### ***4ª Etapa:***

*Secagem* – foi realizada em forno modelo Thermolyne Type 10600, na temperatura de  $110^\circ\text{C}$ , por 48h.

### ***5ª Etapa:***

*Gel Seco* - após a secagem a amostra foi moída, obtendo pó fino.

### ***6ª Etapa:***

*Análise térmica* - pequena quantidade da amostra foi separada e levada para Calorimetria Diferencial Exploratória (ou de Varredura) - DSC, feita sob taxa de aquecimento de  $5^\circ/\text{min}$ , sob atmosfera de nitrogênio e ar sintético, num analisador modelo Shimadzu DSC-50H.

### ***7ª Etapa:***

*Tratamento térmico* - quantidades da amostra foram separadas e levadas a diferentes temperaturas, numa mufla modelo EDGCON-3P, a uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ/\text{min}$ .

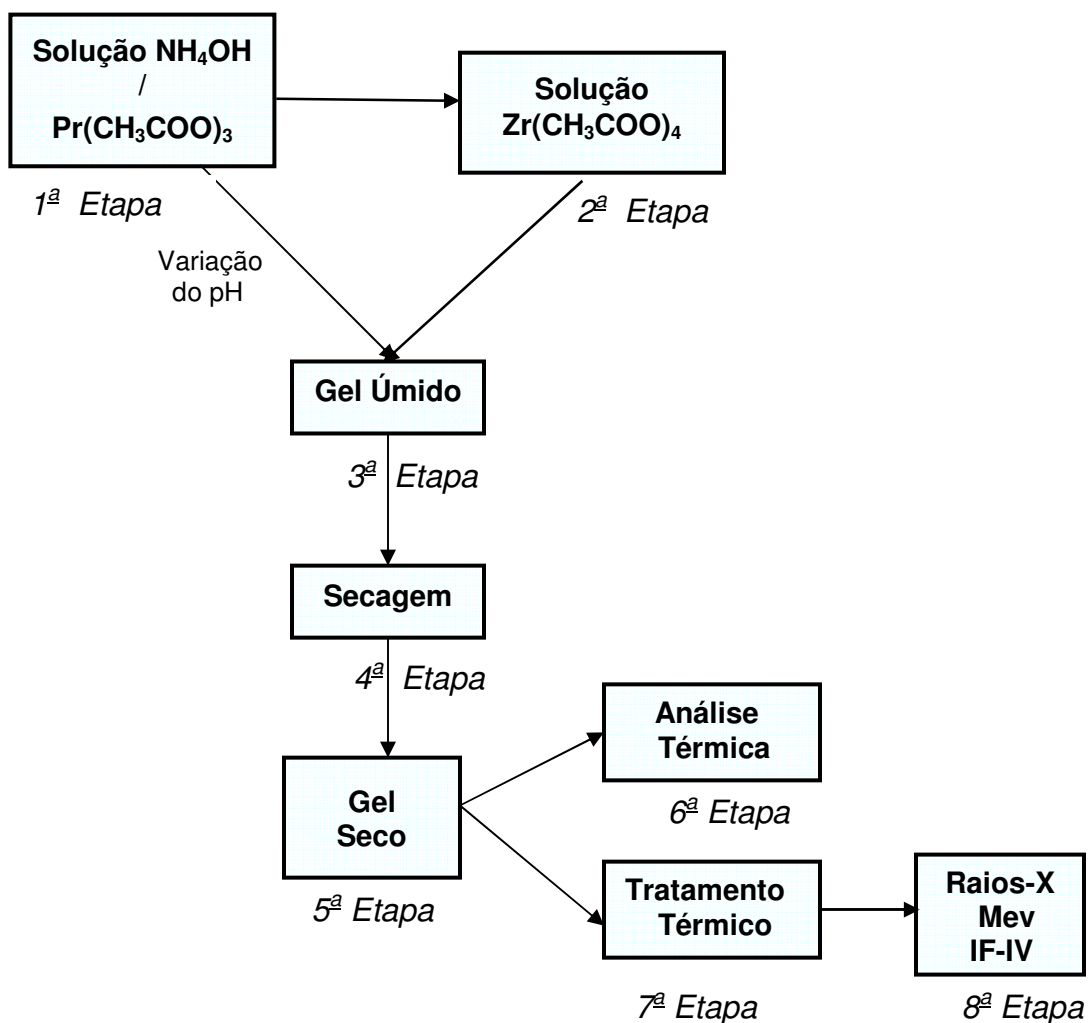
### ***8ª Etapa:***

*Caracterização* - foram feitas à difração de Raios-X, Mev e IF-IV para as diferentes temperaturas nas quais foram submetidas às amostras para caracterização.

**Tabela II:** Variação do volume de  $\text{NH}_4\text{OH}$  em função do pH

$V_{\text{NH}_4\text{OH}}$ (ml)	pH	Observações
0.5	5	Partículas sobrenadantes.
1.0	5 - 6	Solução turva, formação partículas.
1.5	6 - 7	Solução turva, formação partículas.
2.0	8	Início da formação de gel..
2.5	9	Aumento da turbidez, das partículas
3.0	10	Houve formação de gel.

Um fluxograma com as etapas descritas é apresentado abaixo:



**Figura 3:** Procedimentos experimentais.

A amostra foi tratada a diferentes temperaturas, conforme Tabela.2; e então levada para caracterização. As referidas colorações são mostradas na Fig.4 abaixo.

**Tabela III :** Variação do tratamento térmico em função da coloração resultante.

Temperatura (°C)	Observações
110	Coloração branca
400	Coloração marrom
550	Coloração cinza escuro
750	Coloração cinza claro
1000	Coloração branca



**Figura 4:** Coloração da amostra após tratamento térmico.

Partindo-se do mesmo procedimento experimental ilustrado na Fig.2, fizemos a dopagem da zircônia com praseodímio para duas concentrações, conforme Tabela 3 abaixo:

**Tabela IV :** Dopagem do Zircônio com Praseodímio.

(%mol) - $(\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4)$	(%mol) - $(\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3)$	Amostra
100	0	SP1
93	7	SP2

- **Amostra SP1:**

Colocamos 70ml de  $(Zr(CH_3COO)_4)$ , numa placa de Petri que foi deixada na capela para secagem, durante 15 dias a temperatura ambiente, depois levada ao forno à  $110^\circ C$  por 24h.

- **Amostra SP2:**

Partimos de uma massa de 0,4451g de  $(Pr(CH_3COO)_3)$ , que foi dissolvido em volume de 50ml de água destilada e deionizada, a solução ficou sob agitação em agitador magnético Tecnal TE-081 durante 20 min, e, então foi misturada a solução aquosa de  $(Zr(CH_3COO)_4)$  de 84,8ml, conforme Fig.3, ficando sob agitação durante mais 30 min. Os resultados são apresentados e discutidos posteriormente.

## 3 – Caracterização da Zircônia por Análise Térmica

### 3.1 – Princípios da Técnica

A análise térmica engloba um grupo de técnicas que medem as propriedades físicas de substância e/ou dos produtos de reação em função da variação da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura.

#### *Análise Térmica Diferencial - DTA - Differential Thermal Analysis*

Acompanha a variação de temperatura que ocorrem de reações durante o aquecimento ou resfriamento.

Nas curvas DTA, a diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência (expresso em J, J/g, ou  $\mu\text{V}$ ) é representado no eixo das ordenadas, enquanto que no eixo das abscissas pode-se representar a temperatura ou o tempo. Com esta técnica é possível acompanhar:

- Perda de massa; - Cristalização; - Fusão; - Mudança de fase <sup>[31]</sup>.

#### *Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC - Differential Scanning Calorimetry*

É uma técnica de análise térmica que registra o fluxo de calor em função da temperatura e que permite realizar estudos cinéticos bem como a determinação de temperaturas características como a temperatura de fusão, cristalização, transição vítrea ou a temperatura de Curie. Permite ainda determinar parâmetros como a taxa de cura ou o grau de cristalinidade do polímero. Podemos dar exemplos de outras aplicações: a determinação de Diagramas de Equilíbrio, o calor de reação, o grau de pureza de um elemento, a quantificação de componentes, o estudo da estabilidade térmica ou de reações de oxidação/redução, entre outros.

Princípio de Funcionamento: A amostra e a referência são aquecidas simultaneamente através de dois fornos independentes, procurando-se manter um diferencial de temperatura nulo entre ambas <sup>[31,32]</sup>. Assim, quando ocorrem reações ou transformações endotérmicas ou exotérmicas durante o aquecimento, torna-se

necessário fornecer ou retirar energia a um dos fornos, registrando-se o fluxo de calor em função da temperatura.

Amostras: São amostras sólidas com cerca de 5 a 20 mg. O tempo de cada ensaio depende da velocidade de aquecimento/arrefecimento utilizada (geralmente 10 a 20 °C/min) e da gama de temperaturas a ensaiar, durando, tipicamente, o tempo de alguns minutos à uma hora <sup>[32]</sup>.

### *Análise Termo Gravimétrica - TGA - Thermal Gravimetry Analysis*

Mede-se o peso de uma amostra em função da temperatura ou em função do tempo para temperatura fixa. Esta variação de massa relaciona-se com as transformações que ocorrem na amostra e permite determinar quantitativamente os componentes principais do material bem como a sua estabilidade térmica.

Ao contrário da calorimetria, não se estuda a estrutura das amostras, mas sim reações:

- Estabilidade térmica; - Reações de polimerização; - Reações de decomposição; - Transições magnéticas

Há dois modos de operação:

1 – A amostra é aquecida lentamente (5-10 °C/min) até à temperatura final (<1700 °C) e registra-se a variação de peso que ocorre.

2 – Aquecimento rápido da amostra até à temperatura final e registra-se a perda de massa em função do tempo.

Os itens práticos de medida incluem: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e adsorção <sup>[31,32]</sup>.

## **3.2 – Resultados e Discussões**

As Análises Térmicas visavam determinar as temperaturas de eliminação de solventes e a ocorrência da cristalização da zircônia. Estas análises precediam as de DRX, uma vez que orientavam e forneciam informações para os tratamentos térmicos para as medidas de DRX.

Foram feitas análises de DSC, DTA e TG, em equipamento Shimadzu – DSC/DTA/TG-50H, em cadinho de platina, amostras de aproximadamente 3 mg, com taxa de aquecimento de 5°C/min, sob atmosferas de nitrogênio e ar sintético.

- **Amostras: SP1, SP2 :**

As composições das amostras nas quais se fizeram análises térmicas foram:

**SP1:** *zircônia pura - ZrO<sub>2</sub> 100%.*

**SP2:** *zircônia dopada com praseodímio(7%).*

A Fig.5 apresenta as curvas DSC dos géis de zircônia preparados pela rota ácida, rota básica e rota ácida contendo praseodímio. Todas as curvas apresentam os mesmos picos com variação da temperatura de pico dentro das incertezas da técnica.

