

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**Obtenção de cerâmicas estruturais com propriedades ópticas,  
baseadas em métodos químicos, processo de réplica  
(*biotemplates*) e recobrimento tipo *core-shell***

Cristiane Wienke Raubach Ratmann

Pelotas, agosto de 2010

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

Cristiane Wienke Raubach Ratmann

**Obtenção de cerâmicas estruturais com propriedades ópticas, baseadas em métodos químicos, processo de réplica (*biotemplates*) e recobrimento tipo *core-shell***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Pelotas, agosto de 2010.

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada “Obtenção de cerâmicas estruturais com propriedades ópticas, baseadas em métodos químicos, processo de réplica (*biotemplates*) e recobrimento tipo *core-shell*”, de autoria de Cristiane Wienke Raubach Ratmann.

**Banca examinadora:**

.....  
Prof. Dr. Nefalí Lenin Villarreal Carreño (Orientador)

.....  
Prof. Dr<sup>o</sup>. Carlos Pérez Bergmann

.....  
Prof. Dr<sup>o</sup>. Edilson Valmir Benvenuti

“O especialista é um ser humano que sabe cada vez mais sobre cada vez menos, e por fim acaba sabendo tudo sobre nada.”

Autor desconhecido.

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Edgar e Leda Raubach e ao meu marido Ezequiel Ratmann, pelo carinho e por estarem sempre ao meu lado.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por ter me dado força em todos os momentos desta jornada, iluminando o meu caminho e dos meus familiares, nunca permitindo a interrupção deste sonho.

Agradeço ao professor Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño, meu orientador, pelo tempo, dedicação, paciência, colaboração e esforços despendidos em prol da construção deste trabalho e conseqüentemente ao meu crescimento profissional.

Ao CNPQ e a CAPES pelo apoio financeiro.

Aos colegas de mestrado: Caroline, Cátia, Maraisa, Loren, Matheus e Fabi. Em especial ao meu colega e amigo Matheus Zorzoli Krolow, pela paciência e pelo companheirismo de sempre, o meu muito obrigada. Também quero agradecer a minha amiga e colega Carol Santos que sempre esteve do meu lado e me apoiou em todos os momentos, bons e ruins.

Quero agradecer aos meus pais, Edgar e Leda Raubach, por terem me proporcionado essa oportunidade, porque sem eles nada disso seria possível.

Agradeço ao meu marido, Ezequiel Ratmann, pelo amor, pela paciência e pelo companheirismo das horas boas e ruins.

As colegas de laboratório Pamela, Gabriele, Gian, Tuane, Patrícia.

Agradeço ao pessoal do LIEC, Mário, Rori, Elaine, Francini, Madalena, Priscila, Dani, a todos que ajudaram a realizar as análises de Fotoluminescência e microscopia e ao Marcelo Orlandi pelas imagens de Microscopia de Transmissão.

Agradeço a professora Márcia Mesko por ter me auxiliado a realizar as análises de ICP-OES na UFSM e por ter disponibilizado seu tempo sempre que precisei muito obrigada.

Quero agradecer o professor Sérgio Cava por ter me auxiliado a realizar as análises de Rietveld, e por ter disponibilizado seu tempo sempre que precisei.

Gostaria de deixar também meus agradecimentos aos membros da banca que aceitaram participar de minha avaliação e com isto contribuir para a finalização deste trabalho.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Título: Obtenção de cerâmicas estruturais com propriedades ópticas, baseadas em métodos químicos, processo de réplica (biotemplates) e recobrimento tipo *core-shell*

Autora: Cristiane Wienke Raubach Ratmann

Orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

O aprofundamento dos conhecimentos da ciência dos materiais proporcionou ao homem o desenvolvimento de novas tecnologias e aprimoramento das existentes nas mais diferentes áreas, como aeroespacial, eletrônica, nuclear e muitas outras e que passaram a exigir materiais com qualidade excepcionalmente elevada. Neste estudo, partículas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  foram obtidos pelo encapsulamento com uma camada nanométrica de zircônia na superfície das partículas de alumina, pelo método dos precursores poliméricos, bem como cerâmicas estruturais a base de zircônia, ambos foram testados as propriedades ópticas. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e por fotoluminescência. As micrografias eletrônicas de varredura apresentaram nas estruturas core-shell a presença de partículas aglomeradas. As cerâmicas estruturais, na microscopia de varredura apresentaram a réplica do material original. Na espectroscopia de fotoluminescência a adição de  $\text{ZrO}_2$  afetou significativamente a intensidade de emissão, mostrando que a aplicação deste material na área de semicondutores é possível. Observou-se também que o uso de diferentes templates orgânicos afeta na intensidade de emissão da fotoluminescência. Os resultados alcançados permitiram concluir que o método foi eficiente e adequado para obter compósitos cerâmicos funcionalizados e cerâmicas estruturais a base de óxidos metálicos.

Palavras-chave: Cerâmicas, core-shell, biotemplates, óxido de alumínio e óxido de zircônio.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado em Química

Pelotas, agosto, 2010.



**ABSTRACT**

Title: Obtaining structural ceramics with optical properties, based on chemical methods, process replicates (biotemplates) and coating such *core-shell*

Author: Cristiane Wienke Raubach Ratmann

Academic Advisor: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Deepening the knowledge of materials science gave the man the development of new technologies and improvement of existing in many different areas such as aerospace, electronics, nuclear and many others and that now require materials with exceptionally high quality. In this study,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  particles were obtained by nano-encapsulation with a layer of zirconia on the surface of alumina particles by the polymeric precursor method, as well as structural ceramics based on zirconia, both the optical properties were tested. The synthesized materials were characterized by XRD, nitrogen physisorption, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and photoluminescence. The scanning electron micrographs showed core-shell structures in the presence of agglomerated particles. The structural ceramics, in scanning microscopy showed a replica of the original material. Photoluminescence spectroscopy in the addition of  $\text{ZrO}_2$  significantly affect the emission intensity, showing that the application of this material in the semiconductor area is possible. It was also noted that the use of different organic templates affects the emission intensity of photoluminescence. The results showed that the method was efficient and suitable for ceramic composites and structural ceramics functionalized base metal oxides.

Keywords: Ceramics, core-shell, biotemplates, aluminum oxide and zirconium oxide.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Master Dissertation in Chemistry

Pelotas, august, 2010.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Temperaturas e transições das fases cristalinas do óxido de zircônia.

**Figura 2.** Estrutura cristalina da alumina-alfa.

**Figura 3.** Estrutura cristalina da alumina-gama.

**Figura 4.** Esquema da reação que ocorre no processo dos precursores poliméricos.

**Figura 5.** Esquema do método de rota de processamento utilizada para a produção de materiais cerâmicos porosos constituídos de uma rede de fibras pelo método de réplica.

**Figura 6.** Modelo para difração de raios X para dois átomos.

**Figura 7.** Principais isotermas propostas por B.E.T..

**Figura 8.** Esquema de um microscópio de varredura (MEV).

**Figura 9.** Esquema do microscópio eletrônico de transmissão (TEM).

**Figura 10.** Diagrama esquemático das possíveis transições dentre níveis energéticos durante a excitação e decaimento fotoluminescente.

**Figura 11.** Fluxograma com as etapas de obtenção das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo método dos precursores poliméricos.

**Figura 12.** Fluxograma com as etapas de obtenção das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  recobertas com  $\text{ZrO}_2$  pelo método dos precursores poliméricos.

**Figura 13.** Fluxograma do método de rota de processamento utilizada para a produção de materiais cerâmicos porosos constituídos de uma rede de fibras pelo método de réplica.

**Figura 15.** Difrátômetro de raios X do laboratório de materiais da UFPel.

**Figura 16.** Equipamento utilizado para as análises de fisissorção de nitrogênio do laboratório de materiais da UFPel.

**Figura 17.** Microscópio eletrônico de varredura do centro de microscopia da UFPel.

**Figura 18.** Microscópio eletrônico de transmissão do centro de microscopia da UFRGS.

**Figura 19.** Esquema ilustrativo da preparação de amostras para análise no TEM.

**Figura 20.** Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ICP-OES.

**Figura 21.** Espectrômetro tipo Raman.

**Figura 22.** Difrátograma das partículas de alumina recobertas com zircônia em diferentes temperaturas de calcinação.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  = JCPDS 10-0173;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  = JCPDS 10-0425 e t -  $\text{ZrO}_2$  - JCPDS 50-1089.

**Figura 23.** Comportamento de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K (---) e dessorção (- - -), para as amostras (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2% $\text{ZrO}_2$  (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 8% $\text{ZrO}_2$  (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20% $\text{ZrO}_2$  calcinadas a 950 °C por 3 horas.

**Figura 24.** Comportamento distribuição de tamanho de poros calculados pelo método BJH, para as amostras (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2% $\text{ZrO}_2$  (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 8% $\text{ZrO}_2$  (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20% $\text{ZrO}_2$  calcinadas a 950 °C por 3 horas.

**Figura 25.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , calcinadas a 950 °C por 3 horas. Imagens com aumento de (a) 450x e (b) 1000x.

**Figura 26.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2% $\text{ZrO}_2$ , calcinadas a 950 °C por 3 horas. Imagens com aumento de (a) 450x e (b) 1000x.

**Figura 27.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 8% $\text{ZrO}_2$ , calcinadas a 950 °C por 3 horas. Imagens com aumento de (a) 450x e (b) 1000x.

**Figura 28.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20% $\text{ZrO}_2$ , calcinadas a 950 °C por 3 horas. Imagens com aumento de (a) 450x e (b) 1000x.

**Figura 29.** Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente e difratogramas de raios-X, ilustrando o efeito da variação da concentração de  $\text{ZrO}_2$  na superfície das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2% $\text{ZrO}_2$  (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 8% $\text{ZrO}_2$  (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20% $\text{ZrO}_2$  calcinadas a 950 °C por 3 horas.

**Figura 30.** Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente e difratogramas de raios-X, ilustrando o efeito da variação da concentração de  $\text{ZrO}_2$  na superfície das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2% $\text{ZrO}_2$  (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 8% $\text{ZrO}_2$  (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20% $\text{ZrO}_2$  calcinadas a 1075 °C por 3 horas.

**Figura 31.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 8% $\text{ZrO}_2$ .

**Figura 32.** Padrão de difração de raios-X das (A) fibras de algodão (B) amostra de tecido sintetizada pelo método da réplica e calcinada em diferentes temperaturas.

**Figura 33.** Comportamento de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K (---) adsorção e (-.-) dessorção, para a amostra das fibras de algodão sintetizada pelo método da réplica e calcinada a 800 °C em atmosfera de ar por 3 horas e distribuição de tamanho de poros calculados pelo método BJH.

**Figura 34.** Comportamento de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K (---) adsorção e (-.-) dessorção, para a amostra das fibras de algodão sintetizada pelo método da réplica e calcinada a 1000 °C em atmosfera de ar por 3 horas e distribuição de tamanho de poros calculados pelo método BJH.

**Figura 35.** Comportamento de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K (---) adsorção e (-.-) dessorção, para a amostra de tecido sintetizada pelo método da réplica e calcinada

a 1000 °C em atmosfera de ar por 3 horas e distribuição de tamanho de poros calculados pelo método BJH.

**Figura 36.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras sintetizadas pelo método da réplica, obtidas a partir de fibras de algodão, calcinadas a 800 °C. Imagem com aumento de (a) 100x e (b) 500x.

**Figura 37.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras sintetizadas pelo método da réplica, obtidas a partir de fibras de algodão, calcinadas a 1000 °C. Imagem com aumento de (a) 100x e (b) 500x (c) 1000x.

**Figura 38.** Imagens obtidas por microscopia óptica (MO) das fibras sintetizadas pelo método da réplica, obtidas a partir de um tecido orgânico.

**Figura 39.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras sintetizadas pelo método da réplica, obtidas a partir de tecido orgânico, calcinadas a 1000 °C. Imagem com aumento de (a) 100x e (b) 500x.

**Figura 40.** Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente e imagens de MEV, ilustrando o efeito do tipo de *biotemplate* utilizado para a síntese do material. (a) amostra de tecido (b) fibras de algodão.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

**Tabela 2:** Reagentes utilizados na obtenção dos pós cerâmicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  recobertas com  $\text{ZrO}_2$ .

**Tabela 3.** Amostras e temperaturas de pirólise das nanopartículas.

**Tabela 4.** Reagentes utilizados na obtenção das fibras cerâmicas pelo método da réplica.

**Tabela 5.** Parâmetros instrumentais para a determinação da concentração de zircônia por ICP-OES.

**Tabela 6.** Dados obtidos a partir do refinamento por Rietveld de amostras calcinadas a 1075 °C.

**Tabela 7.** Análises de tamanho de cristalito, dos pós em diferentes temperaturas.

**Tabela 8.** Dados obtidos a partir da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado das nanopartículas sintetizadas.

**Tabela 9.** Propriedades físico-geométricas dos materiais sintetizados pelo método dos precursores poliméricos.

**Tabela 10.** Análises de tamanho de cristalito, das fibras sintetizadas pelo método da réplica em diferentes temperaturas.

**Tabela 11.** Dados obtidos a partir do refinamento por Rietveld da amostra calcinada a 1000 °C

**Tabela 12.** Propriedades físico-geométricas dos materiais sintetizados pelo método da réplica.

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AC: Ácido cítrico.

B.E.T.: Método de Brunauer, Emmett e Teller.

B.J.H. : Barrett- Joyner- Halenda.

ICP-OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

EG: Etilenoglicol.

MEV: Microscópio eletrônico de varredura.

MET: Microscópio eletrônico de transmissão.

FL: Fotoluminescência.