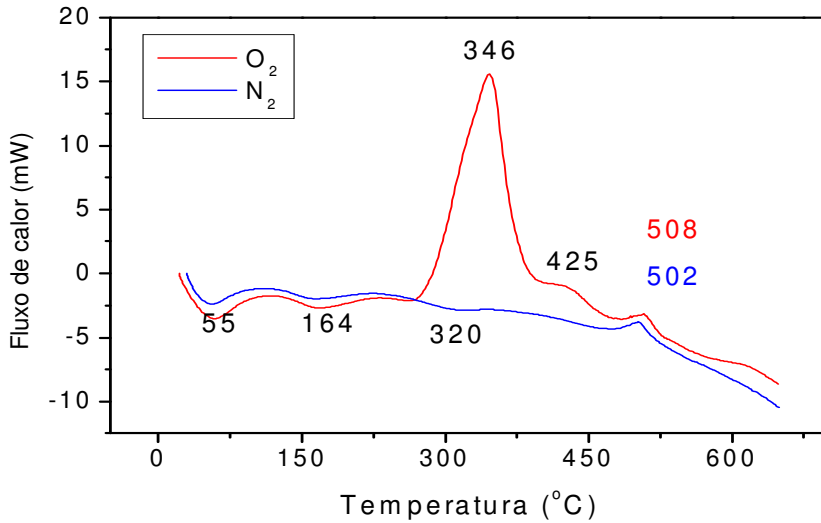
Os picos correspondem à perda de água livre em 50°C, perda de água de superfície em 150°C, oxidação de radicais orgânicos em 346°C e 425°C e possível cristalização no pico exotérmico, ocorrendo independentemente da atmosfera, próximo de 505°C. Este último pico exotérmico provavelmente corresponde a transição tipo ordem-desordem ou ordem-ordem (polimórficas). A 600°C ocorre formação de fase polimórfica. A reprodutibilidade das curvas DSC leva à conclusão que as características térmicas dos géis produzidos são independentes da rota de preparação e da inclusão de praseodímio e não são influenciadas por pequenas variações inevitáveis durante o processo de produção.

Na Fig.6 apresentam-se as curvas TG e DTG de géis secos de zircônia pura, obtidos pela rota ácida e básica e de zircônia dopada com praseodímio obtido pela rota ácida. Até cerca de 600°C as perdas de massa, tanto em ar como em nitrogênio, correspondem aos picos presentes nas curvas DSC. O interessante é o pico 515°C presente no DSC, correspondente a perda de massa entre aproximadamente 480°C e 495°C. Dentre as características notáveis consta que:

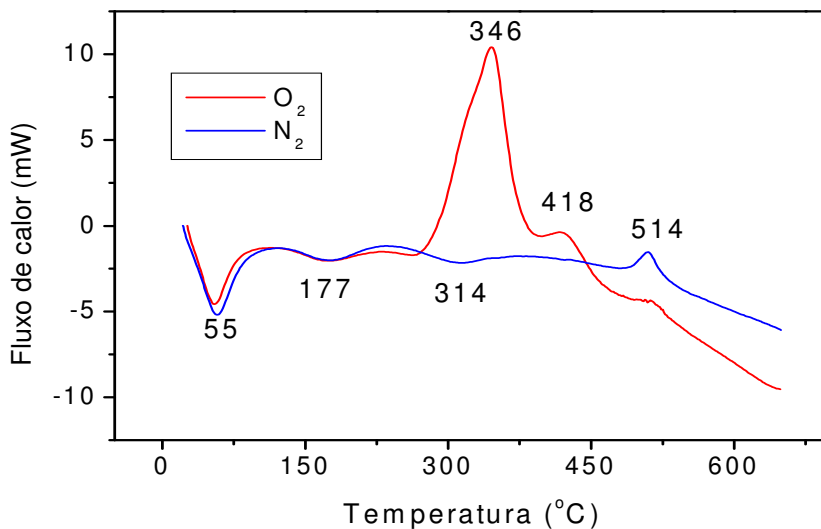
1. Ocorre tanto em presença de oxigênio quanto de nitrogênio, portanto, o que se decompõe o faz sem necessidade de oxidação;



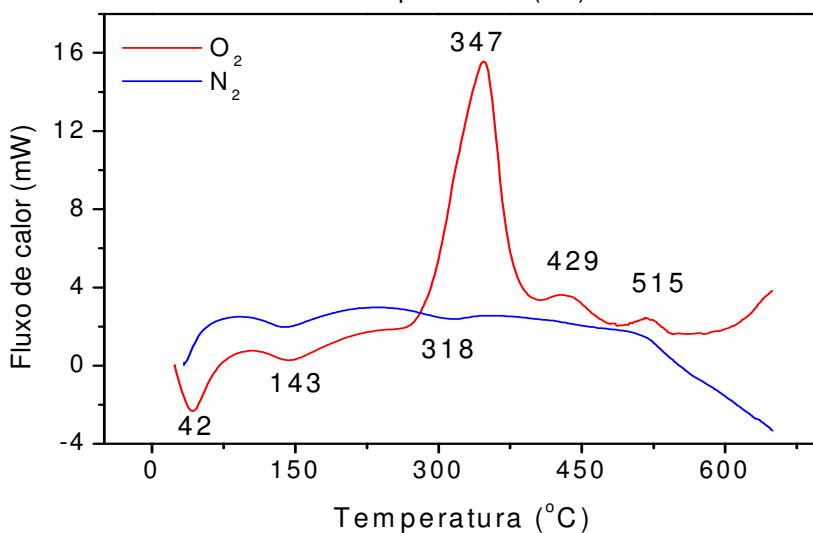
2. A temperatura de pico da perda é menor em nitrogênio que em oxigênio e o pico é mais intenso, isto significa que o nitrogênio favorece a decomposição; o material que se perde é, provavelmente, proveniente dos compostos orgânicos da amostra.



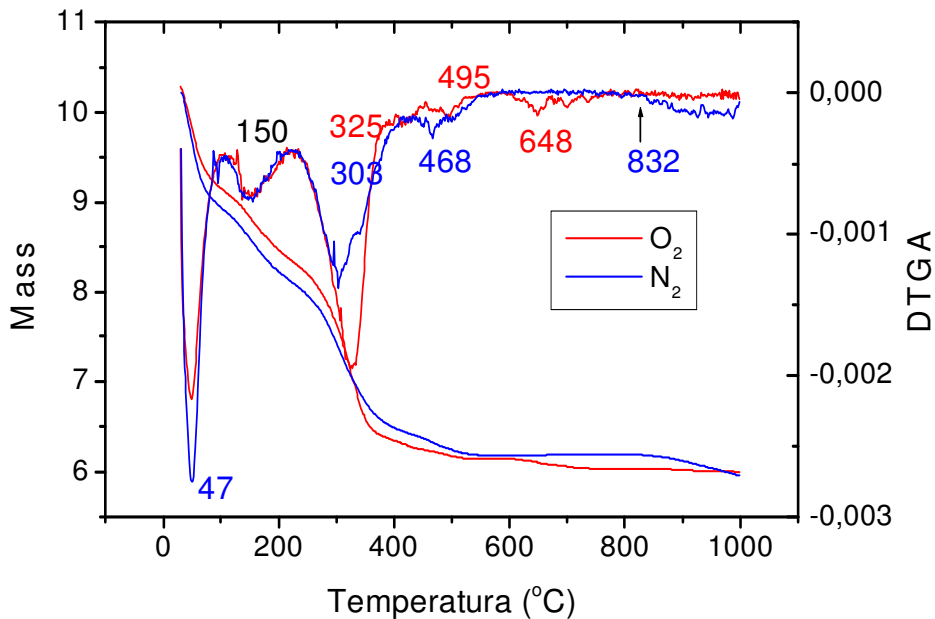
**Figura 5a:** Curvas de DSC de gel seco de zircônia pura rota ácida.



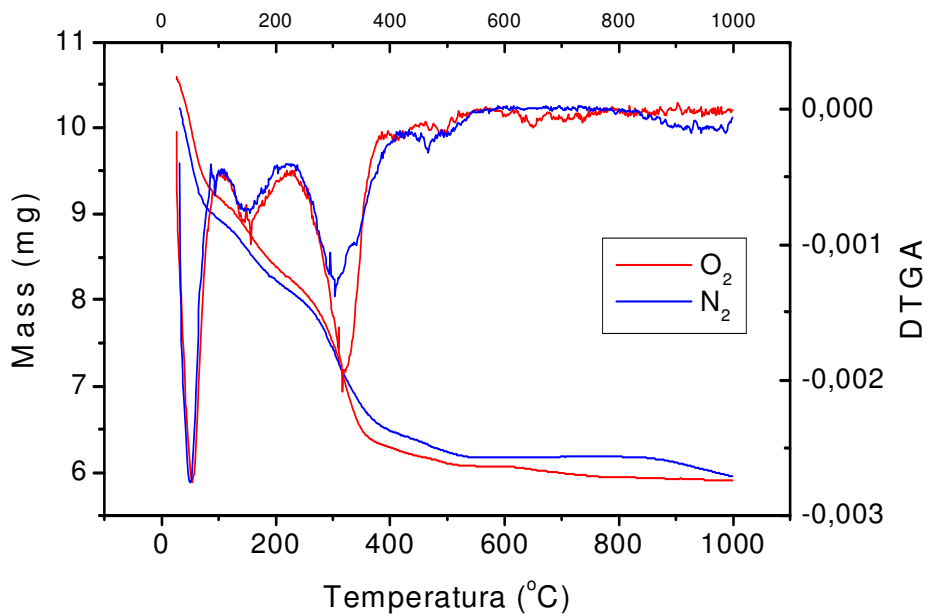
**Figura 5b:** Curvas de DSC de gel seco de zircônia pura rota básica.



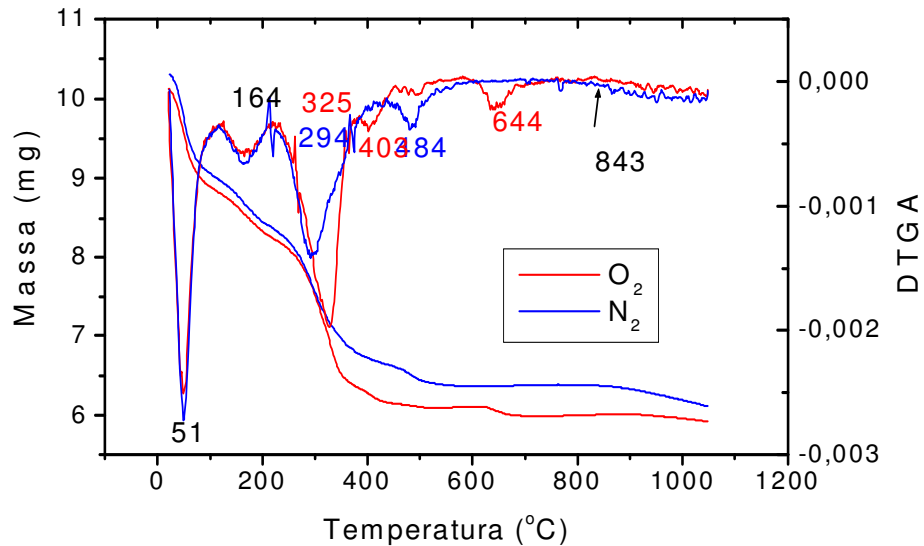
**Figura 5c:** Curvas de DSC de gel seco de zircônia dopada com praseodímia ácida.



**Figura 6a:** Curvas TGA e DTGA de gel seco de zircônia pura rota ácida.



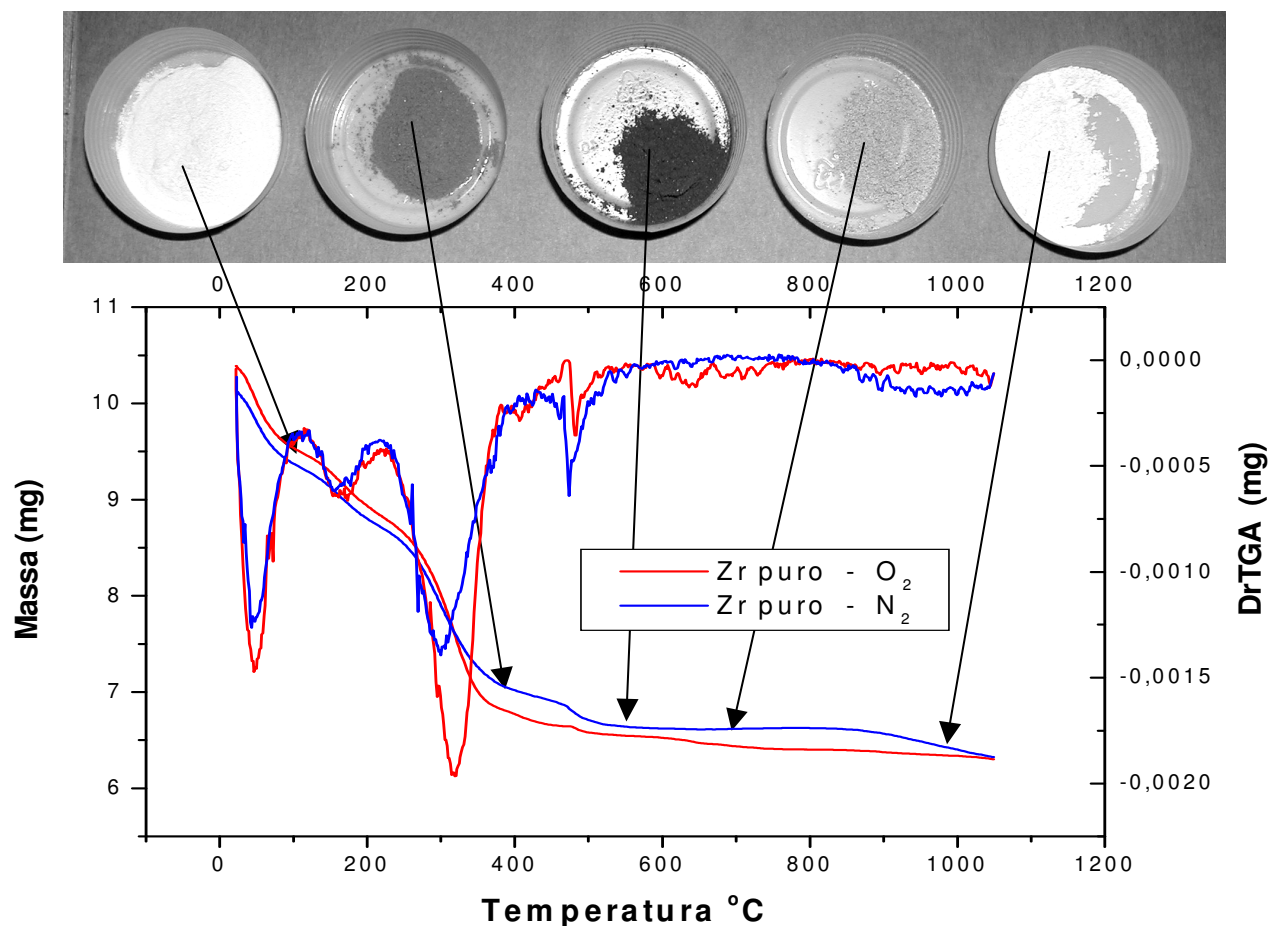
**Figura 6b:** Curvas TGA e DTGA de gel seco de zircônia pura rota básica.



**Figura 6c:** Curvas TGA e DTGA de gel seco de zircônia dopada com praseodímia ácida.

A Fig.7 apresenta o aspecto visual das amostras após tratamento em atmosfera ambiente em temperaturas características entre os eventos térmicos. Observou-se que de branca a amostra se tornou marrom, cinza escuro, cinza claro e branca novamente.

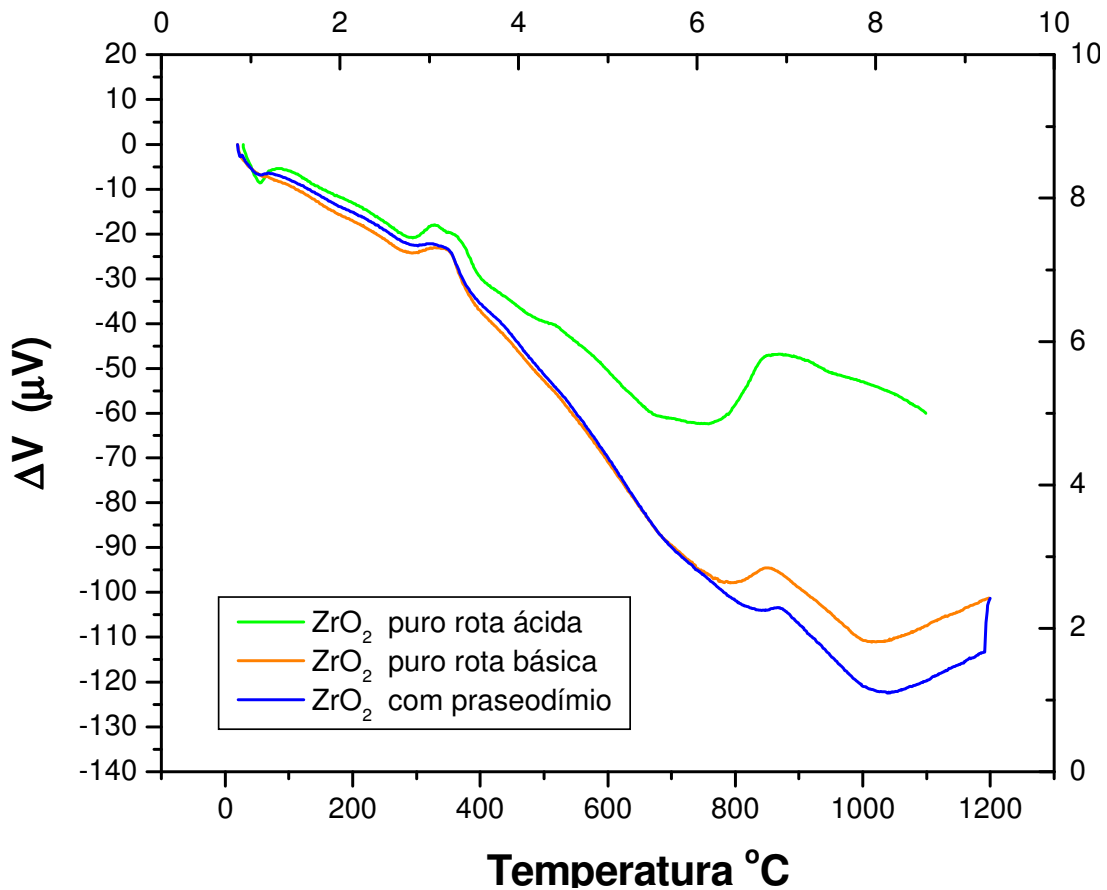
Por tais resultados podemos concluir que os eventos térmicos até 150°C correspondem à perda de água - (amostra branca); em aproximadamente 450°C são frutos da decomposição oxidativa ou não oxidativa dos orgânicos presentes - (amostra marrom); em torno de 500°C ocorre carbonização dos orgânicos - (amostra cinza escuro) que em temperaturas maiores que 600°C são volatilizados. Em presença de oxigênio são eliminados predominantemente em torno de 700°C e de nitrogênio em cerca de 850°C, a amostra ficando com cor cinza. Em aproximadamente 950°C ocorre a calcinação do xerogel, com a transformação do gel seco em cerâmica - resultando em cor branca.



**Figura 7:** Curvas TGA e DTGA conjugadas à foto dos géis tratados a várias temperaturas.

Curvas DTA de zircônia pura obtida pela rota ácida e básica e de zircônia dopada com praseodímio obtida pela rota ácida sob fluxo de oxigênio são mostradas na Fig.8. Ocorre um pico exotérmico em todas as amostras e todas as curvas obtidas em atmosfera oxidante começando em aproximadamente 800°C e com pico exotérmico em torno de 850°C correspondente à oxidação de compostos de carbono residuais da amostra. A eliminação completa do carbono sugere possível transformação estrutural ocorrendo na amostra estruturalmente heterogênea e que depende fortemente da atmosfera em que se insere. Coincidentemente é a partir desta temperatura que a transição tetragonal-monoclínica.

O carbono resultante da decomposição térmica do acetato de zircônia representa importante regra na determinação das características morfológicas das partículas, pois ele assegura a porção da fase tetragonal.



**Figura 8:** Curvas DTA dos géis secos de zircônia pura rota básica, pura rota ácida e rota ácida com praseodímio.

## 4 – Caracterização da Zircônia por Difração de Raios-X

### 4.1 – Introdução Histórica

A descoberta dos raios-X se deu a partir de experimentos com os “tubos catódicos”, equipamentos exaustivamente utilizados no final do século XIX, que consistiam em tubo vidro, ligado a uma bomba de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial entre dois terminais opostos, gerando uma corrente elétrica dentro do tubo <sup>[33]</sup>.