JCPDS: Joint Committee of Powder Diffraction Standards

Vp: Volume médio de poros

Dp: Diâmetro médio de poros

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	VI
RESUMO .....	VII
ABSTRACT .....	VIII
LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	XIII
1. INTRODUÇÃO .....	01
2. Objetivo Geral .....	03
2.1. Objetivos Específicos .....	03
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1. Cerâmicas .....	04
3.2. Óxido de zircônio.....	05
3.3. Alumina.....	07
3.3.1 .....	$\alpha$ - 07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	
3.3.2 .....	$\gamma$ - 08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	
3.4 Estruturas do tipo core-shell.....	09
3.5 Biotemplates.....	10
3.6 Métodos de síntese química para novos materiais utilizados neste trabalho.....	12
3.6.1 Método dos precursores poliméricos.....	12
3.6.2 Método da réplica.....	14
4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	16
4.1 Difração de Raios X.....	16
4.1.1 Mecanismo de difração.....	16
4.1.2 Lei de Bragg.....	17
4.1.3 Refinamento pelo método Rietveld.....	18
4.2 Fisissorção de nitrogênio.....	18
4.2.1 Isotermas de adsorção.....	19
4.2.2 Distribuição e volume de poros.....	22
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	23
4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	24
4.5. Espectrometrias de Emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	26
4.6. Espectroscopia de Fotoluminescência.....	27
5. METODOLOGIA.....	30
5.1. Síntese química das partículas Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> recobertas com uma camada nanométrica de ZrO <sub>2</sub> por intermédio do método dos precursores poliméricos.....	30
5.2. Síntese química de membranas porosas de ZrO <sub>2</sub> com ítrio e impregnação em diferentes <i>templates</i> (matrizes) orgânicos por intermédio do método da réplica.....	34
6. CARACTERIZAÇÃO.....	37

6.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	37
6.2. Fisissorção de nitrogênio.....	38
6.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	38
6.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	39
6.5. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	40
6.6. Espectroscopia de Fotoluminescência.....	42
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
7.1. Síntese química das partículas $\text{Al}_2\text{O}_3$ recobertas com uma camada nanométrica de $\text{ZrO}_2$ por intermédio do método dos precursores poliméricos.....	43
7.1.1. Difração de Raios-X (DRX).....	43
7.1.2. Refinamento pelo método Rietveld.....	45
7.1.3 Espectrometria de Emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....	46
7.1.4. Fisissorção de nitrogênio.....	48
7.1.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	51
7.1.6 Espectroscopia de Fotoluminescência.....	53
7.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	55
7.2 Síntese química de membranas porosas de $\text{ZrO}_2$ estabilizado com ítrio e impregnação em diferentes <i>templates</i> (matrizes) orgânicos por intermédio do método da réplica.....	58
7.2.1. Difração de raios X.....	58
7.1.2. Refinamento pelo método Rietveld.....	59
7.2.3. Fisissorção de nitrogênio.....	60
7.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	62
7.2.5. Espectroscopia de Fotoluminescência.....	65
8. CONCLUSÕES.....	67
9. SUGETSÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69



## 1. INTRODUÇÃO

O aprofundamento dos conhecimentos da ciência dos materiais proporcionou ao homem o desenvolvimento de novas tecnologias e aprimoramento das existentes nas mais diferentes áreas, como aeroespacial, eletrônica, nuclear e muitas outras e que passaram a exigir materiais com qualidade excepcionalmente elevada [1].

As propriedades dos materiais, da maneira pela qual as conhecemos, são fortemente dependentes do tamanho de suas partículas. Em outras palavras, todas as propriedades dos materiais (ópticas, eletrônicas, magnéticas, de transporte, catalíticas etc.), manifestam-se a partir de um determinado tamanho [2].

Vários métodos de síntese química podem ser utilizados para a fabricação de novos materiais, tais como: sol-gel [3], precursores poliméricos [4], método da réplica [5], técnicas hidrotermais [6], método da bolha [7], técnicas de recobrimento [8] entre outros.

Este trabalho apresenta a síntese de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , produzidas através de um revestimento na escala nanométrica, onde o revestimento é simplesmente o ato de cobrir um material com uma ou mais camadas em escala nanométrica, chamado então, de recobrimento. Quando ocorre um processo de recobrimento, formando uma camada relativamente espessa ao redor de uma matriz, a estrutura obtida é geralmente denominada “*core-shell*” (núcleo-casca). Isto porque o material depositado forma uma casca sobre o suporte, que atua como núcleo. Esta combinação resulta em estruturas com interessantes propriedades físicas e químicas, diferentes daquelas encontradas apenas na matriz. Desta forma materiais nanorecobertos se tornam atrativos do ponto de vista científico e tecnológico [8].

Neste trabalho, também é apresentada, a síntese de cerâmicas porosas a base de zircônia, obtidas através do método da réplica. O método consiste na impregnação de uma solução cerâmica com posterior tratamento térmico para eliminação do material orgânico e, assim, o produto final obtido é a réplica estrutural do material original [9]. Dentre as características que determinam a área de aplicação dos materiais porosos encontra-se primeiramente a composição química da cerâmica, seguida de fatores ligados à estrutura porosa formada, tais como: a fração de poros, a forma, o tamanho e a distribuição. As vantagens da utilização de

cerâmicas porosas são geralmente o ponto de fusão elevado, propriedades eletrônicas, corrosão e resistência ao desgaste em combinação com as características adquiridas pela substituição de material sólido por vazios. Estas características incluem baixa condutividade térmica, permeabilidade controlada, área superficial elevada, baixa densidade e elevada resistência específica. Essas propriedades podem ser adaptadas para cada aplicação específica pelo controle da composição e da microestrutura porosa cerâmica [10].

Conhecer os materiais desenvolvidos e suas peculiaridades potencializará suas aplicações, devido a propriedades como: atividade catalítica, resistência mecânica, para as partículas de alumina recobertas com zircônia e propriedades estruturais, resistência elétrica e isolamento térmico, para as cerâmicas porosas. Assim, a motivação para o desenvolvimento deste trabalho foi obter novas metodologias de síntese e buscar propriedades científicas e tecnológicas para estes materiais.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é obter cerâmicas através de novas metodologias de preparo de materiais cerâmicos com diferentes propriedades físico-químicas, tais como sensores de gás, ópticas e eletrônicas, térmicas, mecânicas. Valendo-se de processos de síntese química, modelo de réplica, por intermédio do uso de templates orgânicos e funcionalização de superfícies nanoestruturadas tipo *core-shell*.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Obter novas formulações físico-químicas dos materiais pelo método dos precursores poliméricos;
- Obter estruturas de alumina recoberta por uma camada nanométrica a base de zircônia;
- Estudar o efeito da concentração de zircônia na estrutura sintetizada;
- Estudar o efeito da temperatura de sinterização das estruturas tipo *core-shell*;
- Usar os precursores poliméricos em fibras cerâmicas, com estudo da avaliação na mudança de *templates*;
- Estudar o efeito da temperatura na síntese das fibras cerâmicas;
- Verificar as modificações estruturais nas cerâmicas porosas sintetizadas pelo método da réplica;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas, por meio de: fisissorção de nitrogênio, difração de raios X, espectrometria de emissão óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e fotoluminescência dos materiais sintetizados.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura, que compreende as definições e as principais técnicas de síntese e caracterização de materiais nanoestruturados, importantes na realização deste trabalho.

#### 3.1 Cerâmicas

Cerâmica compreende todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas [10]. As cerâmicas são altamente resistentes ao calor, corrosão e desgaste, não se deformam rapidamente sob esforço e são menos densas que os metais usados para aplicações a altas temperaturas. Algumas cerâmicas usadas, por exemplo, em aeronaves, mísseis e espaçonaves, pesam geralmente apenas 40% de peso dos componentes metálicos que elas substituem. Apesar de todas essas vantagens, o uso de cerâmicas como materiais de engenharia tem sido limitado porque elas são extremamente quebradiças. Enquanto um componente metálico pode sofrer pressão quando golpeado, uma peça de cerâmica normalmente estilhaça. Os componentes cerâmicos também são difíceis de serem fabricados sem defeitos. Na realidade, altos custos de fabricação e a incerteza na confiabilidade do componente são barreiras que devem ser vencidas antes das cerâmicas serem mais utilizadas na substituição de metais e outros materiais estruturais. Consequentemente, a atenção tem sido focalizada atualmente no processamento de materiais cerâmicos, bem como na formação de materiais cerâmicos compósitos e no desenvolvimento de revestimentos cerâmicos finos nos materiais convencionais [11].

As cerâmicas são comumente divididas em dois grandes grupos:

- Cerâmica tradicional - Inclui cerâmica de revestimentos, como ladrilhos, azulejos e também potes, vasos, tijolos e outros objetos que não tem requisitos tão elevados se comparados ao grupo seguinte.
- Cerâmica avançada: são materiais que passaram a ser desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processos

rigorosamente controlados. Estes produtos, que podem apresentar os mais diferentes formatos, são fabricados pelo chamado segmento cerâmico de alta tecnologia ou cerâmica avançada. Eles são classificados, de acordo com suas funções, em: eletroeletrônicos, magnéticos, ópticos, químicos, térmicos, mecânicos, biológicos e nucleares [10].

Os produtos deste segmento são de uso intenso e a cada dia tende a se ampliar. Como alguns exemplos, podemos citar: naves espaciais, satélites, usinas nucleares, materiais para implantes em seres humanos, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedor de fogão, etc [10].

### 3.2. Óxido de zircônio

O zircônio é o décimo oitavo elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo encontrado principalmente como zirconita ( $ZrSiO_4$ ) e  $ZrO_2$ . No estado de oxidação (+4) o Zr apresenta configuração  $d^0$ , sem elétrons desemparelhados: assim, seus compostos são tipicamente brancos ou incolores, e diamagnéticos. O óxido de zircônio é um sólido branco muito estável, tem características também a altas temperaturas. Neste caso, o  $ZrO_2$  se torna muito duro, além de ter alto ponto de fusão (2.700 °C) e ser resistente aos ataques químicos. Por isso é usado na fabricação de cadinhos para altas temperaturas e no revestimento de fornos [12].

Alguns reagentes, como cloreto de zircônio, oxicloreto de zircônio tem sido utilizados como reagente de partida, pois reagem com água, para a obtenção de óxido de zircônio. O óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) tem mostrado grande destaque entre as cerâmicas avançadas, onde as aplicações mais promissoras são como cerâmicas estruturais (partes de motores de combustão, palhetas de turbinas, ferramentas de corte, partes de implantes ortopédicos) e como eletrólitos sólidos (sensores de oxigênio, células de combustível e bombas de oxigênio) [13].

A zircônia pura apresenta três fases polimórficas, à pressão ambiente, que são: monoclínica – m (até 1170 °C), tetragonal – t (de 1170 até 2370 °C), e a cúbica – c (de 2370 até 2680 °C), cujas transformações são dadas na Fig. 1. Devido à elevada variação volumétrica associada à transição t-m, a zircônia pura não

apresenta aplicabilidade prática como material de engenharia [13]. Os usos estão diretamente relacionados à possibilidade de se controlar as fases cristalinas pela adição de certos óxidos estabilizantes.



**Figura 1.** Temperaturas e transições das fases cristalinas do óxido de zircônia [13].

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando à produção de cerâmicas à base de zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), desde que Garvie e colaboradores, 1975, anunciaram que este tipo de cerâmica poderia apresentar resistência mecânica e tenacidade à fratura como os aços [14]. Estudos são realizados no sentido de aperfeiçoar as técnicas de processamento cerâmico existentes e também na direção de se investigar técnicas de não-convencionais que possibilitem a obtenção de pós adequados para a fabricação de cerâmicas com quantidades menores de defeitos estruturais aliados a maiores homogeneidades física e química.

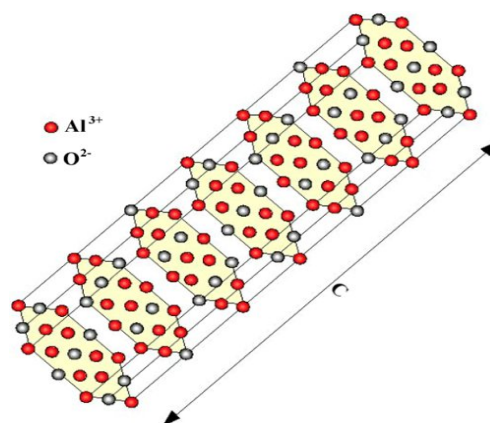
A zircônia na sua forma pura não é indicada para utilização como material cerâmico estrutural em razão das transformações de fases que ocorrem ao ser submetido a um ciclo de aquecimento e resfriamento, como por exemplo, durante a sua sinterização. A adição de óxidos que formam uma solução sólida com a zircônia, como o  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , entre outros, podem estabilizar estas fases. Desta forma as cerâmicas à base de zircônia podem ser projetadas para otimização das propriedades estruturais. Entretanto, a seleção de um material não pode ser feita independentemente do processo de fabricação, do formato da peça e do custo agregado. A determinação de uma metodologia que avalie as propriedades finais de uma cerâmica estrutural é tão importante quanto sua própria seleção e processamento [15].

### 3.3 Alumina

#### 3.3.1 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Diversos óxidos metálicos de fórmula genérica  $\text{M}_2\text{O}_3$  apresentam esse tipo de estrutura que, em cristalografia, é denominada “estrutura tipo corundum”. Essa estrutura pode ser entendida como sendo formada por um empacotamento hexagonal compacto de íons oxigênio, com íons alumínio ocupando interstícios octaédricos, com número de coordenação igual a 6. Como a valência do alumínio é 3, cada íon oxigênio tem quatro íons alumínio adjacentes, ou seja, apenas dois terços dos interstícios octaédricos são ocupados por íons alumínio, com as camadas subsequentes sendo empilhadas de modo a manter o maior distanciamento possível entre os íons alumínio. As camadas de alumínio podem ser arranjasdas de três modos diferentes com relação às camadas da estrutura hexagonal compacta de íons oxigênio. Assim, denominando as camadas de oxigênio de X e Y e as camadas de alumínio de x, y, z, a sequência completa de empilhamento é X-x-Y-y-X-z-Y-x-X-y-Y-z-X. A célula unitária é, então, formada por duas fórmulas unitárias ( $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [16].