Em 1866, J.J. Thomson demonstrou que os raios dos cátodos eram compostos de pequenas partículas carregadas negativamente, sendo mais tarde chamadas por J. Story de elétron. O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, em 1894, observou uma radiação desconhecida proveniente do tubo de raios catódicos, que posteriormente a chamou de “raios-X”. Observou que o papel revestido com platinocianidro de Bário, disposto próximo ao tubo, brilhava em fluorescência <sup>[34]</sup>. A radiação em questão tinha propriedades semelhantes à da luz, mas não acreditou que fosse possível esse tipo de radiação, uma vez que o experimento havia sido realizado com o tubo blindado. Posteriormente, o cientista percebeu a presença da sombra de um fio metálico sobre o papel fluorescente, o que levou a pensar na radiação como uma forma de luz invisível, percebendo que se tratava de algo novo. A radiação passou a ser estudada exaustivamente por ele, e dessa forma descobriu-se suas propriedades, como a propagação em linha reta, alta capacidade de penetração, indiferença a campos magnéticos e capacidade de impressionar chapas fotográficas <sup>[33]</sup>.

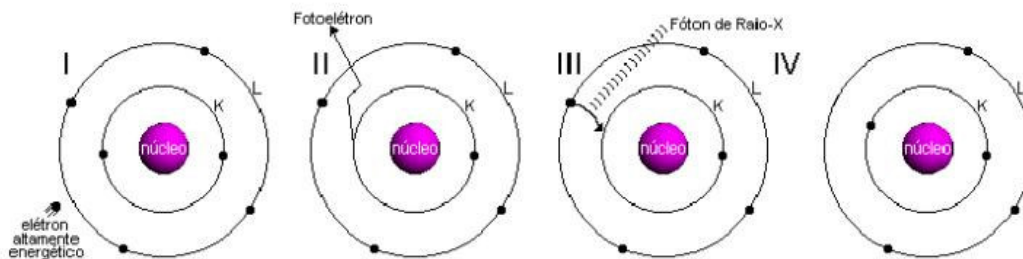
Em suas pesquisas, verificou quem um anodo feito com elemento metálico pesado, como a platina, emite raios mais penetrantes que o feito com elemento leve, como o alumínio. A penetrabilidade aumenta com o aumento da voltagem do tubo; com este efeito Röntgen recebeu o prêmio Nobel em Física <sup>[34]</sup>.

O estudo da difração dos raios-X em cristais se deu com Laue, a partir de 1912, quando ao discutir aspectos da propagação da luz nos sólidos com P. P. Ewald, concluíram que os cristais poderiam ser constituídos de pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de  $10^{-10}$ m. Experimentos foram feitos para detectar a difração associada ao espalhamento dos

raios-X e, neste mesmo ano, Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração. Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios-X pra estruturas tridimensionais (cristais) [33].

## 4.2 – Produção de Raios-X

Os raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (anodo). Na Figura 9, observa-se o fenômeno no nível atômico. Quando este elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de raios-X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas [33].



**Figura 9:** Produção de raios-X no nível atômico.

A produção da radiação está baseada na interação entre os elétrons do átomo alvo e da partícula incidente. O elétron do átomo alvo pode ser removido da sua posição atômica e deixar o átomo no estado ionizado. O elétron livre é chamado de fóton-elétron que sairá do átomo com energia cinética:

$$E - \phi_c$$

onde,  $E$  é a energia do fóton incidente e  $\phi_e$  é a energia do elétron ligado. Quando um elétron da camada L é transferido para a camada K, ocupando uma vacância do nível, ocorre o efeito de produção de fótons com energia igual a:

$$\phi_K - \phi_L$$

que é chamado de fótons de raios-X  $K_\alpha$ . A energia da radiação é mostrada na equação 1:

$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (1)$$

onde  $h$  é a constante de Plank ( $h = 6626 \times 10^{-34}$  Js), e  $c$  a velocidade da luz. A região no espectro eletromagnético de raios-X está entre 0,1Å – 100Å, ou seja, está entre a região dos raios- $\gamma$  e a região do ultravioleta. Em energia será no intervalo de 0,1keV e 100keV. No estudo da difração por cristais, de forma geral trabalha-se com comprimentos de onda da ordem de 0,1Å a 5Å.

Como a energia para cada nível varia com o alvo, cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de onda <sup>[34]</sup>.

Vários materiais distintos podem ser empregados como anodo, como Cu, Cr, Fe e Mo, entre outros. Na Tabela V, apresenta-se uma relação com os anodos mais comuns e as suas características.

**Tabela V:** Características dos anodos mais comuns utilizados.

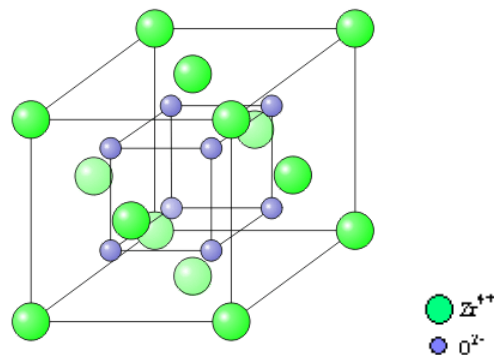
Anodo	Número Atômico	$K_\alpha$ (Å)	Energia (keV)
Mo	42	0,710	20
Cu	29	1,542	45
Fe	26	1,937	40
Cr	24	2,291	40

A seleção do tipo de anodo está relacionada principalmente com a natureza do material a ser analisado, buscando-se sempre a conjugação anodo-amostra que apresente o menor coeficiente de absorção da massa, além da relação resolução x intensidade dos picos do difratograma, sendo que para este estudo foi utilizado tubo selado de cobre.

### 4.3 – Relação de Bragg e os espaçamentos interatômicos

A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais. Os raios-X ao atingirem o material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons do átomo, chamada dispersão ou espalhamento coerente, o fóton de raios-X após a colisão como elétron muda a sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como um centro de emissão de raios-X.

Se os átomos que geram o espalhamento estiverem arranjados de maneira ordenada, como na estrutura cristalina (Fig.10), ou seja, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicos e efeitos de difração de raios-X podem ser observados em vários ângulos <sup>[35]</sup>.



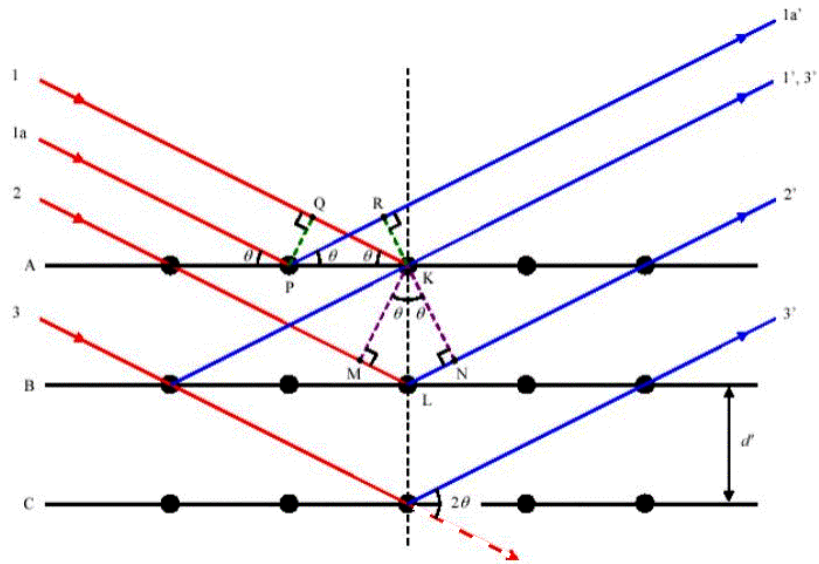
**Figura 10:** Estrutura cristalina de  $ZrO_2$  na fase cúbica.

Considerando-se dois ou mais planos da estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-X e o comprimento da radiação incidente <sup>[35]</sup>.

A Figura 11 mostra o corte do cristal, cujos átomos estão arranjados num conjunto de planos A, B, C, perpendiculares ao plano do desenho e espaçados de uma distância  $d'$ . Assumindo que o feixe paralelo e monocromático de raios-X de comprimento de onda  $\lambda$  incida no



crystal num ângulo  $\theta$ , pode-se definir o feixe difratado como feixe composto de um grande número de raios espalhados que reforçam-se mutuamente [34, 35].



**Figura 11:** Difração de raios-X por um cristal.

A diferença de caminho entre os raios incidentes 1 e 1a e os raios espalhados 1' e 1a' é dada pela equação 2:

$$QK - PR = PK \operatorname{sen}\theta - PK \operatorname{cos}\theta = 0 \quad (2)$$

Os raios incidentes em um plano cristalino assim como os raios espalhados estão em fase. A diferença de caminho entre os raios incidentes 1 e 2 na equação 3:

$$ML + LN = d' \operatorname{sen}\theta + d' \operatorname{cos}\theta = 2 d' \operatorname{sen}\theta \quad (3)$$

Para que a diferença de fase entre estes raios seja nula a diferença de caminho dada por (2) deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda.

Esta diferença de caminho, igual a um múltiplo inteiro de comprimento de onda é conhecida como *Lei de Bragg* segundo a equação 4 :

$$n\lambda = 2 d' \operatorname{sen}\theta \quad (4)$$

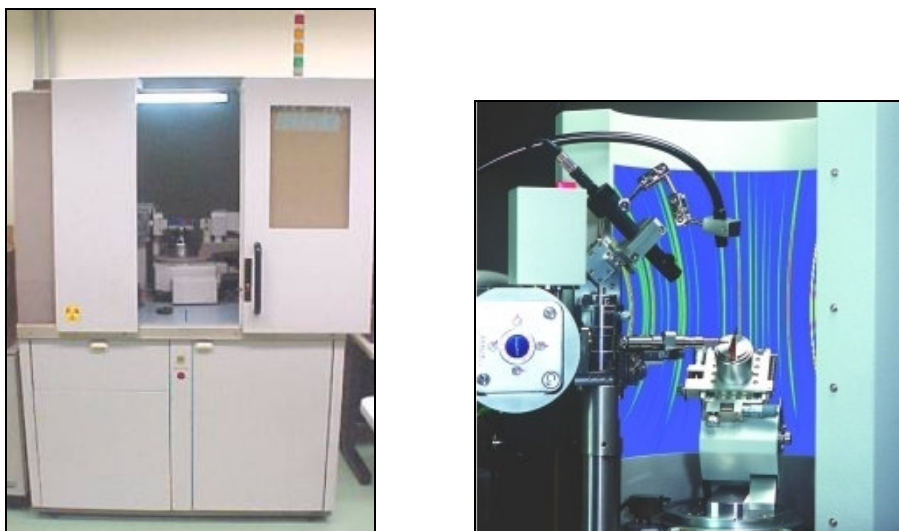
Para que a lei de Bragg seja satisfeita podemos variar tanto  $\lambda$  quanto  $\theta$ . A forma como estas quantidades são variadas difere os três principais métodos de difração de raios-X (Laue, Rotação do cristal, Pó) <sup>[35]</sup>.

#### 4.4 – Método do Pó

No **Método** de DRX **do pó** busca-se a interpretação dos diagramas obtidos na difração de raios-X da amostra analisada, sendo estes diagramas característicos das espécies presentes. Portanto, servem para a identificação da presença de espécies cristalinas conhecidas como para a determinação da estrutura cristalina da espécie com estrutura desconhecida <sup>[36]</sup>. A amostra analisada é fixada em porta-amostra por prensagem e submetida no feixe de raios-X monocromático.

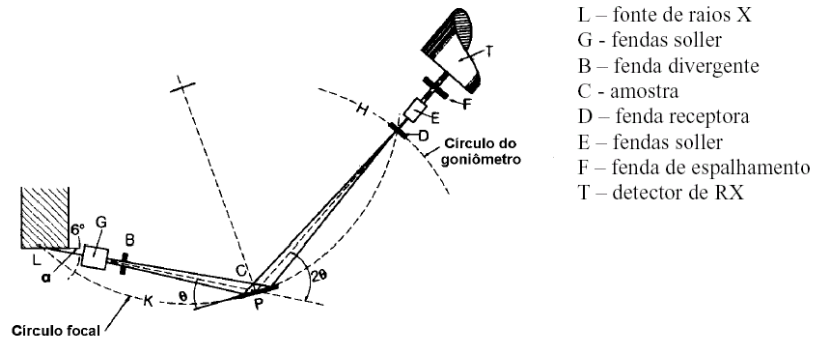
#### 4.5 – Difratorômetro de Geometria Bragg-Brentano

A difratometria de raios-X foi realizada utilizando-se o difratômetro de marca Rigaku, modelo Dmax2000, de geometria Bragg-Brentano, do Laboratório de Análise Cristalográfica do CCTM/IPEN-SP, pelo operador Dr. Hamilton Perez Soares Corrêa, com monocromador de grafite e medidas no intervalo de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $100^\circ$ .



**Figura 12:** Foto Difratorômetro Dmax 2000

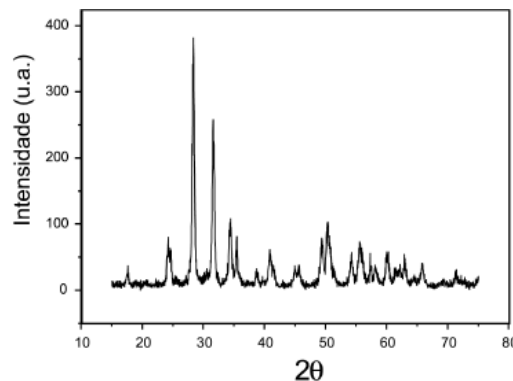
Os difratômetros de raios-X mais comuns no mercado são de geometria parafocal Bragg-Brentano (geometria utilizada neste trabalho); seu arranjo geométrico básico pode constituir-se de goniômetro horizontal ( $\theta - 2\theta$ ) ou vertical ( $\theta - 2\theta$  ou  $\theta - \theta$ ) [35], conforme arranjo básico mostrado na Fig.13.



**Figura 13:** Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios-X, mostrando as diferentes fendas utilizadas.

Para a realização das medidas a amostra é colocada em um porta amostra fixo e o detector é deslocado por ângulo  $2\theta$ . Quando a condição de Bragg é satisfeita temos um pico no sinal do detector [36]. Cada pico corresponde à difração por um plano cristalino. Um pico pode ser formado pela sobreposição de diferentes reflexões oriundas de diferentes planos cristalinos, misturando as informações na intensidade e muitas vezes dificultando a análise de uma amostra formada de um número excessivo de fases cristalinas.

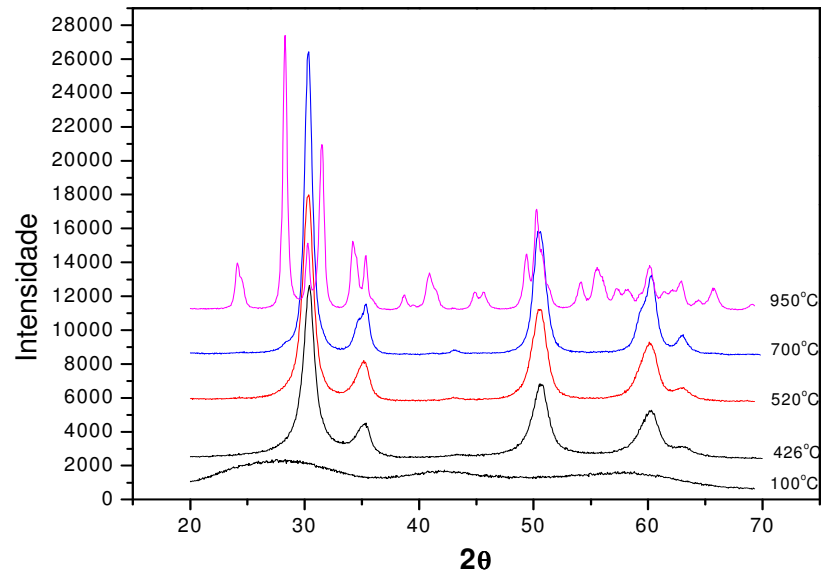
Na Figura 14 é mostrado um diagrama característico de difração de raios-X de amostra cristalina de  $ZrO_2$  monoclinica.



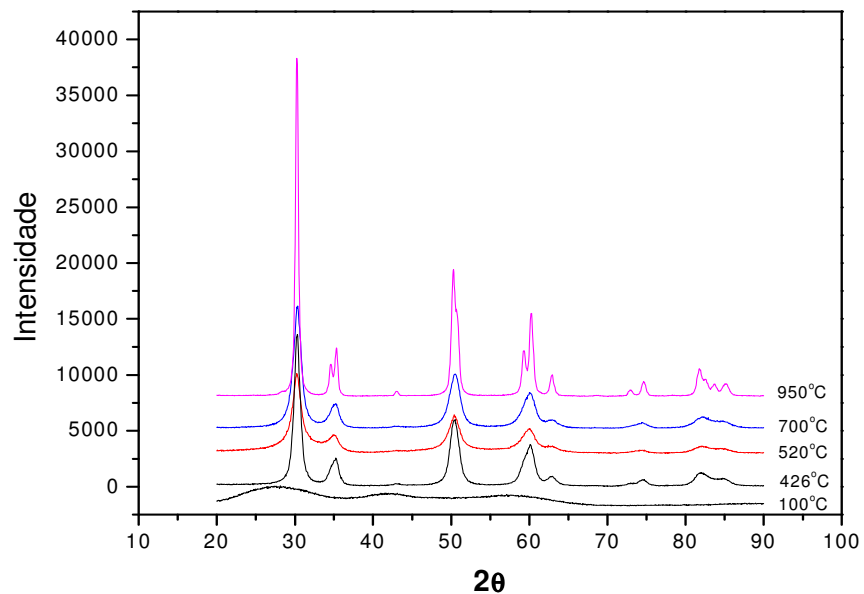
**Figura 14:** Diagrama de difração de uma amostra cristalina de  $ZrO_2$  monoclinica.

## 4.6 – Resultados e Discussões

As Figuras 15a e 15b apresentam os difratogramas das amostras de zircônia pura e dopada com praseodímio (7%), respectivamente, tratadas nas temperaturas de 100°C, 426°C, 520°C, 700°C, 950°C.



**Figura 15a:** Amostra de zircônia pura.



**Figura 15b:** Amostra de zircônia dopada com praseodímio(7%).

As análises dos difratogramas indicaram que a fase tetragonal em ambas as amostras está presente nas temperaturas de tratamento de 426°C, 520°C e 700°C. Para a temperatura de tratamento de 950°C observa-se para a amostra de zircônia pura a presença das fases monoclinica e tetragonal, e para a amostra de zircônia dopada com praseodímio a presença apenas da fase tetragonal. Isto pode ser observado nas Figuras 15a e 15b, através das marcas nos picos de difração que indicam as reflexões características das fases tetragonal e monoclinica.

Transformação da  $ZrO_2$  amorfa para polimorfica cristalina depende da eliminação de resíduos dos precursores, água e dos grupos hidroxilicos, da sua estrutura [37,38,39].

Para a identificação dos picos de difração, para as fases tetragonal e monoclinica, das amostras de zircônia pura e dopada utilizou-se o banco de dados de difração PDF-2.

## **5 – Caracterização da Zircônia por Espectroscopia Óptica**

### **5.1 – Princípios da Técnica**

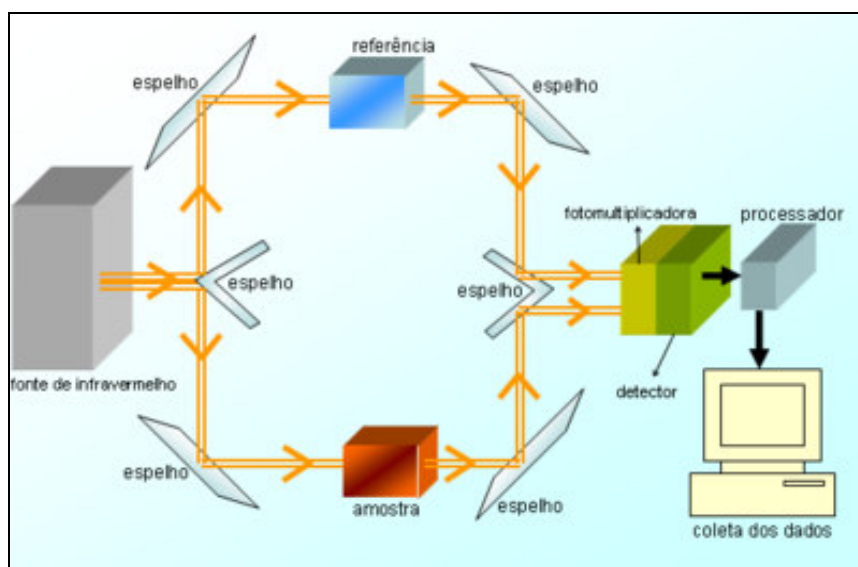
A espectroscopia no infravermelho (IV) se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências e tipos de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (níveis vibracionais).

Se a molécula receber luz com a mesma energia das vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. Em particular, na aproximação de Born-Oppenheimer e aproximações harmônicas, isto é, quando o hamiltoniano molecular correspondente ao estado padrão eletrônico pode ser aproximado por um oscilador harmônico quântico nas vizinhanças da geometria molecular de equilíbrio, as frequências vibracionais de ressonância são determinadas pelos modos normais correspondentes à superfície de energia potencial do estado eletrônico padrão. Não obstante, as frequências de ressonância podem ser em uma primeira aproximação relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, rotação, “wag” e “twist” [40,41].