Óxidos metálicos de alta área superficial contendo íons de metais de transição são materiais versáteis que possuem uma ampla faixa de aplicações técnicas, como sensores químicos, condutores iônicos ou catálise heterogênea [17]. A Fig. 2 ilustra a estrutura cristalina da alumina-alfa.



**Figura 2.** Estrutura cristalina da alumina-alfa [17].

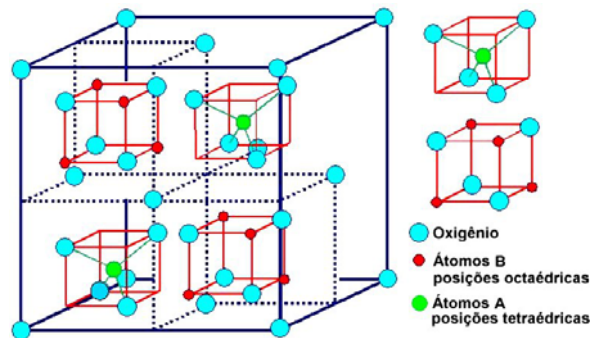
### 3.3.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A maioria das estruturas metaestáveis, denominadas de “aluminas de transição”, ainda não estão bem compreendidas [18-19]. Uma delas é a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Devido às suas propriedades características de alta área superficial e resistência mecânica, ela vêm sendo muito utilizada em catálise e como suporte catalítico [20].

Desde o pioneiro trabalho de Verwey [21] em 1935, a estrutura da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é normalmente descrita como um espinélio defeutivo, denotado como  $\square_{2/3}\text{Al}_{21/3}\text{O}_{32}$ , ( $\square$  = vacância). A Fig. 3 ilustra a estrutura cristalina da alumina-gama.

Para satisfazer a estequiometria  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , deve-se introduzir uma média de 2/3 vacâncias de cátions por célula [22]. Um número inteiro de átomos de Al é obtido aumentando a célula unitária por um fator de 3, resultando em uma célula contendo 160 átomos, sendo 96 O, 64 Al e 8 vacâncias de cátions.

Recentemente Gutiérrez e colaboradores, relataram a localização das vacâncias da estrutura cristalina da alumina-gama. Segundo os autores essas vacâncias estão localizadas em sítios octaédricos, em posições de máximo afastamento entre elas [19].



**Figura 3.** Estrutura cristalina da alumina-gama [22].



### 3.4 Estruturas do tipo *core-shell*

Quando ocorre um processo de recobrimento, formando uma camada relativamente espessa ao redor de uma matriz, a estrutura obtida é geralmente denominada *core-shell* (casca-núcleo). Isso porque o material depositado forma uma casca sobre o suporte que atua como núcleo. Estruturas do tipo *core-shell* são um recente avanço dentro do campo da nanociência [23,8]. A combinação de dois materiais, um agindo como matriz e outro como cápsula resultam em estruturas com interessantes propriedades físicas e químicas, diferentes daquelas encontradas apenas na matriz. Desta forma, materiais encapsulados se tornam atrativos do ponto de vista científico e tecnológico [24,25].

Cápsulas podem ser utilizadas para mudanças nas características da superfície de um pó e conseqüentemente otimizar, por exemplo, a dispersabilidade, a estabilidade térmica, propriedades físicas, químicas e magnéticas do material de partida [26,27]. A maioria dos trabalhos da literatura reportados sobre estruturas *core-shell* referem-se ao encapsulamento de metais [28,29] e polímeros [30,31], mas recentemente alguns óxidos também tem sido utilizados como material para encapsulamento.

O fato da zircônia ser um material relativamente caro e possuir limitada estabilidade de textura tem estimulado a pesquisa sobre as propriedades da zircônia quando apoiada em outros óxidos, tais como alumina [32,33] e sílica [34,36] que não sofrem as mesmas desvantagens. Contribuições que conduzem à obtenção de camadas finas de revestimento podem ampliar as perspectivas na área da modificação da superfície de óxido. Um especial interesse é dado para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , pois estes componentes são difíceis de formar solução sólida, e isto é benéfico para inibir crescimento de grãos por interdifusão atômica em um compósito com microestrutura controlada [37].

Geuzen e colaboradores [38] sintetizaram o compósito cerâmico (óxido-óxido)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  para ser utilizado como pastilhas sinterizadas consistindo de uma matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e uma segunda fase de  $\text{ZrO}_2$  incorporada, com o objetivo de se estudar o efeito no crescimento de grãos e melhoras nas propriedades mecânicas. Desta forma, uma das principais aplicações de partículas encapsuladas pode ser vista na formação de barreiras de difusão para controlar o crescimento do grão ou ainda na modificação das propriedades físicas da matriz e químicas da superfície [39].

Diferentes métodos têm sido empregados para depositar cápsulas na superfície de partículas, sendo que a nucleação heterogênea é a técnica normalmente mais utilizada [40], entretanto o método dos precursores poliméricos tem sido utilizado devido a vantagens principalmente devido à praticidade da rota de síntese e do solvente utilizado nesta técnica [4].

### **3.5 Biotemplates**

Além dos materiais nanoestruturados, o desenvolvimento de cerâmicas porosas tem sido de grande importância no avanço de processos industriais e em áreas tecnológicas nos últimos anos. Isso se deve às inúmeras propriedades que estes materiais oferecem uma vez que combinam características intrínsecas das cerâmicas, tal como refratariedade e inércia química, à alta permeabilidade, alta área superficial, isolamento térmico e baixa massa que decorrem da porosidade incorporada [9].

Dentre as características que determinam a área de aplicação dos materiais porosos encontra-se primeiramente a composição química da cerâmica, seguida de fatores ligados à estrutura porosa formada, tais como: a fração de poros, sua forma, seu tamanho e distribuição. A resistência mecânica do componente é também muito importante, visto que a inclusão de porosidade se dá em detrimento desta e a utilização deste componente como material estrutural pode apresentar restrições [10].

Além do uso como isolante térmico, as cerâmicas porosas podem ser utilizadas em diversas outras aplicações como, na filtração de gases e de metais líquidos, como suporte para catalisadores químicos e biológicos e implantes ósseos [10].

A utilização de bio-estruturas para a síntese de micro materiais cerâmicos tem atraído considerável interesse nos últimos anos [41-43]. Em contraste com o sintético, materiais naturais, como algodão, juta, bambu, são baratos, abundantes e renováveis. Eles apresentam uma anatomia multi-escala e estabilidade, devido ao desenvolvimento e otimização do processo através de uma evolução em longo prazo. Ao selecionar deliberadamente bio-estrutura de muitas espécies diferentes, como templates, pode-se fabricar materiais desejados, mantendo a micro-morfologia dos seus homólogos original [44].

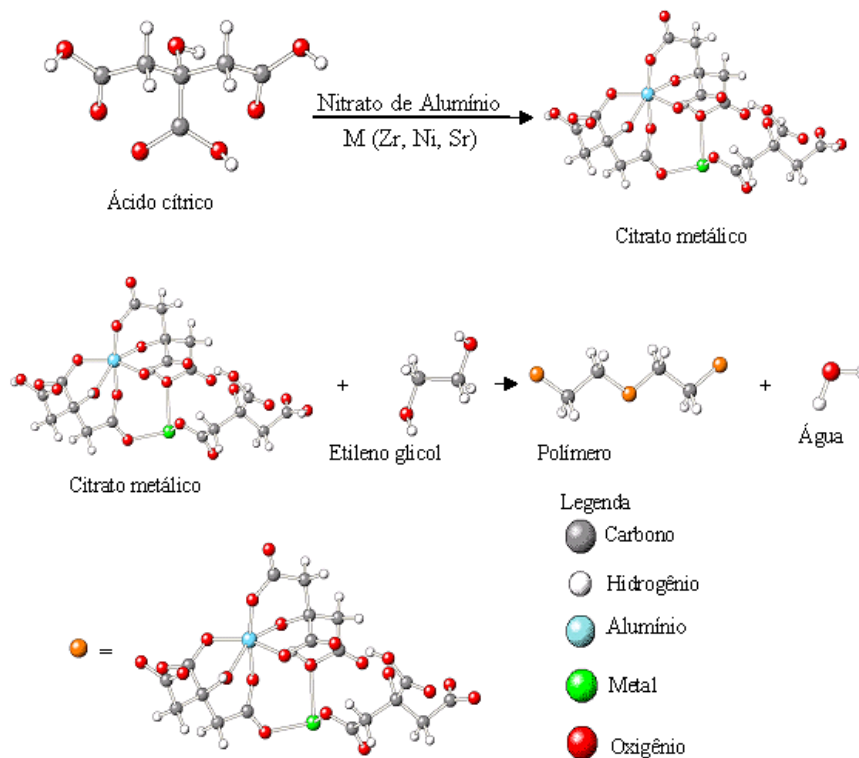
Além de esponjas de polímero sintético, outras estruturas foram utilizadas como modelos para fabricação de macroporos cerâmicos através da abordagem do modelo de réplica. Os corais têm sido aplicados como modelo natural para a preparação de materiais cerâmicos macroporosos, particularmente para produção de matrizes para a engenharia de tecidos e ossos. A estrutura celular dos corais foi convertida em matrizes macroporosas de hidroxiapatita através da preparação de solução precursora por sol-gel. Este tratamento é realizado em uma solução de fosfato, de modo que os íons carbonato da aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ), originalmente presentes nos corais estão parcialmente ou totalmente substituídos por íons fosfatos, para a formação da hidroxiapatita [45].

### 3.6 Métodos de síntese química para novos materiais utilizados neste trabalho

Neste item são apresentados os principais conceitos e aplicações dos métodos de síntese usados para o desenvolvimento deste trabalho

#### 3.6.1 Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos é um método de síntese química que se baseia em uma solução de etilenoglicol (EG), ácido cítrico (AC) e íons metálicos (M), que é polimerizada formando uma resina tipo poliéster, ilustrados na Fig. 4. Os íons são imobilizados em uma rígida rede poliéster, reduzindo a segregação durante o processamento. Assim, este método possui uma vantagem distinta sobre os outros métodos, em que os pós cerâmicos com alto controle estequiométrico em nível molecular podem ser preparados [47-49]. Zanetti realizou estudos variando a relação ácido cítrico/etileglicol, e concluiu que ocorre apenas uma variação nas temperaturas de eliminação do material orgânico, sendo que outras reações não são observadas [50].



**Figura 4.** Esquema da reação que ocorre no processo dos precursores poliméricos.

MacLachlan e colaboradores descrevem um interessante método de processamento de nanocompósitos usando precursores poliméricos, através do qual foi possível o controle das propriedades magnéticas, direcionando-se a pirólise do material e obtendo-se partículas nanométricas de Fe dispersas em uma matriz cerâmica amorfa formada por Si, C e Ni [51].

Este método foi desenvolvido originalmente por Pechini [4]. Há duas reações básicas envolvidas no processo Pechini para a síntese dos precursores [52]:

- A quelatação entre os cátions metálicos e o ácido cítrico;
- A poliesterificação do excesso do ácido hidroxicarboxílico com o etilenoglicol em uma solução ligeiramente ácida.

Os íons metálicos são quelados pelos grupos carboxílicos e permanecem homogeneamente distribuídos na rede polimérica.

Assim, este processo apresenta algumas vantagens como a homogeneidade química dos multicomponentes, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, pós cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento. Contudo, apresenta também como desvantagens a elevada quantidade de matéria orgânica, que gera uma grande perda de massa.

Tai & Lessing investigaram detalhadamente o comportamento do puff obtido após pirólise do material pelo método dos precursores poliméricos em relação à massa orgânica de AC/EG. Eles concluíram que uma resina altamente porosa é formada pela desidratação de uma mistura AC/EG em razão apropriada. A existência de um intervalo ótimo da relação molar AC/EG, variando aproximadamente entre 40/60 até 60/40, dependendo das espécies químicas presentes na resina, foi reportado [53]. O AC pode realizar uma reação de autocondensação que é improvável na presença de EG. O excesso de Ac torna a reação de autocondensação favorável, mas se obtém um polímero de aspecto vítreo e duro. Por outro lado, o excesso de EG tende a evaporar-se, o que prejudica a formação do material poroso quando se calcina o polímero, retardando a calcinação e a ruptura das ligações químicas no poliéster durante a sua queima, resultando também em um polímero de aspecto vítreo e duro.

Gharagozlou testou as propriedades magnéticas de nanopartículas Co-Fe, preparado pelo método dos precursores poliméricos, com a variação da temperatura. Neste estudo, foi observado, que os nanocristalitos de Co-Fe foram sintetizadas com

sintonizáveis propriedades magnéticas e o método mostrou que a magnetização é dependente de um tratamento térmico controlado. Além disso, a magnetização de saturação e valores de magnetização remanescente das amostras aumentou em função da temperatura de calcinação [54].

### 3.6.2 Método da réplica

Um processo de síntese de materiais, conhecido e utilizado industrialmente é o método da réplica, também chamado de método da espuma polimérica, patenteado por Schwartzwalder e Somers, em 1964. Este processo consiste na impregnação das espumas poliméricas ou naturais pela suspensão cerâmica seguida de tratamento térmico, que permite a queima da parte orgânica e a sinterização do material cerâmico, resultando na réplica da espuma original, como ilustra a Fig. 5. A otimização das etapas do processo (escolha da espuma polimérica, preparação da suspensão cerâmica, impregnação, secagem e tratamento térmico) permite o desenvolvimento de materiais com características desejáveis para aplicações específicas [5].