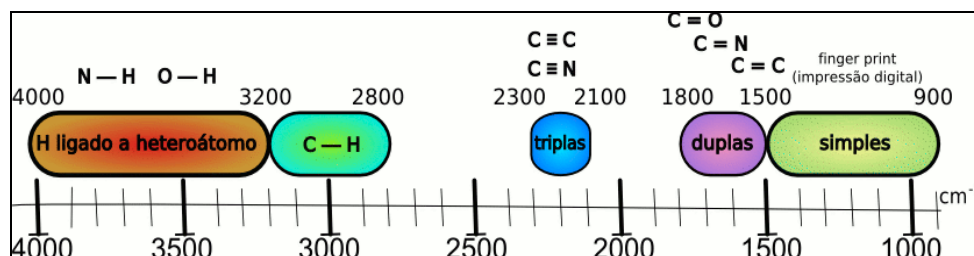
### **5.2 – Método Típico**

Na análise de determinada amostra com feixe de luz infravermelha monocromática produzido e dividido, em dois raios separados. Um passa pela amostra, e o outro por referência que é normalmente a substância na qual a mostra está dissolvida ou misturada. Ambos os feixes são refletidos de volta ao detector, porém primeiro eles passam por um divisor que rapidamente alterna a entrada dos dois raios no detector. Os dois sinais são comparados e então os dados são coletados, conforme Figura 16. Uma referência é usada por duas razões:

- Evita que flutuações da energia elétrica da saída da fonte afetem os resultados finais, uma vez que tanto a amostra quanto a referência são afetadas da mesma forma;
- Por essa mesma razão, também previne a influência de variações no resultado final devido ao fato de que a fonte não necessariamente emite a mesma intensidade de luz para todos os comprimentos de onda;
- Permite que os efeitos do solvente sejam cancelados, já que a referência é normalmente a forma pura do solvente na qual ela se encontra.



**Figura 16:** Aparato típico de espectroscopia IV.



**Figura 17:** Sumário das absorções em moléculas orgânicas.

As absorções estão registradas em números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

### 5.3 – Usos e Aplicações

A espectroscopia no infravermelho é largamente usada tanto na indústria quanto na pesquisa científica, por ser uma técnica rápida e confiável para medidas, controle de qualidade e análises dinâmicas. Os instrumentos são pequenos, e podem ser transportados, mesmo para realizações de medidas de campo. Com a crescente tecnologia em filtragem computacional e manipulação de resultados, agora as amostras em solução podem ser medidas com precisão (a água produz uma banda larga de absorbância na faixa de interesse, o que daria um espectro ilegível sem esse tratamento computacional) <sup>[42]</sup>. Algumas máquinas até mesmo indicam automaticamente que substância está sendo analisada a partir de milhares de espectros de referência armazenados na memória <sup>[41,42]</sup>.

Medindo-se frequência específica ao longo do tempo, mudanças no caráter ou na quantidade de uma ligação em particular podem ser medidas, o que é especialmente útil na medida do grau de polimerização na manufatura de polímeros. As máquinas modernas podem tirar medidas na faixa de interesse frequentemente, como 32 vezes por segundo. Isso pode ser feito enquanto se fazem medidas simultâneas com outras técnicas. Com isto as observações de reações químicas podem ser processadas mais rapidamente, de forma mais precisa e mais exata <sup>[41,42,43]</sup>.

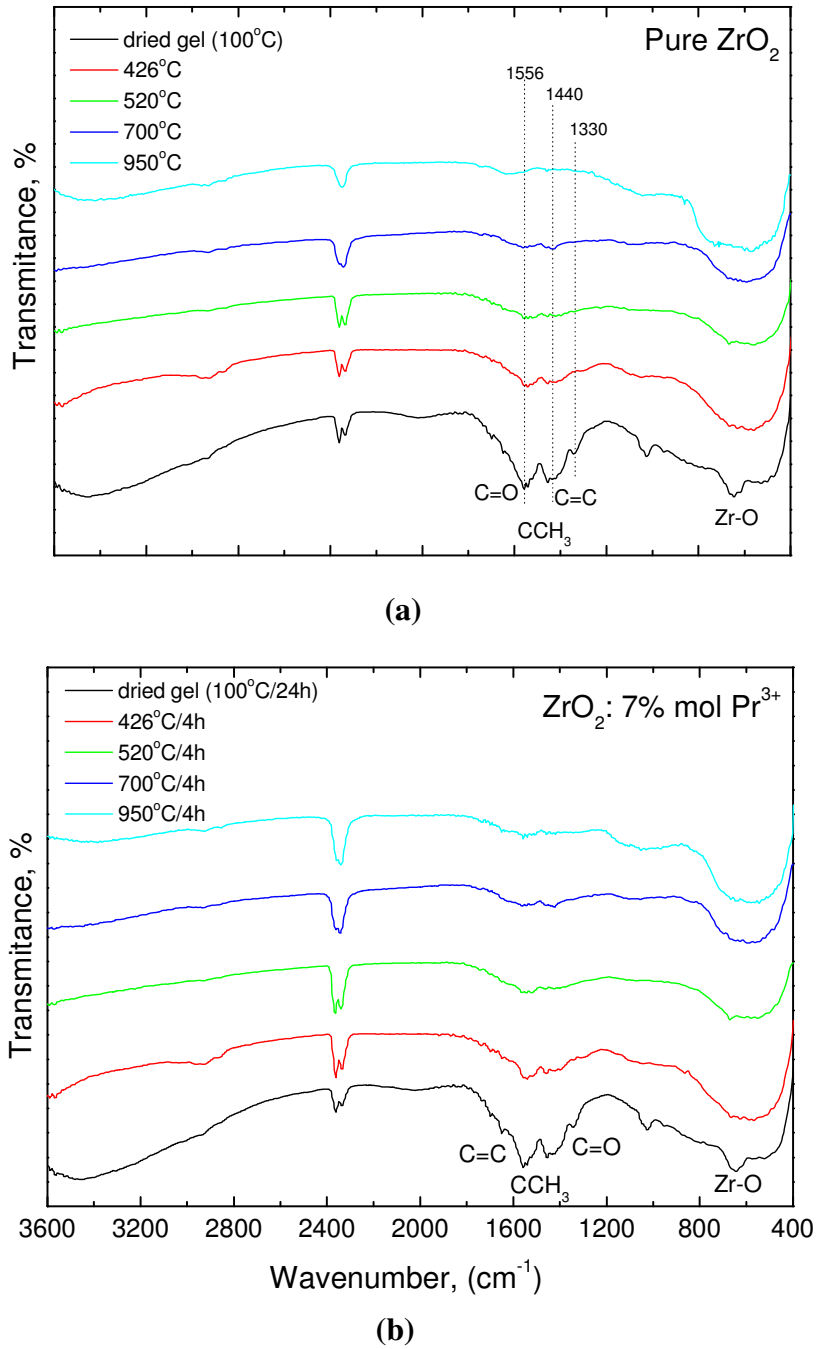
### 5.4 – Resultados e Discussão

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, Impact 400, Nicolet) foi usada para verificar as características vibracionais das amostras, onde foram preparadas pastilhas de KBr, em prensa, contendo as amostras.

A fim de se realizar medidas em amostra, raio monocromático de luz infravermelha é passada pela amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada. Repetindo-se operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) um gráfico pode ser construído. Quando observado o gráfico de uma substância, o usuário experiente pode identificar informações da substância.



A figura 18 apresenta os espectros de transmissão dos géis de zircônia pura e zircônia dopada com praseodímio, secos a 100°C e posteriormente tratados a temperaturas superiores, entre os números de onda  $n=3600\text{cm}^{-1}$  a  $n=400\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 18:** Espectros de transmissão de (a) zircônia pura, (b) zircônia dopada com praseodímio (7%).

Analisando os espectros pode-se observar: duas bandas largas em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspondentes à vibração simétrica e assimétrica de grupos carboxílicos. Com relação aos picos a  $1560\text{ cm}^{-1}$  (C=O) e  $1480\text{ cm}^{-1}$  (C=C), à medida que foi aumentada a temperatura de calcinação estas bandas diminuíram gradualmente e finalmente desapareceram. Dois picos importantes em aproximadamente  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  (CCH<sub>3</sub>) desaparecem quando as amostras foram tratadas a  $426^{\circ}\text{C}$ .

Outro pico importante a aproximadamente  $660\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração da ligação Zr-O da zircônia desaparece apenas quando as amostras são tratadas a  $750^{\circ}\text{C}$ . A evolução da absorção no infravermelho é semelhante para ambas as amostras.

## 6 – Caracterização da Zircônia por MEV

### 6.1 – Introdução

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é instrumento versátil e usado para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é imagem de fácil interpretação.

O MEV se tornou instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: ciências e engenharia dos materiais, geologia, eletrônica, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o Microscópio Ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). As grandes vantagens em relação ao MO são a sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm, e a grande profundidade de campo que permite a formação de imagem tridimensional <sup>[44]</sup>.

### 6.2 – Princípios da Técnica

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise microestrutural é importante por permitir:

- entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades;
- prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

As técnicas mais utilizadas para este tipo de análise são a *Microscopia Ótica (MO)* e *Eletrônica de Transmissão (MET)* ou de *Varredura (MEV)*.

A microscopia ótica tem como desvantagens o aumento máximo conseguido, em torno de 2.000 vezes e o limite de resolução que é de aproximadamente 0,5µm. Como conseqüência, pequenos detalhes estruturais não são possíveis de serem detectados através desta técnica. Para compreendermos a limitação na resolução do microscópio óptico podemos usar o Critério de Rayleigh <sup>[45]</sup> que estabelece uma relação entre o comprimento de onda utilizado  $\lambda$  e o limite de resolução  $\theta_r$  atingido:

$$\theta_r = 1,22 \frac{\lambda}{d}$$

Detalhes ou objetos que apresentem separação angular (em relação à direção do feixe)  $\theta \geq \theta_r$  são observáveis, para se observar menores detalhes é preciso reduzir o  $\lambda$ . A luz visível existe num intervalo definido de comprimento de onda que impõe o limite de resolução em 0,5µm. Pelo princípio de de Broglie o comprimento de onda associado a partícula como o elétron depende do momento  $p$  da mesma:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{onde } h \text{ é a constante de Planck}$$

A massa e o momento dos elétrons são suficientemente pequenos para exibirem propriedades ondulatórias detectáveis, entretanto seu comprimento de onda é bem menor (de  $10^{-9}$  a  $10^{-11}$  m) que o da luz visível (de 400 a  $700 \cdot 10^{-9}$  m) <sup>[45]</sup>.

No caso da microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc.

Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico e o MET. Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso do MEV na pesquisa de materiais de diversas naturezas <sup>[44]</sup>.

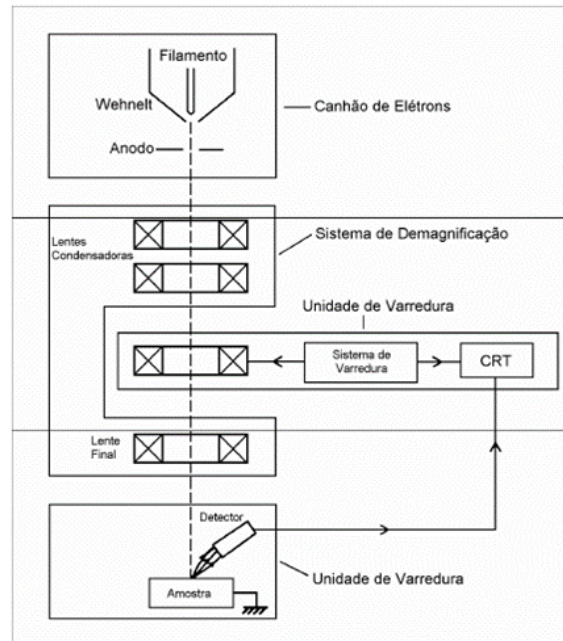
O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons.