A técnica tornou-se popular para produzir cerâmicas macroporosas e hoje é largamente utilizada na indústria de preparação de filtros cerâmicos para filtração de metal fundido. Este sucesso é atribuído principalmente a simplicidade e flexibilidade do método [5].

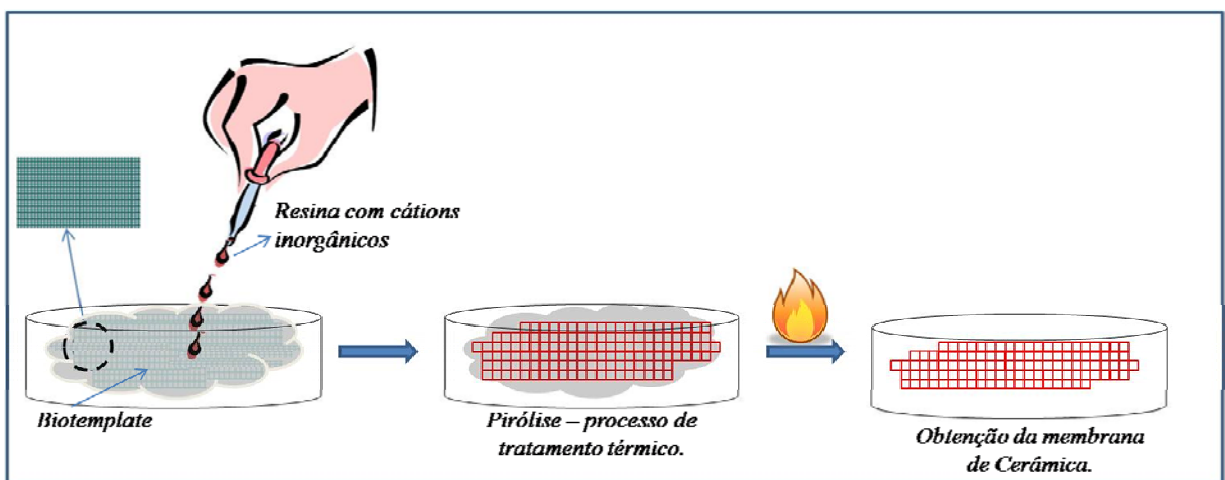
A interconectividade elevada dos poros aumenta a permeabilidade de líquidos e gases através da estrutura porosa, tornando estes materiais reticulados muito adequados para a filtração.

Uma desvantagem da técnica de réplica é o fato de que os suportes da estrutura reticulada são frequentemente gretados por pirólise do polímero, interferindo na resistência final do material [5].

Em um trabalho desenvolvido por Harris e Maddocks, foram utilizados dois materiais biológicos para a produção de estruturas porosas de carbeto de silício (SiC) através da técnica de réplica. Este material geralmente, abrasivo é muito utilizado em revestimento de superfícies metálicas para proteção a corrosão, ao choque, anti-impacto e anti-risco. Os materiais de partida utilizados foram asa de borboleta e esqueleto do ouriço do mar. No processo de infiltração dos modelos biológicos, foi usada uma solução de policarbossilano em heptano. Os autores

observaram a preservação estrutural dos modelos iniciais. [55].

Em outro trabalho Junmin e colaboradores, desenvolveram um material poroso também utilizando a técnica de réplica. As micrografias de MEV mostraram a morfologia das estruturas de cana de açúcar com uma distribuição de diâmetro dos poros binodal. Os macro-canais com diâmetro de poro de 50 – 120  $\mu\text{m}$  estão cercados por lotes de micro canais com diâmetro de poro em média de 10  $\mu\text{m}$ , além disso, os canais estão interligados. Na micrografia foi possível observar que após a sinterização do “biotemplate” orgânico por 3h a 1200 °C na atmosfera oxidativa, a estrutura do modelo inicial foi preservada [56].



**Figura 5.** Esquema do método de rota de processamento utilizada para a produção de materiais cerâmicos porosos constituídos de uma rede de fibras pelo método de réplica.

## **4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

Neste item serão apresentados os fundamentos básicos e aplicações das técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais sintetizados neste trabalho.

### **4.1. Difração de raios X**

A difração de raios X é uma técnica muito empregada na caracterização de materiais. A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados que:

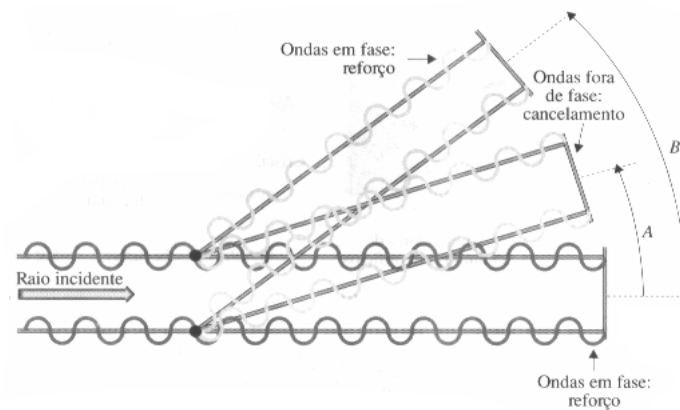
- a) são capazes de dispersar a onda e
- b) possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento da onda.

Além disso, a difração é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos [28].

#### **4.1.1. Mecanismo de difração**

Os raios X são difratados por um cristal porque os elétrons dos seus átomos absorvem a radiação e então servem como fontes secundárias que reemitem radiação em todas as direções. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras. Considerando, por exemplo, os dois átomos que aparecem na Fig. 6, a radiação X incidente é absorvida pelos átomos e depois reemitida em todas as direções, sendo que apenas três ângulos são mostrados. Uma parte da radiação atravessa diretamente sem sofrer difração. No ângulo A, porém, os raios difratados dos dois átomos estão fora de fase um com o outro, anulando exatamente ou cancelando os outros. Neste ângulo, nenhuma energia dos raios X é detectada no cristal. Por outro lado no ângulo B, as ondas estão em fase e se reforçam mutuamente observando-se, então, a difração neste ângulo [57].





**Figura 6.** Modelo para difração de raios X para dois átomos [57].

#### 4.1.2. Lei de Bragg

Em 1913, William e Lawrence Bragg, uma equipe inglesa de pai e filho, mostrou que a difração dos raios X deve ocorrer como se eles fossem refletidos pelas camadas de átomos de um cristal, assim como a luz é refletida por um espelho plano. Eles demonstraram que existe uma relação muito simples entre a distância entre camadas de átomos, o comprimento de onda da radiação X e o ângulo de difração, conforme mostrado na equação 1:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{eq. 1})$$

onde  $n$  = representa a ordem de reflexão, que pode ser qualquer número inteiro positivo (geralmente igual a 1),  $\lambda$  = ao comprimento de onda do raio X,  $d$  = distância entre camadas adjacentes de átomos e  $\theta$  = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos.

Desta forma, temos uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado. Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será de natureza não-construtiva, de modo que irá produzir um feixe de difração com intensidade muito baixa.

A magnitude da distância entre dois planos adjacentes e paralelos de átomos (isto é, o espaçamento interplanar  $d_{hkl}$ ) é uma função dos índices de Miller ( $h, k, l$ ), bem como do(s) parâmetro(s) de rede.

A equação de Bragg demonstra que, para qualquer distância  $d$ , a difração pode se dar em diversos ângulos, cada um correspondendo a um valor diferente de  $n$ . O raio que corresponde a  $n = 1$  é chamado raio difratado de primeira ordem, e é aquele no qual o ângulo de difração é menor [57].

#### 4.1.3. Refinamento pelo Método Rietveld

O método de Rietveld [58], que tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, permitiu que maiores informações pudessem ser extraídas dos difratogramas de Raios-X. Analisando todo o padrão difratométrico, utilizando as intensidades individuais de cada passo angular e as características cristalográficas, o método permitiu o refinamento de estruturas cristalinas complexas, sendo posteriormente aplicado ao fornecimento de dados quantitativos.

A partir de dados cristalográficos existentes na literatura [59] na forma de arquivos (*Crystallographic Information File*) [60] foram obtidos os dados de parâmetros de rede, grupo espacial e posições atômicas para o refinamento de amostras contendo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e t-ZrO<sub>2</sub>.

#### 4.2. Fisissorção de nitrogênio

Através da técnica de fisissorção de nitrogênio pode-se determinar a área superficial específica, volume e diâmetro de poro.

As moléculas e átomos podem se ligar de duas maneiras a uma superfície sólida. Uma delas é a adsorção física e outra é a adsorção química.

Na adsorção física (também conhecida como fisissorção) há uma interação de Van der Waals (interação de dispersão, ou interação dipolo-dipolo, por exemplo) entre o adsorvato e o adsorvente. As interações de Van der Waals são de longo alcance, mas fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Essa energia pode ser adsorvida como vibrações da rede do adsorvente e dissipada como movimento térmico. Uma molécula que se desloque sobre a superfície perde gradualmente energia e termina por ser adsorvida; esse processo é denominado

acomodação. A variação da entalpia de uma adsorção física é insuficiente para romper as ligações químicas, e por isso uma molécula fisicamente adsorvida retém a sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície.

Na adsorção química (também chamada quimissorção), as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (usualmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato [61].

#### 4.2.1. Isotermas de adsorção

Na década de 30, Brunauer, Emmett e Teller derivaram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação denominada B.E.T., se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas. O número de sítios ocupados na superfície pela molécula adsorvida no equilíbrio, em uma determinada temperatura,  $T$ , dependerá da pressão,  $P$ , do gás. Quando considerando isotermas de adsorção, é convencional adotar uma definição da cobertura da superfície ( $\theta$ ), o qual define que o máximo de saturação da cobertura da superfície de um adsorbato particular em uma dada superfície é igual a 1. A dependência da taxa de cobertura/ocupação,  $\theta$ , com a pressão a uma determinada temperatura é denominada de isoterma de adsorção  $\theta$  é a razão entre o número de sítios da superfície ocupados pelo adsorbato ( $N_s$ ) e o número de sítios de adsorção do substrato ( $N$ ). Quando  $\theta$  atinge o valor 1, então diz-se que foi formada a monocamada.

Brunauer, Emmett e Teller introduziram algumas considerações:

- Para a adsorção da primeira camada:
  - Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme (isto é, a superfície é perfeitamente plana em escala microscópica);
  - A capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (ou seja, não há interações entre moléculas adsorvidas);

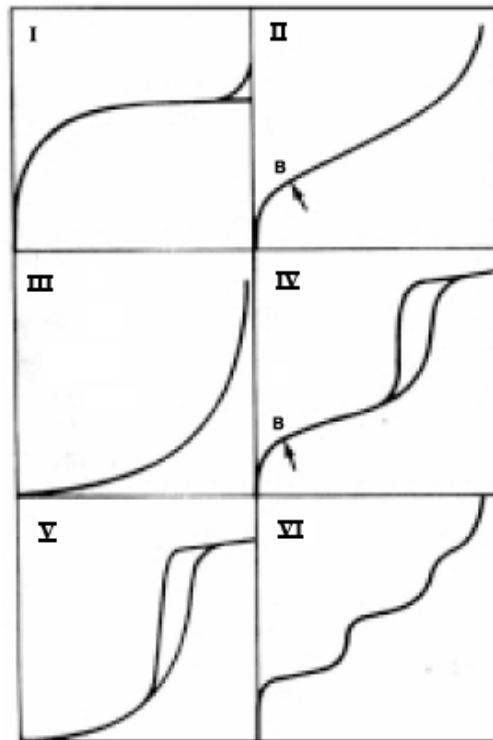
- A adsorção da segunda camada irá ocorrer somente no topo da primeira camada, da terceira no topo da segunda camada e assim sucessivamente;
- Quando  $P=P_0$  (a pressão do vapor saturado do adsorvato) um número infinito de camadas será formado;
- No equilíbrio, as taxas de condensação e evaporação são as mesmas para cada monocamada.

Somando-se as quantidades adsorvidas em todas as monocamadas temos a equação de BET:

$$\frac{P}{N_s(P_0 - P)} = \frac{1}{NC} + \frac{(C-1)P}{NC P_0} \quad (\text{eq. 3})$$

$$\text{Onde: } C \approx e^{\frac{\Delta HD - \Delta H V_{ap}}{RT}} \quad (\text{eq. 4})$$

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas, porém, todas são variações de seis tipos principais, conforme mostrado na Fig. 7 [61]. Os cinco primeiros foram sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde.



**Figura 7.** Principais isotermas conhecidas propostas por B.E.T. [61].

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns. Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função do seu diâmetro, já que este é seu principal parâmetro dimensional, como pode ser observado na Tab. 1 [62].

**Tabela 1.** Classificação dos poros segundo seu diâmetro [62].

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporos	< 20
Mesoporos	< 20 e > 500
Macroporos	> 500

Nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvido no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção [61-63].

#### 4.2.2. Distribuição e volume dos poros

A distribuição de tamanhos ou volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizada. Sólido mesoporosos dão origem a isotermas do tipo IV (Fig. 5), onde a histerese está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e desorção. Esse comportamento está associado ao fenômeno de condensação capilar, que justifica o aumento da adsorção em sólidos mesoporosos quando comparados a sólidos não-porosos. O fenômeno de condensação capilar pode ser utilizado na determinação da distribuição do tamanho de poros na faixa mesoporosa desde que alguma função matemática correlacione o tamanho de poro com a pressão de condensação. A relação mais utilizada para esse fim é a equação de Kelvin [64].

$$\ln(P/P_0) = -(2\gamma M_V \cos \theta / RT r_m) \text{ (Eq. 5)}$$

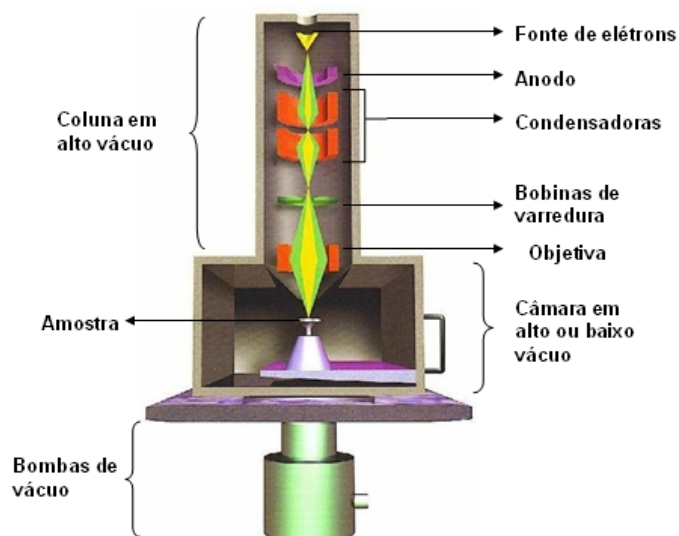
Em 1951, Barret, Joyner e Halenda propuseram um método matemático denominado B.J.H. que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição dos tamanhos dos poros. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de desorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto de onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para  $P/P_0$  igual a 0,95 ou a uma pressão igual a 95% da pressão de saturação. A quantidade de adsorvato evaporada a cada decréscimo de pressão, após conversão de volume de gás para volume de líquido, representa o volume de poro sem considerar o filme de adsorvente nas paredes do sólido [64].

### 4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica consiste basicamente na emissão de um estreito feixe de elétrons que colide com o material condutor. Esse feixe de elétrons é direcionado na amostra através de lentes magnéticas e de bobinas que fazem a varredura da amostra ponto a ponto. Na colisão dos elétrons com o material, este emite elétrons que são captados pelos detectores ES (elétrons secundários) e ER (elétrons retroespalhados). O sinal dos detectores é amplificado e a imagem é mostrada num monitor que está em sincronia com as bobinas de deflexão do feixe de elétrons. O detector de elétrons secundários é que dá noção de profundidade na imagem. O detector de elétrons retroespalhados é que dá noção de diferenças na concentração do material.

A imagem é construída em sequência à medida que a amostra é varrida. O Microscópio Eletrônico de Varredura surgiu no mercado, pela primeira vez, em 1965, e desde então se têm apresentado resultados que são indispensáveis em diversos tipos de pesquisa.

Os principais componentes do MEV assemelham-se àqueles do MET. A coluna, com o canhão eletrônico e uma série de lentes eletrônicas, e o sistema de alto vácuo, (Fig. 8) são similares nos dois tipos de equipamentos. Um conjunto de bobinas defletoras faz com que o feixe varra a amostra. Assim, a imagem é montada ponto a ponto, linha a linha, do mesmo modo que a imagem no visor de televisão. A imagem pode ser observada diretamente, ou fotografada. Como consequência, a topografia superficial de objetos sólidos pode ser examinada com grande facilidade, e as micrografias têm aspecto tridimensional. A resolução obtida com o MEV depende de uma série de fatores. O diâmetro da sonda do feixe eletrônico varrendo a amostra é o mais importante de todos, mas a natureza da amostra e a interação deste com o feixe também são influentes, bem como a velocidade de varredura e o número de linhas na imagem [65,66].



**Figura 8.** Esquema de um microscópio de varredura (MEV) [66].

#### 4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Esta técnica é bastante utilizada para caracterização de nanopartículas e outros materiais na escala nanométrica, fornecendo informações visuais do tamanho, forma, dispersão, estruturas e morfologia das nanoestruturas.

A grande vantagem do uso da MET é que esta fornece uma imagem real formada a partir da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, ou seja, um feixe de elétrons é acelerado, colimado por lentes, e atinge a superfície da amostra, alguns elétrons conseguem atravessar a superfície atingindo um anteparo sensível a elétrons [67].

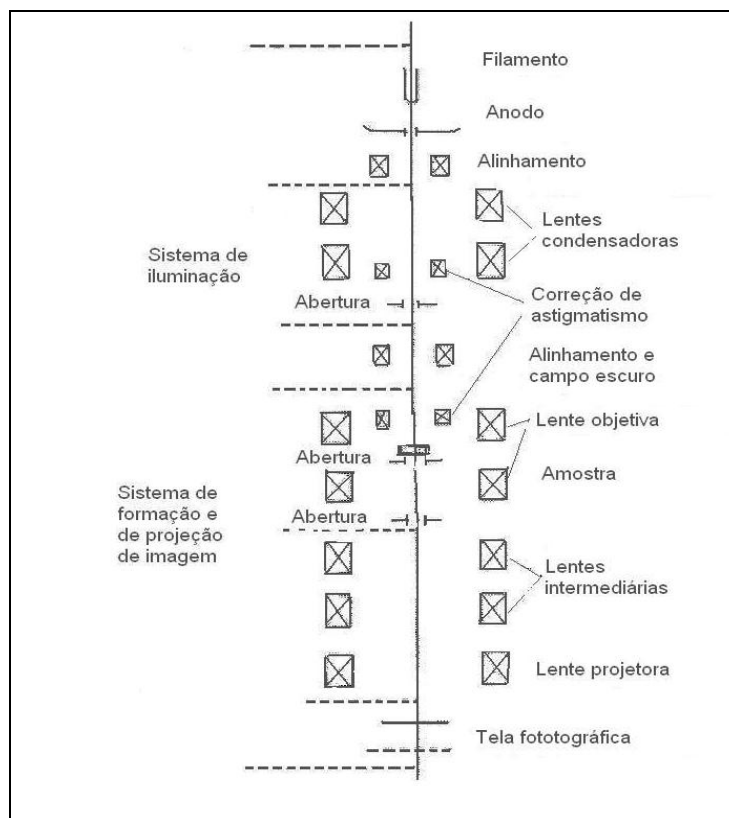
Neste sistema o canhão de elétrons é o iluminador dos microscópios eletrônicos. Este é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. O feixe de elétrons com um pequeno diâmetro é focado numa determinada região da amostra.

O canhão de elétrons compreende um conjunto de componentes (Fig. 9) cuja finalidade é a produção dos elétrons e a sua aceleração para o interior da coluna. Este feixe de elétrons deve ser estável e com intensidade suficiente para que ao atingir a amostra possa produzir um bom sinal. O diâmetro do feixe produzido diretamente pelo canhão de elétrons é muito grosseiro para produzir uma boa imagem em grandes aumentos e por isso precisa ser reduzido pelas lentes condensadoras (lentes eletromagnéticas).



As lentes do MET compreendem grupos, todas de construção eletromagnética. As lentes condensadoras são em geral duas lentes, destinadas a desmagnificar o feixe de elétrons, controlarem o diâmetro e convergência sobre a amostra. Os requisitos em relação ao feixe variam de acordo com a técnica utilizada, assim, para obtenção de imagens, procura-se iluminar a parte relevante da amostra por um feixe paralelo. A lente objetiva é a principal responsável pela qualidade da imagem, onde forma a primeira imagem aumentada, em geral na faixa de 50 a 100X. A lente objetiva forma tanto a imagem como uma figura de difração. As lentes intermediárias e projetoras adquirem a imagem ou figura de difração, e por aumentos sucessivos, formam a imagem final projetada em uma tela fluorescente. Cada uma destas lentes magnifica a imagem cerca de 20X, resultando em um possível aumento da ordem de 1.000.000 vezes para o MET. No sistema ótico temos ainda o astigmador, um conjunto de bobinas capazes de compensar o astigmatismo das lentes.

A preparação das amostras representa um ponto chave neste tipo de rotina de caracterização, onde as amostras na forma de pós geralmente não apresentam dificuldades na preparação, porém as amostras de corpos sólidos apresentam um desafio, exigem paciência e cuidado para não serem danificadas. As amostras em pós são geralmente dispersas numa suspensão e posteriormente depositadas em um porta-amostra, evitando grandes aglomerados ou excesso de amostra [67].



**Figura 9.** Esquema do microscópio eletrônico de transmissão (TEM) [67].

#### 4.5. Espectrometrias de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) é um dos métodos mais versáteis na análise inorgânica. Por definição, um plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade. Em um plasma de argônio, frequentemente empregado para análises por emissão, os íons argônio e elétrons são as principais espécies condutoras. Os íons argônio, uma vez formados em um plasma, são capazes de absorver energia suficiente pra manter a temperatura em um nível no qual ionizações adicionais sustentam o plasma, temperaturas em torno de 10.000 K. Existem três tipos de fontes de plasma, e um maior enfoque será dado a fonte de plasma indutivamente acoplado devido a sua ampla aplicação. Uma fonte típica de plasma indutivamente acoplado, chamada de *tocha*, consiste em três tubos de quartzo através dos quais passam fluxos de gás argônio. Os íons resultantes e seus elétrons associados interagem, então, com o campo magnético flutuante. As amostras são transportadas para a tocha por um fluxo de argônio através do tubo de quartzo central. As amostras são introduzidas no

fluxo de argônio por um processo de nebulização na qual a amostra é convertida em uma névoa de gotas finamente divididas (um aerossol) [68].

As seguintes características da ICP-OES distinguem-no do espectrômetro de absorção atômica utilizado para fins semelhantes.

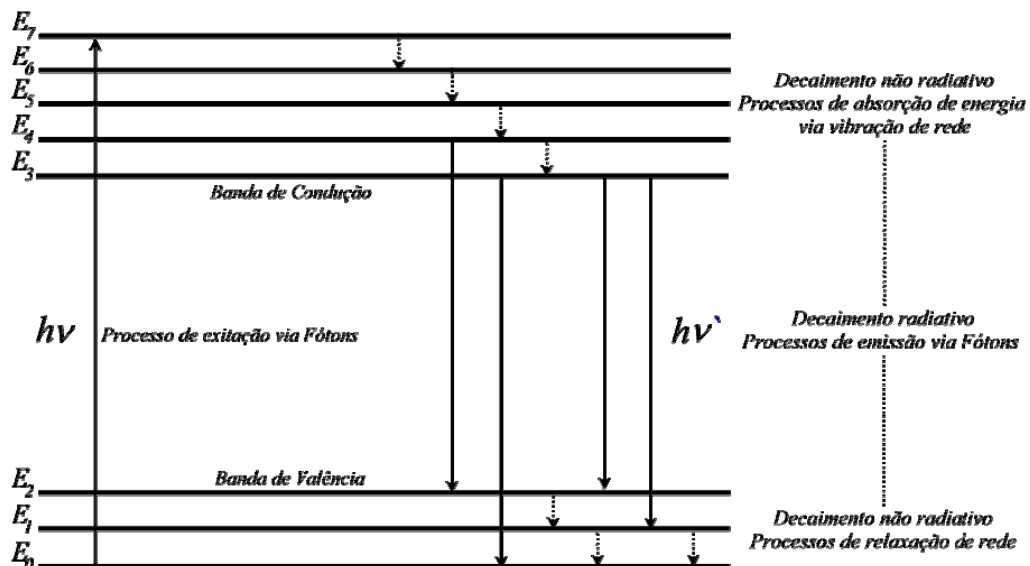
- a) Simultânea, a análise sequencial de vários elementos possíveis;
- b) Ampla região linear da curva analítica;
- c) Pouca interferência química ou interferência de ionização;
- d) Alta sensibilidade (limite de detecção para a maioria dos elementos é 10ppb ou inferior);
- e) Elevado número de elementos mensuráveis - elementos que são difíceis de analisar em espectrometria de absorção atômica, tais como Zr, Ta, terras raras, P e B podem ser facilmente analisados;
- f) Estável.

#### **4.6. Espectroscopia de Fotoluminescência**

Fenômenos ópticos capazes de converter algum tipo de energia em radiação eletromagnética vêm sendo estudados na ciência dos materiais por estarem diretamente relacionados às estruturas atômicas e aos seus respectivos estados eletrônicos. Estes fenômenos ópticos surgiram em relatos antigos relacionados a pedras e insetos que apresentam emissões de luz visível [69], posteriormente denominadas luminescências. Define-se luminescência como a emissão de radiação eletromagnética emitida por um material usualmente na região do espectro visível resultante da excitação dos átomos, moléculas ou cristais levados a uma condição fora do equilíbrio. Este fenômeno é observado em substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, orgânicas ou inorgânicas [69]. A luminescência pode ser classificada segundo sua origem [70,71], sendo alguns dos modos de excitação possíveis: as reações químicas e biológicas (quimiluminescência e bioluminescência), interpelações mecânicas (triboluminescência), e térmicas (termoluminescência) ou ainda pela incidência de luz coerente (laser) ou não, conhecida como fotoluminescência.