Este procedimento facilita a identificação a de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido a confiabilidade e principalmente devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX). Neste trabalho só observamos imagens <sup>[44]</sup>.

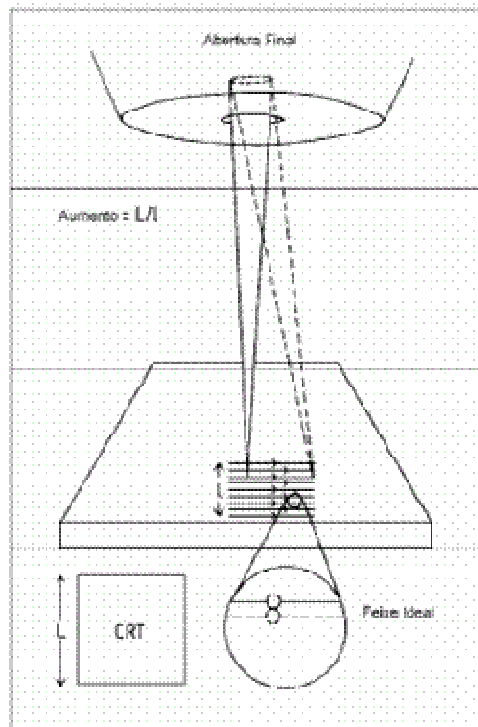
### **6.3 – Componentes do MEV**

O MEV, conforme pode ser visto na Fig.19, consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra. Este feixe realiza uma varredura, como pode ser visto na Fig. 20, permitindo análises pontuais na amostra.



**Figura 19:** Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.



**Figura 20:** Esquema da varredura do feixe de elétrons.

Para a formação de imagens são detectados os sinais dos elétrons secundários, que geram imagens de alta resolução, e dos retroespalhados, cujas imagens dão informações sobre a homogeneidade da composição da amostra.

O interesse neste trabalho era de se avaliar tamanho e homogeneidade das partículas, portanto obtiveram-se imagens com elétrons secundários.

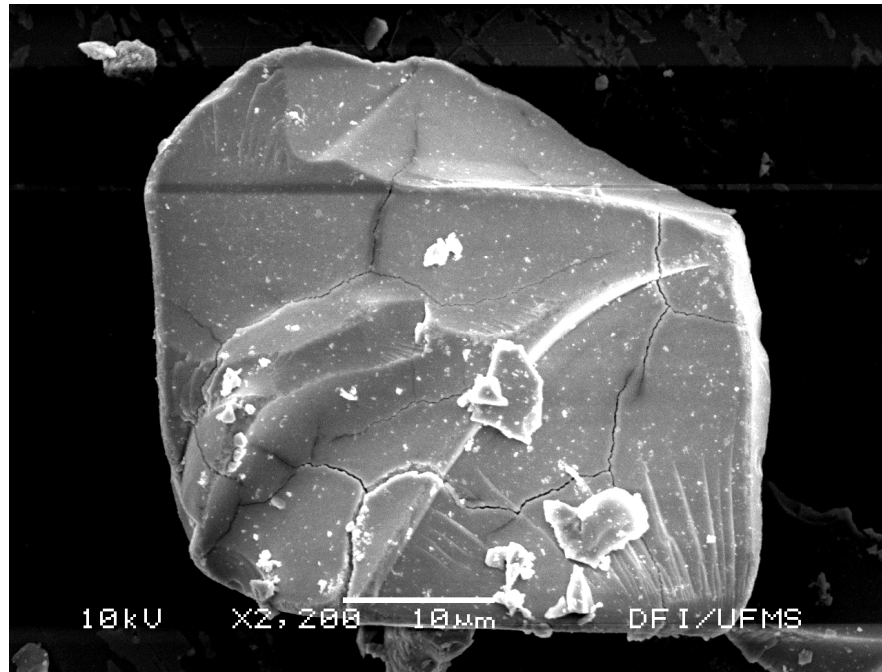
Neste trabalho as análises foram realizadas num MEV, 6380-LV da JEOL, como o da Figura 21 com filamento de tungstênio.



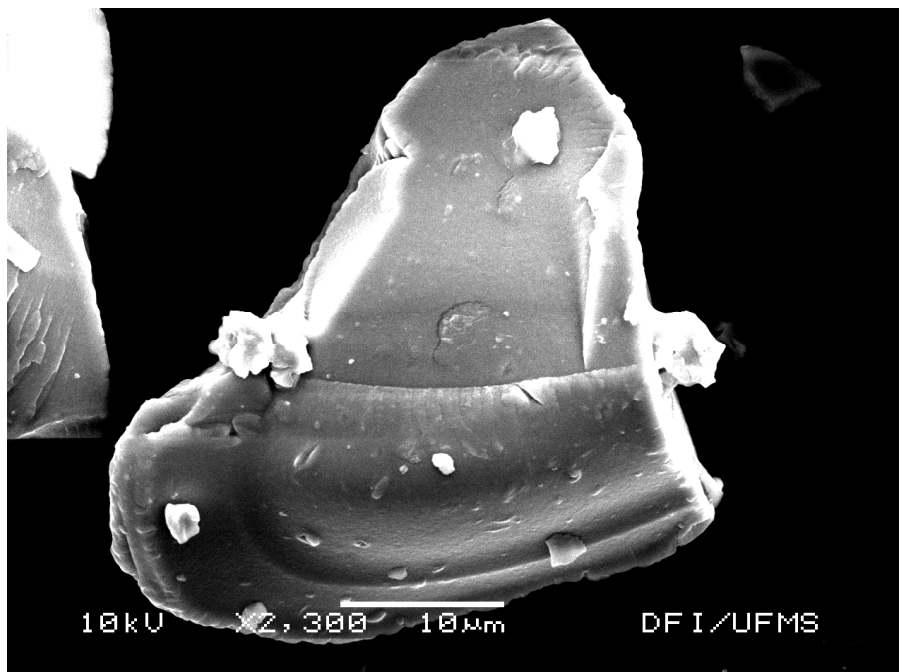
**Figura 21** : Foto de MEV JEOL com sistema de micro-análise.

#### **6.4 – Resultados e Discussões**

No microscópio eletrônico de varredura, Figuras 22, 23, 24 e 25, observou-se que a estrutura da zircônia pura apresenta trincas e na amostra onde a zircônia dopada com praseodímio essas trincas diminuíram, observou-se também o tamanho e formato das partículas, que são irregulares. Devido às temperaturas de tratamento (400 e 950 °C) não seria provável a obtenção de partículas nanométricas, como se verifica nas micrografias as partículas são micrométricas.

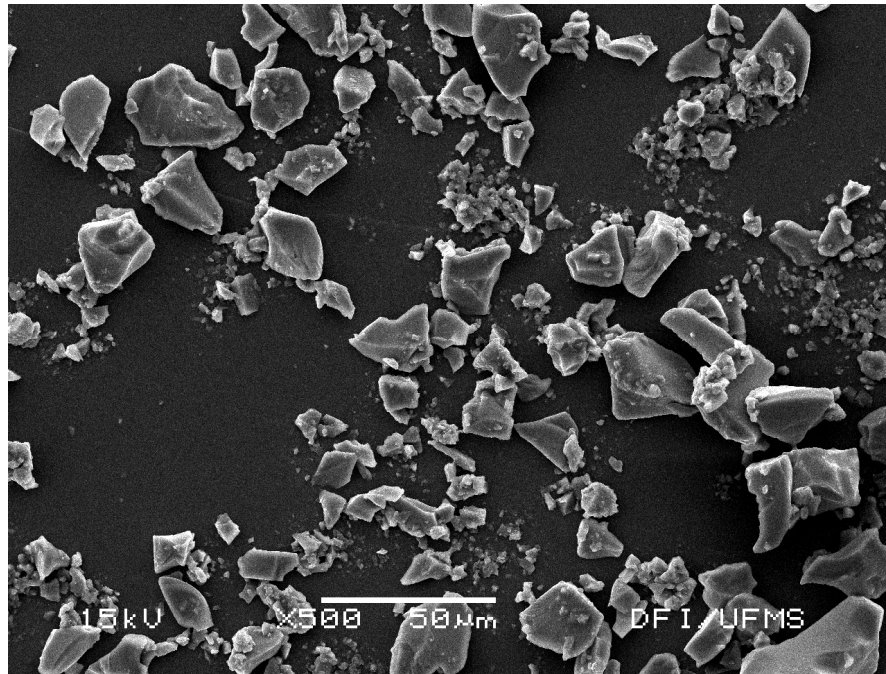


**Figura 22:** MEV da zircônia pura.

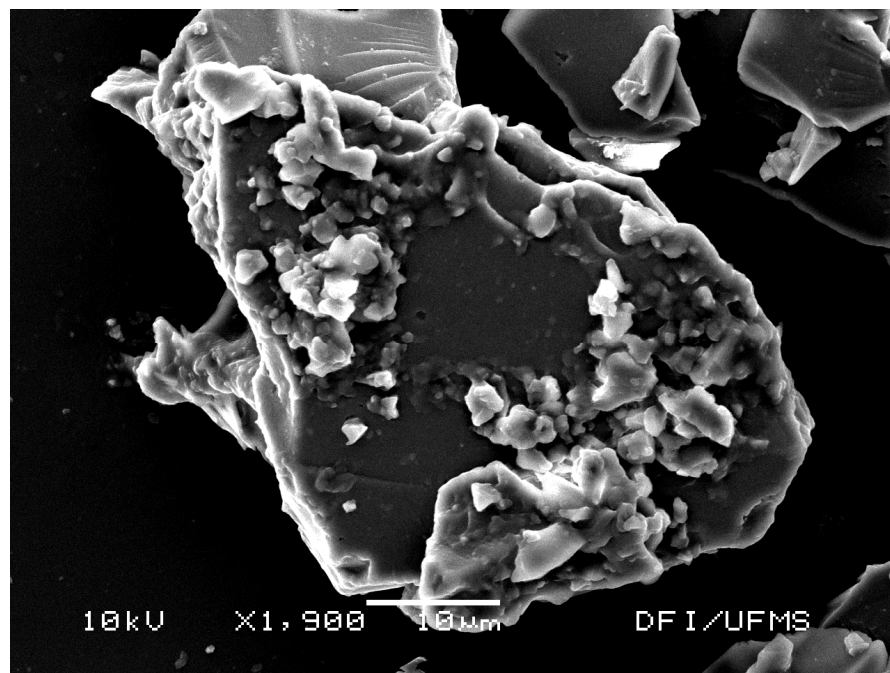


**Figura 23:** MEV da zircônia dopada com praseodímio(7%).





**Figura 24:** MEV da zircônia dopada com praseodímio(7%).



**Figura 25:** MEV da zircônia dopada com praseodímio(7%).

## 7 – Conclusões

Foram preparadas amostras de zircônia por sol-gel, por rota ácida, rota básica e rota ácida com dopagem de praseodímio. Os resultados experimentais mostraram que:

- Por DRX observou-se que para zircônia pura ou dopada até 700 °C, a zircônia se apresentava na fase tetragonal. Este resultado é surpreendente porque para zircônia obtida por outros métodos a fase estável nas baixas temperaturas é a monoclinica. Portanto, a preparação por sol-gel resulta na fase tetragonal tanto para zircônia pura como dopada com praseodímio nas amostras tratadas até 700 °C.
- Para amostras tratadas a 950 °C, as fases cristalinas presentes eram diferentes segundo a dopagem. As amostras puras apresentaram tanto a fase monoclinica quanto a tetragonal. Nas amostras dopadas com praseodímio houve estabilização da fase tetragonal.
- Na Espectroscopia de Infravermelho observaram-se duas bandas de absorção próximas de 1.500  $\text{cm}^{-1}$  associadas a grupos carboxílicos, que diminuía com o aumento da temperatura. Em amostras preparadas em temperatura inferior a 426 °C observaram-se picos de absorção perto de 1.000  $\text{cm}^{-1}$  e de 1.300  $\text{cm}^{-1}$  associados ao par CCH<sub>3</sub>. Estes picos desaparecem para amostras submetidas a tratamento térmico em maiores temperaturas, corroborando resultados de DSC. Abaixo de 700 °C ocorre pico de absorção em 660  $\text{cm}^{-1}$ , associado ao par Zr-O. À medida que foi aumentada a temperatura de calcinação os picos a 1560  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) e 1480  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) diminuía gradualmente e finalmente desapareceram.
- Por microscopia eletrônica de varredura observaram-se partículas de zircônia nanométricas que quando dopadas com praseodímio apresentavam menos trincas, enquanto que nas amostras puras observam-se grande número de trincas.

➤ A zircônia tetragonal é muitas vezes utilizada para aumentar a resistência mecânica de cerâmicas, pois esse material possui transformação induzida por tensão da fase tetragonal para a fase monoclinica das partículas de zircônia. A transformação absorve parte da energia necessária para a propagação de trincas, ocorrendo um aumento da tenacidade à fratura. Por sol-gel obtivemos zircônia na fase tetragonal a menores temperaturas que outras técnicas e a adição da praseodímia reduziu a formação de trincas.

## Referências

- [1] – KISI, E. H.; HOWARD, C. J., “Crystal Structure of Orthorhombic zirconia in partially stabilized zirconia”. J. Am. Ceram. Soc., 72 (10), 597-600 (1963).
- [2] – PECHINI, M. P. “Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. U.S.PATENT 3,330,667,1967.
- [3] – RADOVANOVIC, E.; GOZZI, M. F.; GONÇALVES, M. C.; YOSHIDA, I. V. P. “Silicon Oxycarbide Glasses from Silicone Network”. J. Non-Cryst. Sol. 248 (199) 37-48.
- [4] – SHIAVON, M. A.; REDONDO, S. U. A.; PINA, S. R. O.; YOSHIDA, I. V. P. “Investigation on Kinetics of Thermal Decompositions in Polysiloxane Network Used as precursors os Silicon Oxycarbide Glasses”. J. Non-Cryst. Sol. 304 (2002) 92-100.
- [5] – HURWITZ, F. J.; GYENKENYESSI, J. Z.; CONROY, P. J. “Polymer – Derived Nicalon/Si-C-O Composites: Processing and Mechanical Behavior”. Ceram. Eng. Sci. Prod,10 (1993), 750.
- [6] – RAY, J.C.; PATI, R.K.; PRAMANIK, P. “Chemical Synthesis and Structural Characterization of Nanocrystalline Powders of Pure Zirconia and Ytria Stabilized Zirconia (YSZ)”. J. Eur. Ceram. Soc., 20 (2000) 1289-1295.
- [7] – FLORIO, D. Z. “Estudos de Sinterização e de Envelhecimento Térmico de Cerâmicas de Zircônia – Ítria por Espectroscopia de Impedância”. Tese de mestrado, Universidade de São Paulo (1998).
- [8] – NASAR, R. S. “Estabilização da Fase  $ZrO_2.MgO$  e Sinterização do Pó Dopado com  $TiO_2$ ,  $CuO$  e  $ZnO$ ”. Tese de Doutorado, Universidade Federal de são Carlos. (1994).
- [9] – ZIEGLER, G., Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction – bonded silicon nitride, J. Mater. Sci., 22 (1987) 3041-80.
- [10] – FRANCIO, E. “Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios-X”. 1999. Tese de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP.
- [11] – ACCHAR, W. “Materiais Cerâmicos: Ciência e Tecnologia”. EDUFRRN, 2000, p.103-109.
- [12] – BANSAL, G. K., HEUER, A H. “Precipitation in Partially Stabilized Zircônia”. J.Am. Ceram. Soc., (1975), 58 (5-6), 235-238.

- [13] – Mei Pan, Jiu-roq liu, Meng-Kai Lu, Dong Xu, Duo-Rong Yuan, daí-Rong Chen, Ping Yang, Zhao-He Yang, “Preparation of zircônia xerogels and cerâmicas by sol-gel method and the analysis of their thermal behavior” *Thermoichimica acata* 376 (2001) 77-82.
- [14] – Chen, S.C., Yin, Y. S., Wang, D. P., “ Experimental and theoretical investigation on the correlation between aqueous precursors structure and crystalline phases of zircônia”. *J. of Molecular Structure*, 690 (2004) 181.
- [15] – Hirao K; Todoroki S. and Soga N.; *J. Appl. Phys*, 80, (1996).
- [16] – Influence of synthesis method and praseodymium doping on properties of yttrium stabilised zircônia
- [17] – Nádia Cristina Guimarães; “Propriedades térmicas e ópticas de vidros de fluoretos dopados com praseodímio”; Tese de Mestrado – DFI-CCET-UFMS; (2001).
- [18] – A. Aronne\*, A. Marotta, P. Pernice, M. Catauro., “Sol-gel processing and crystallization of yttria-doped zircônia”. *Thermoichimica Acta* 275 (1996) 75-82. [21] – Influence of synthesis method and praseodymium doping on properties of yttrium stabilised zircônia
- [19] – F. Ramos-Brito, H. murrieta S., J Hernández A, E Camarilho, M García-Hipólito, R Martínez-Martínez, O Álvares-fragoso and C Falcony, “Photoluminescent spectroscopy measurements in nanocrystalline praseodymium doped zircônia powders”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2206) 2079-2083.
- [20] – Pessoa, R. C., “Estabilização da zircônia em matriz de sílica amorfa”. Tese de mestrado, Universidade federal do Rio Grande do Norte. (2005)
- [21] – Science Sol-gel
- [22] – Dayse lara dos Santos, “Sois, géis e vidros de sílica obtidos pelo processo sol-gel”, Tese de doutorado, IFSC-USP, (1987).
- [23] – ( <http://www.mcat.com.br/tecnologias/solgel.htm>
- [24] – ( [http://www.unesp.br/propp/dir\\_proj/MeioAmb/MeioAmb15a.htm](http://www.unesp.br/propp/dir_proj/MeioAmb/MeioAmb15a.htm) )
- [25] – ( <http://www.astro.iag.usp.br/~vpagina/Solgel.htm> )
- [26] – Brinker, C. J.; Keefer, K. K.; Schaefer, D. W. e Ashley, C. S. , *J. Non-Cryst. Solids* 47,48 (1982)
- [27] – Brinker, C. J.; Keefer, K. K.; Schaefer, D. W. e Ashley, C. S. , *J. Non-Cryst. Solids* 45, 63 (1984)

- [28] – Eduardo C. R. Junior.;” Preparação e caracterização de sílica amorfa ultra pura pelo proceso sol-gel” Tese de mestrado, IFSC-USP, (1990).
- [29] – Ricardo, C.; Oscar, S.; Antonio, M.G.; Edgardo, B.; Sergio, R.M.; “Influence of pH value and utilized in the sol-gel synthesis on properties of derived ZrO<sub>2</sub> powders’; Journal of Materials Processing Technology, 1-5, (2004).
- [30] – R. C. Mehrotra; “Synthesis and reactions of metal alkoxides”; Journal of Non-Crystalline Solids 100; 1-15; (1988).
- [31] – Douglas A. Skoog, James J. Leary, Principles of instrumental analysis, cap.23, 568-577.
- [32] – Manual de equipamentos do laboratório de análise térmica, Shimadzu 50H.
- [33] – H. hlug, L. Alexander, X-Ray Power Procedures, Wiley, New York, (1962), 491
- [34] – Bechepeche, A.P.; Treu Jr.; O. longo, E.; Santos. C.O.P.;Varela, J.A.”Esperimental and Theorical Aspects of the Stabelization of Zirconia”. Ceramica (2001,) 47, 301
- [35] – Corradi, F.B.A.B.; Ferrari, A.m.;”Role of praseodymium on Zirconia Phases Stabelization”. Chem.Mater (2001), 13, 4550-4554.
- [36] – Douglas A. Skoog, James J. Leary; Principles of Instrumental Analysis, cap15, 357
- [37] – Frank J. Berry, Stephen J. Skinner, Ian M. Bell, Robin J. H. Clark, and Clive B. Ponton., “ The influence of pH on zirconia formed from zirconium(IV) acetate solution: characterization by x-ray powder diffraction and Raman spectroscopy”. J. of Solid State Chemistry 145, (1999) 394-400.
- [38] – Guo G., Chen Y., “A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia”, J. of Solid State Chemistry 178, (2005) 1675-1682.
- [39] – A. Corina Geiculescu , H. J. Rack., “X-ray scattering studies of polymeric zirconium species in aqueous xerogels”. J. of Non-Crystalline Solids 306, (2002) 30-41.
- [40] – Drexhage, M. G., Mater. Sci. Forum 5,1 (1985).
- [41] – Carter, S. F., France P. W., Williamns J. R., Phys. Chem Glasses (1986) 28 – 22.
- [42] – <http://pt.wikipedia.org/wiki/espectroscopia>.
- [43] – A. S. Delben , Tese de doutorado., IFQSC – USP (1992).
- [44] – A. M. Maliska, “Microscopia Eletrônica de Varredura”, LaBMat-EMC-UFSC.
- [45] – Renisk Halliday, Vol 4.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)