Existem dois tipos de fotoluminescência (FL), a fluorescência e a fosforescência. No primeiro caso (fluorescência) a energia responsável pela transição eletrônica não envolve uma mudança no spin eletrônico (estado singleto) e

consequentemente, apresenta um tempo de vida relativamente curto de  $10^{-5}$  a  $10^{-8}$  segundos, levando a uma emissão rápida. Por outro lado, uma mudança de spin eletrônico (estado tripleto), acompanha as emissões fosforescentes, que por isso levam tempo maior para decair ( $10^{-4}$  até vários segundos) [72,73]. Em ambos os casos ocorrem processos de emissão radiativa que pode ser precedido ou não de uma recombinação não-radiativa. A Fig. 10 ilustra de forma esquemática as possíveis transições radiativas e não-radiativas entre estados de energias pertencentes às bandas de condução e valência [74,75]. A emissão não-radiativa corresponde a transições eletrônicas entre estados muito próximos como no caso de  $E_2$  para  $E_1$  ou  $E_6$  para  $E_5$  onde a energia despreendida no processo de decaimento é integralmente transferida à rede cristalina por meio de vibrações fotônicas. No caso de uma emissão radiativa, ocorre um decaimento (transição entre dois estados eletrônicos) com energia suficientemente grande para que não possa ser absorvida pelas vibrações de rede, emitindo assim um fóton de energia definida (quantizada) e correspondente a diferença de energia existente entre os estados  $E_4$  a  $E_2$ ,  $E_3$  a  $E_0$  ou  $E_3$  a  $E_1$ , originando um processo multifotônico [76,77].



**Figura 10.** Diagrama esquemático das possíveis transições dentre níveis energéticos durante a excitação e decaimento fotoluminescente [75].

A descoberta da emissão FL em “perovskitas”  $ABO_3$  desordenadas à temperatura ambiente estimulou o interesse nesta classe de materiais. Hoje é conhecido que as propriedades ópticas como a FL depende de suas propriedades

estruturais e eletrônicas. Além disso, há evidências experimentais que demonstram que não podem ser observadas emissões FL em materiais do tipo  $ABO_3$  com alto grau de cristalização [79-80]. Desta forma existe certo consenso de que a FL de materiais de estruturas  $ABO_3$  desordenadas à temperatura ambiente é, principalmente, originada da desordem estrutural intrínseca [80]. Tal desordem estrutural resulta em uma estrutura eletrônica não-uniforme no “*band gap*” possibilitando o surgimento de estados intermediários [78,80]. A formação destes estados foi demonstrada experimentalmente e teoricamente a partir de simulações semi-empíricas onde ocorre a coexistência de dois tipos de coordenação para o Ti na estrutura do  $PbTiO_3$  desordenado, uma coordenação do tipo pirâmide de base quadrada ( $TiO_5$ ) e outra octaédrica ( $TiO_6$ ) [78]. A coexistência destes agrupamentos renderá um desequilíbrio de carga na rede, possibilitando o aprisionamento de buracos e elétrons em estados localizados no interior do “*gap*”. A recombinação destes pares elétrons-buracos auto-aprisionados é inevitável devido ao estado excitado não ser o de menor configuração energética para o sistema. Assim, através de um decaimento radiativo, será emitido um fóton de comprimento de onda igual à diferença de energia entre os estado envolvidos [81-83].

## 5. METODOLOGIA

### 5.1. Síntese química das partículas $\text{Al}_2\text{O}_3$ recobertas com uma camada nanométrica de $\text{ZrO}_2$ por intermédio do método dos precursores poliméricos

Os reagentes utilizados nesta síntese, bem como suas fórmulas e procedência estão descritas na Tab. 2.

**Tabela 2.** Reagentes utilizados na obtenção dos pós cerâmicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  recobertas com  $\text{ZrO}_2$ .

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Fornecedor</i>	<i>Pureza (%)</i>
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99,50
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Synth	99,68
Nitrato de alumínio nonohidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98,00
Tetracloroeto de zircônio	$\text{ZrCl}_4$	Acros	99,9%

Neste trabalho foi necessária a elaboração de duas soluções precursoras, uma delas utilizando o alumínio como metal precursor e a segunda solução utilizando uma solução de zircônio como metal precursor.

#### *Preparação da solução precursora*

Um método que vem sendo bastante utilizado para a obtenção de nanopartículas de diferentes metais, tais como titânio, alumínio, níquel, cobalto, entre outros é o dos precursores poliméricos, baseado na patente de Pechini [4]. Este consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos com um ácido carboxílico e posterior polimerização utilizando uma reação de poliesterificação com poliálcool, conforme apresentado no item 3.6.1.

O citrato metálico foi obtido através da simples dissolução de água, ácido cítrico e nitrato de alumínio nonohidratado, na proporção de 3/1 em mol. Em seguida

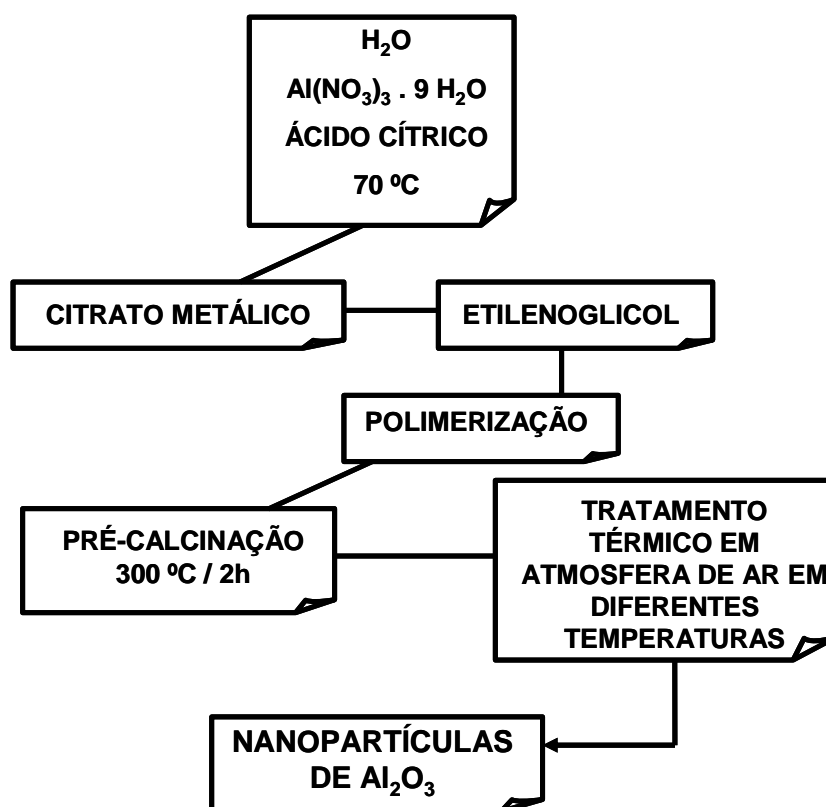
o sistema foi aquecido a 70 °C, resultando em uma solução límpida e estável. Posteriormente, foi adicionado ao sistema o etilenoglicol em uma proporção entre ácido cítrico e etilenoglicol fixada em 60/40 em massa. A reação de condensação (ácido carboxílico + poliálcool) ocorre em temperaturas moderadas ( $T \leq 100$  °C), em recipiente aberto e sob agitação. Durante o aquecimento ocorre a reação de poliesterificação, resultando uma “resina” polimérica viscosa, solúvel em água. Após esse estágio, o poliéster é calcinado à temperatura de aproximadamente 300 °C por 2 horas para pirólise do polímero e consequente eliminação do material orgânico na forma de  $\text{CO}_2$  e água. O material obtido é desagregado e calcinado novamente para eliminação do material orgânico residual. Assim, o material já está pronto para os tratamentos térmicos com o intuito de se obter a fase e a cristalinidade desejada.

Em um segundo momento, esse material calcinado na mufla a 300 °C foi impregnado a uma nova resina a base de zircônio. Após o fim do processo, são obtidas nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2% $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 8% $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20% $\text{ZrO}_2$ . Na Fig. 11 e 12 são apresentados os fluxogramas com as principais etapas para a obtenção das nanopartículas. Estas estruturas tipo *core-shell* foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos, onde as temperaturas de pirólise são apresentadas na Tab. 3.

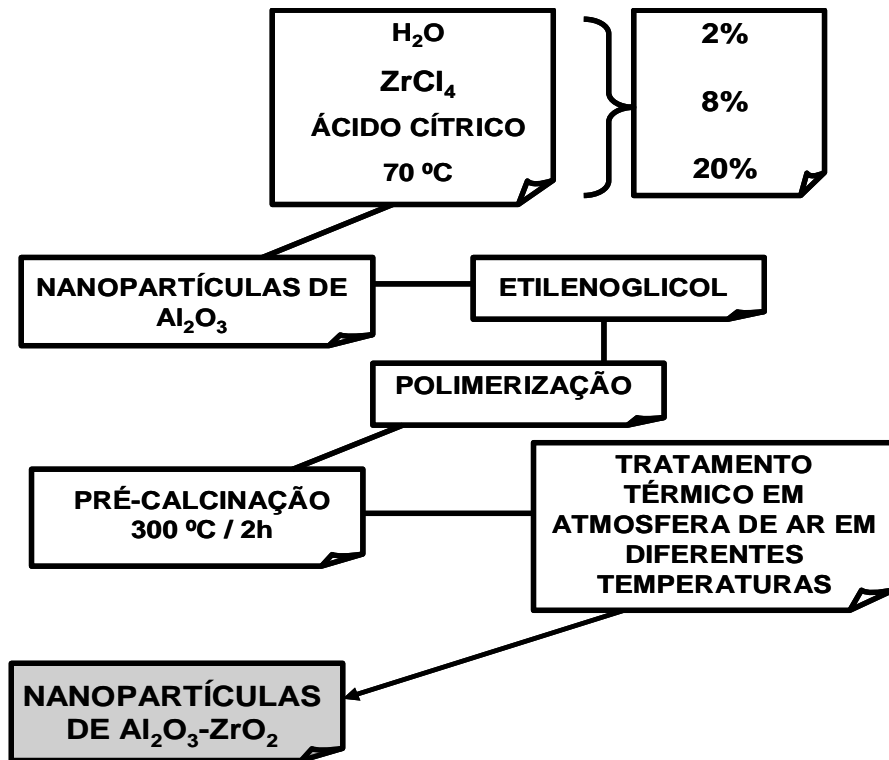
Assim, para o tratamento térmico do material, primeiramente foi feito o aquecimento em atmosfera de ar em forno a 300 °C durante 2 horas para eliminar a matéria orgânica, obtendo-se uma massa sólida e preta. Esta massa foi moída e após moagem, os pós foram tratados termicamente em atmosfera de oxigênio a temperaturas compreendidas entre 950 e 1200 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com tempo de permanência na temperatura máxima de 3 horas e posteriormente resfriados até a temperatura ambiente. A temperatura de 950 °C foi determinada a temperatura mínima de calcinação, pois, foi nesta temperatura que ocorreu o aparecimento de picos da alumina-gama.

**Tabela 3.** Amostras e temperaturas de pirólise das partículas.

<i>Amostra</i>	<i>Temperatura de pirólise (°C)</i>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	950, 1075 e 1200
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2% $\text{ZrO}_2$	950, 1075 e 1200
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - 8% $\text{ZrO}_2$	950, 1075 e 1200
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20% $\text{ZrO}_2$	950, 1075 e 1200

**Figura 11.** Fluxograma com as etapas de obtenção das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo método dos precursores poliméricos.





**Figura 12.** Fluxograma com as etapas de obtenção das partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recobertas com ZrO<sub>2</sub> pelo método dos precursores poliméricos.

## 5.2. Síntese química de membranas porosas de $ZrO_2$ estabilizado com Ítrio e impregnadas em diferentes *templates* (matrizes) orgânicos por intermédio do método da réplica

Os reagentes utilizados nesta síntese, bem como suas fórmulas e procedência estão descritos na Tab. 4.

**Tabela 4.** Reagentes utilizados na obtenção das fibras cerâmicas pelo método da réplica.

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Fornecedor</i>	<i>Pureza (%)</i>
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Synth	99,50
Etilenoglicol	$HOCH_2CH_2OH$	Synth	99,68
Óxido de ítrio	$Y_2O_3$	Acros	99,00
Tetracloreto de zircônio	$ZrCl_4$	Acros	99,90
Ácido nítrico	$HNO_3$	Synth	65,00

Este processo consiste na impregnação de *templates* orgânicos pela solução precursora cerâmica seguida de tratamento térmico, que permite a queima da parte orgânica e a sinterização do material cerâmico, resultando na réplica do template original (Fig. 13 e 14).

### *Preparação da solução precursora cerâmica*

Neste método de síntese a primeira etapa consiste na preparação da solução precursora cerâmica, a qual foi obtida através da simples dissolução de água, ácido cítrico e do óxido de ítrio com a adição de quatro gotas de ácido nítrico. Assim que a solução estava transparente acrescentou-se tetracloreto de zircônio, na proporção de 3/1 em mol em relação a quantidade de ácido cítrico. Em um segundo momento, o sistema foi aquecido a temperaturas abaixo de 100 °C (80 °C), resultando em uma solução límpida e estável. Após foi adicionado ao sistema o

poliálcool em uma proporção entre ácido cítrico e etilenoglicol fixada em 60/40 em massa. A reação de condensação (ácido carboxílico + poliálcool) ocorre em temperaturas moderadas ( $T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), em recipiente aberto e sob agitação. Durante o aquecimento ocorre a reação de poliesterificação, resultando uma “resina” polimérica pouco viscosa, solúvel em água.

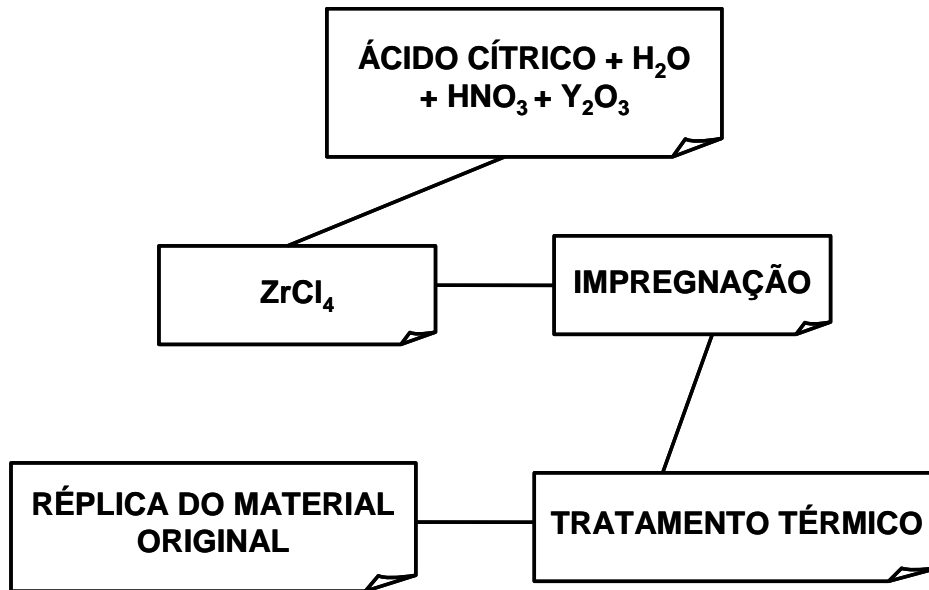
### *Impregnação*

O método consiste em gotejar a solução precursora cerâmica sobre matrizes orgânicas, que neste trabalho foram chumaços de algodão comercial e uma amostra de tecido orgânico. A impregnação se deu por um gotejamento uniforme, com gotas espalhadas e sem embeber totalmente as amostras, deixando que a solução penetre vagarosamente nas matrizes utilizadas.

O excesso de solução foi retirado do algodão por deposição deste sobre papel absorvente. Em seguida as amostras foram secas em estufa por 24 horas a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  para posterior calcinação em diferentes temperaturas.

### *Tratamento térmico*

O tratamento térmico das amostras foi realizado em atmosfera de oxigênio a temperaturas de 800 e 1000  $^\circ\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , com tempo de permanência na temperatura máxima de 3 horas e posteriormente resfriados até a temperatura ambiente.



**Figura 13.** Fluxograma do método de rota de processamento utilizada para a produção de materiais cerâmicos porosos constituídos de uma rede de fibras pelo método de réplica.

## 6. CARACTERIZAÇÃO

### 6.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de raios X, para isto foi utilizado um difratômetro, modelo Shimadzu RX 6000, usando uma radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 0,1542$  nm) com voltagem de aceleração do tubo de emissão de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de  $0,04^\circ \text{ min}^{-1}$ , e monocromador de grafite, como ilustra a Fig. 15.

O tamanho médio dos cristalitos dos materiais sintetizados após o tratamento térmico foi obtido utilizando-se a largura meia altura, segundo a Equação de Sherrer (eq. 2):

$$D_{\text{Sch}} = K\lambda / \{(\beta_{\text{obs}})^2 - (\beta_{\text{p}})^2\}^{1/2} \cos\theta \quad (\text{eq. 2})$$

Onde  $D_{\text{Sch}}$  é o tamanho do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda (0,15405 nm),  $K$  é a constante igual a 1,  $\theta$  é o ângulo de difração do plano cristalino,  $\beta_{\text{obs}}$  é a largura a meia altura do pico de intensidade 100% das amostras e  $\beta_{\text{p}}$  é a largura a meia altura do pico de difração do padrão externo ( $\text{SiO}_2$ ). Neste trabalho o perfil do pico de difração foi ajustado utilizando-se a função Voigt para calcular a largura a meia altura.

Para o refinamento e a análise micro-estrutural, foi utilizado um programa chamado GSAS, com base no método de Rietveld e do perfil da função escolhida que foi a pseudo-Voigt, o que permitiu um bom ajuste, a fim de acentuar as assimetrias do perfil em ângulos baixos.



**Figura 15.** Difratômetro de raios X do laboratório de materiais da UFPel.

## 6.2. Fisissorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K foram realizadas em equipamento Autosorb-1 Quantachrome Instruments, ilustrado na Fig. 16. Foi utilizado o método BET para o cálculo de área superficial específica e o método BJH para o cálculo de distribuição de poro.

As amostras foram previamente ativadas em 250 °C sob vácuo, na estação de tratamento, durante 1 hora. Em seguida, foi submetida às análises através das isotermas de adsorção-dessorção física de nitrogênio, a 77K, na estação de análise. O valor da área superficial específica (área total exposta por grama) foi determinado pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume de poros foi calculado de acordo com o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).



**Figura 16.** Equipamento utilizado para as análises de fisissorção de nitrogênio do laboratório de materiais da UFPel.

## 6.3. Microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização microestrutural das amostras foi utilizado um MEV (Shimadzu SSX – 550) (Fig. 17) da Universidade Federal de Pelotas. Para este estudo, as amostras dos pós foram preparadas através da dispersão do pó em acetona P.A. com auxílio de ultrassom por 5 minutos. Após, duas gotas desta suspensão foram depositadas em um substrato de silício fixados em fita condutora de carbono acoplados no porta amostra.



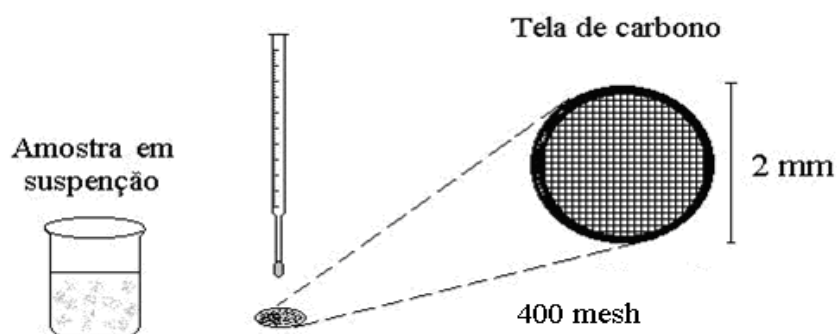
**Figura 17.** Microscópio eletrônico de varredura do centro de microscopia da UFPel.

#### **6.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

Os pós foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (Fig. 18), que auxiliou no acompanhamento da evolução microestrutural. Estas medidas foram efetuadas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão Jeol 2010 operando a 200 kV. As análises foram realizadas no Laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Para a caracterização de alguns dos materiais sintetizados, as amostras foram dispersas em acetona P.A. e colocadas em banho de ultra-som por 10 min. Após duas gotas desta suspensão foram depositadas sobre o grid (porta amostra) de cobre recoberto com filme de carbono de 400 mesh. Na Fig. 19 está representada a preparação da amostra.



**Figura 18.** Microscópio eletrônico de transmissão do centro de microscopia da UFRGS.



**Figura 19.** Esquema ilustrativo da preparação de amostras para análise no TEM.

### 6.5. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

Para a determinação de zircônio nas nanopartículas por ICP-OES, utilizou-se um espectrômetro modelo Optima 4300 DV da Perkin Elmer (Selton, USA) (Fig. 20), com configuração axial. As amostras foram introduzidas no equipamento através de um nebulizador concêntrico acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica. Os parâmetros utilizados para a determinação de Zr por ICP-OES estão ilustrados na Tab. 5. As análises foram feitas no Laboratório de Espectrometria Atômica da UFSM.





**Figura 20.** Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ICP-OES .

**Tabela 5.** Parâmetros instrumentais para a determinação da concentração de zircônia por ICP-OES.

<i>Determinação de Zr</i>	<i>ICP-OES</i>
Potência RF (W)	1300
Fluxo de gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
Fluxo do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,2
Fluxo do gás do nebulizador (L min <sup>-1</sup> )	0,65
Comprimento de onda (nm)	343,823

#### *Preparo das amostras*

Em um frasco de polipropileno foi pesado, exatamente, cerca de 50 mg de amostra, adicionados 200 µL de ácido fluorídrico e mantidas em repouso por 48 h. Após foi feita a adição de 400 µL de água purificada, os frascos foram fechados novamente e inseridos no interior dos frascos de quartzo de um sistema pressurizado com aquecimento por radiação micro-ondas (Multiwave 3000®, Microwave sample preparation system, Anton Paar, Áustria) e adicionado 4 mL de água para o equilíbrio da pressão interna dos frascos. Após fechamento do sistema

de acordo com as recomendações do fabricante, as amostras foram submetidas a aquecimento de 1 min a 800 W. Após arrefecimento, as amostras foram diluídas e levadas à subseqüente etapa de determinação de zircônio.

### 6.6. Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência (FL) foram realizadas em um equipamento U1000 Jobin-Yvon espectrômetro tipo Raman (Fig. 21), com duplo monocromador acoplado a fotomultiplicador de Ga/As resfriado e um sistema convencional de fotocontagem. A linha de comprimento de onda igual a 488 nm potência do laser foi mantida a 200 mW. A fonte de excitação um laser de íon argônio e para evitar superaquecimento da amostra foi utilizada uma lente cilíndrica. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

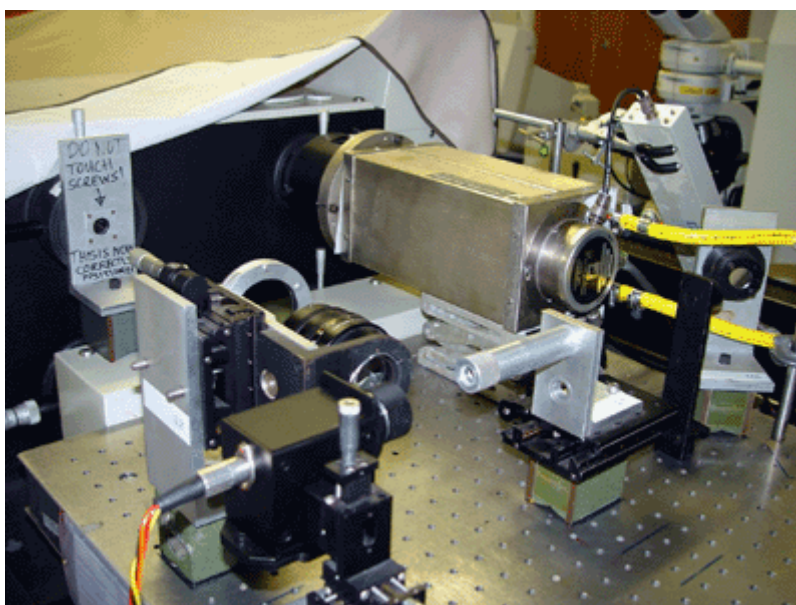


Figura 21. Espectrômetro tipo Raman.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1. Síntese química das partículas $\text{Al}_2\text{O}_3$ recobertas com uma camada nanométrica de $\text{ZrO}_2$ por intermédio do método dos precursores poliméricos

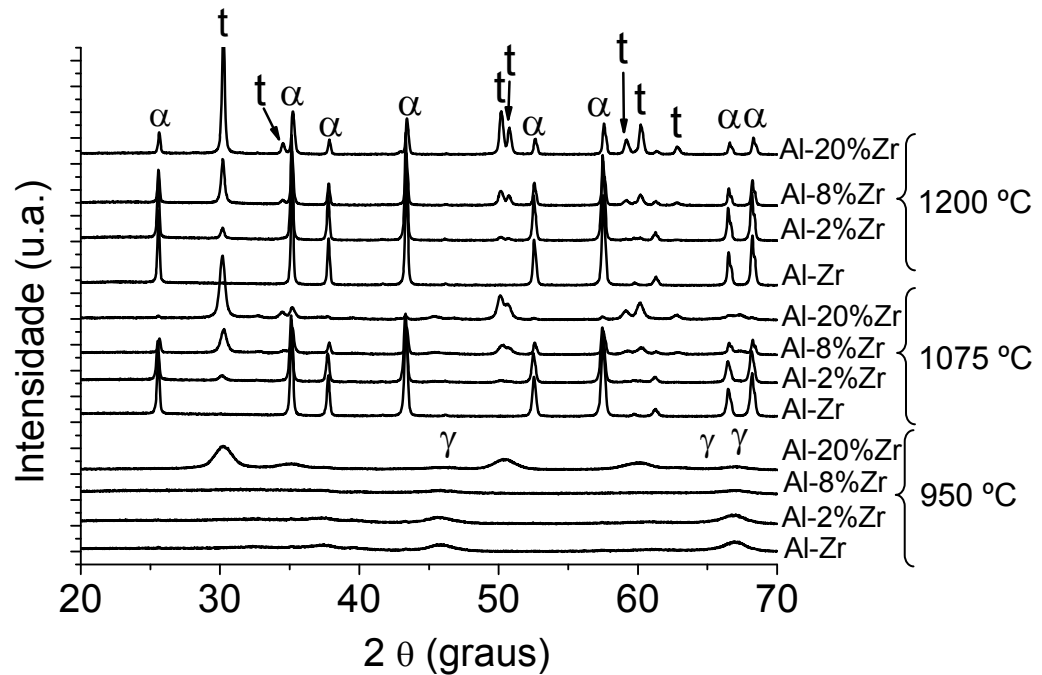
Após obtenção dos materiais, de acordo com o descrito no item 5.1, foram feitas as caracterizações conforme apresentado a seguir:

#### 7.1.1. Caracterização das partículas por difração de raios X (DRX)

A Fig. 22 ilustra os difratogramas do precursor de alumina pura e recoberta a temperaturas entre 950 e 1200 °C. Conforme pode ser observado na Fig. 22, a temperatura de 950 °C, o difratograma apresenta somente a fase *gama* da alumina. De acordo com os dados da literatura [84], ocorreu a desidratação progressiva e dessorção dos grupos hidroxila, conduzindo à formação da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , identificada pela ficha cristalográfica JCPDS 10-0425, e levando posteriormente à formação de alfa-alumina (corundum), identificado pela ficha cristalográfica JCPDS 10-0173.

Normalmente, por meio de métodos tradicionais de síntese, qualquer hidróxido ou óxido de alumínio só formam  $\alpha$ -alumina quando o material é calcinado acima de 1200 °C. No presente trabalho, obteve-se a formação da alfa-alumina a 1075 °C, devido ao método utilizado, ou seja, o método dos precursores poliméricos [85].

Cava e colaboradores observaram que a formação da alfa-alumina ocorre a partir de 1025 °C. Por meio deste método é possível obter materiais com temperaturas de calcinação mais baixas e adição de cátions cromóforos em menor concentração, por se tratar de um método químico de interação entre cátions formadores de rede [86].



**Figura 22.** Difratograma das partículas de alumina recobertas com zircônia em diferentes temperaturas de calcinação.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  = JCPDS 10-0173;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  = JCPDS 10-0425 e  $t$  -  $\text{ZrO}_2$  - JCPDS 50-1089.

Razpotnik e Macek obtiveram nanopartículas de NiO dopadas com Zircônia pelo método de Pechini modificado. Os autores compararam o comportamento de diferentes agentes complexantes, como ácido cítrico, ácido ascórbico. Concluíram que não ocorre nenhum tipo de influência na cristalinidade utilizando um diferente agente complexantes [87].

Na Fig. 22 estão ilustrados, também, os difratogramas das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  encapsuladas com 2% de  $\text{ZrO}_2$ , nas temperaturas entre 950 e 1200 °C. Conforme mostra a Figura na temperatura de 1075 °C, o difratograma já apresenta uma discreta presença da fase cristalina do  $\text{ZrO}_2$  que na temperatura de 950 °C não é observado.

De acordo com a literatura, a fase tetragonal do  $\text{ZrO}_2$  é estabilizada devido ao encapsulamento nos poros dos grãos da  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O crescimento de grãos de  $\text{ZrO}_2$  é impedido e, portanto estabiliza o  $\text{ZrO}_2$  na fase tetragonal. Outros fatores como a presença de defeitos, vacâncias de oxigênio também podem ser responsáveis pela estabilização desses [88].

### 7.1.2. Refinamento pelo método Rietveld

Na tab. 6 estão apresentados os parâmetros de rede e a concentração da alumina e da zircônia presentes nas amostras calcinadas a 1075 °C, obtidos através do refinamento por Rietveld.

**Tabela 6.** Dados obtidos a partir do refinamento por Rietveld de amostras calcinadas a 1075 °C.

Amostra (1075 °C)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – hexagonal			ZrO <sub>2</sub> – tetragonal		
	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a=b (Å)	C (Å)	% ZrO <sub>2</sub>	a=b (Å)	C (Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	4,76	13,00	0,0	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2%ZrO <sub>2</sub>	98,7	4,75	12,98	1,30	3,61	5,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 8%ZrO <sub>2</sub>	88,9	4,75	12,98	11,10	3,59	5,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20%ZrO <sub>2</sub>	67,7	4,76	13,00	32,30	3,60	5,20

Pode-se observar, através dos resultados obtidos por Rietveld, que ocorreu uma pequena variação nos parâmetros de rede, demonstrando assim, que não houve a formação de solução sólida. Resultado que foi confirmado nos difratogramas de raios X.

A energia devido à decomposição do material orgânico leva a um aumento de cristalinidade e a uma completa reação [90]. O grau de cristalização é uma função da temperatura de reação e do tempo no qual o material é exposto a altas temperaturas. A temperatura de calcinação da alumina, além de favorecer o fenômeno de transição de fase, também pode ser responsável por alterações nas propriedades das partículas. Assim, o aumento da temperatura de calcinação promoveu a coalescência das partículas, aumentando seu tamanho médio de cristalito. Então, o aumento da temperatura de sinterização é fundamental no processo de formação das partículas cristalinas, como pode ser observado através dos resultados da Tab. 7.

**Tabela 7.** Análises de tamanho de cristalito, dos pós em diferentes temperaturas.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)		
	950 °C	1075 °C	1200 °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,26	362,54	416,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2%ZrO <sub>2</sub>	38,12	347,30	445,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 8%ZrO <sub>2</sub>	20,28	362,40	416,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20%ZrO <sub>2</sub>	87,59	316,68	548,92

A adição de zircônia nas partículas de alumina também afetou o tamanho do cristalito. Pode-se observar na Tab. 7, que a adição de 2% de ZrO<sub>2</sub> a 950 °C na superfície das partículas não afetou no tamanho médio do cristalito, porém na temperatura de 1075 °C o tamanho médio do cristalito diminuiu, pois a presença de ZrO<sub>2</sub> influenciou neste, como foi observado no difratograma de raios X, no qual a presença de t- ZrO<sub>2</sub> é comprovada. O mesmo ocorreu para as demais concentrações de ZrO<sub>2</sub> estudadas. Assim, a variação do tamanho médio do cristalito se deve a diferentes parâmetros, como a temperatura de sinterização, e a concentração de ZrO<sub>2</sub> adicionada na superfície das partículas.

### 7.1.3 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

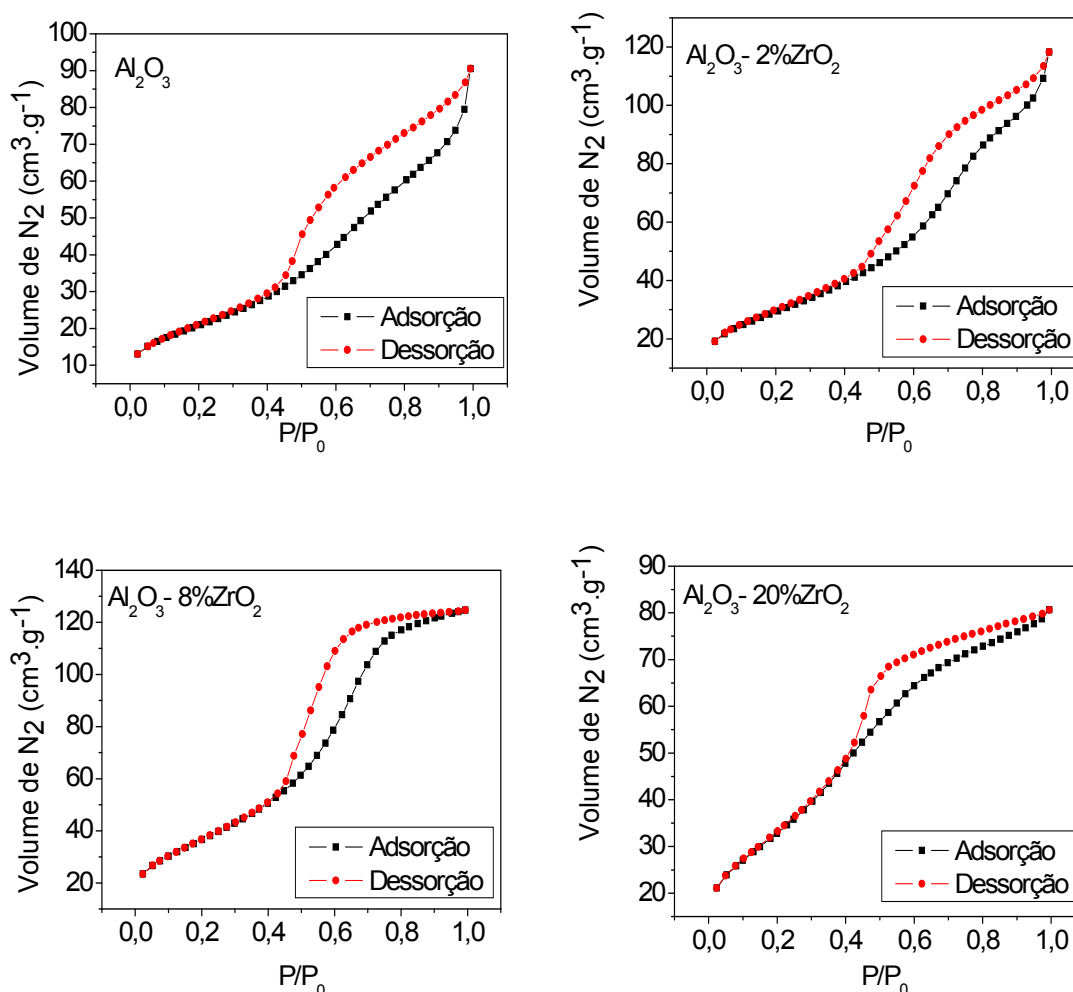
Como podem ser observados na Tab. 8, os valores determinados por esta técnica estão coerentes com as concentrações adicionadas na etapa de síntese do material. Além disso, resultados obtidos por ICP-OES são concordantes com os valores obtidos pelo método de refinamento por Rietveld. Pode-se destacar que pequenas variações entre os valores obtidos pelos 2 métodos, são desprezíveis e estão relacionados com as variações características de cada método.

**Tabela 8.** Dados obtidos a partir da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado das partículas sintetizadas.

<b>Amostra (1075 °C)</b>	<b>% Zr (m/m)</b>	<b>SD</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	± 0,021
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2%ZrO <sub>2</sub>	1,33	± 0,025
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 8%ZrO <sub>2</sub>	9,03	± 0,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20%ZrO <sub>2</sub>	27,49	± 2,45

Ainda, com relação ao percentual de Zircônio inferior a 0,1% (m/m) encontrado na amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, provavelmente esteja relacionada a contaminação dos recipientes e reagentes utilizados na etapa de síntese do material, que só foi detectado devido a grande sensibilidade da técnica de ICP-OES. Este valor inferior a 0,1% (m/m) pode ser considerado desprezível quando comparado às concentrações presentes nas demais amostras analisadas.

### 7.1.4. Fisissorção de nitrogênio



**Figura 23.** Comportamento de adsorção de  $N_2$  a 77 K (---) e dessorção (-.-), para as amostras calcinadas a 950 °C por 3 horas.

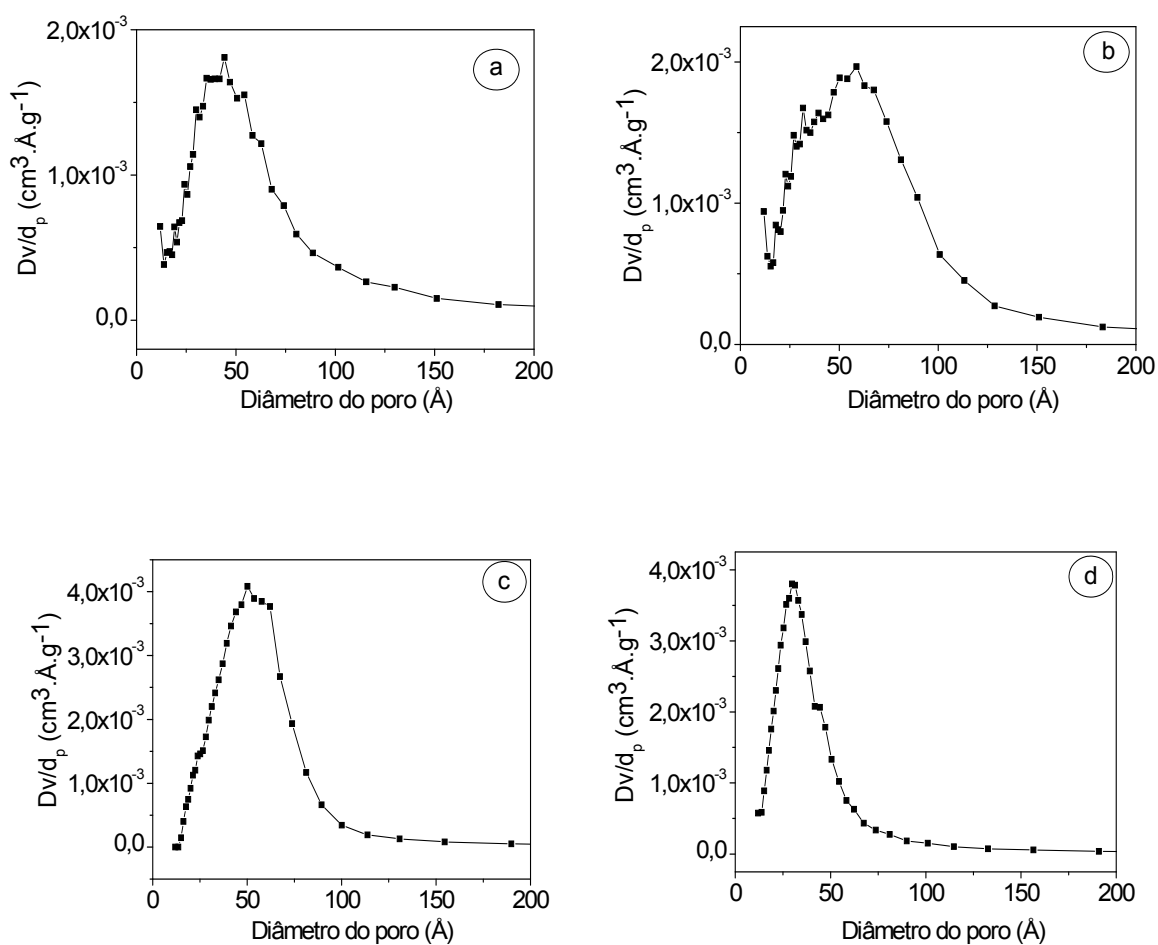
O fenômeno de histerese se manifesta por diferenças geradas no mecanismo de condensação e evaporação, sendo a forma dessa determinada principalmente pela geometria dos poros [91]. Na Fig. 23 pode-se observar o formato das isothermas das partículas sintetizadas, sendo que, as isothermas da alumina pura e da alumina recoberta com 2% de zircônia, apresentam curvas de adsorção e dessorção semelhantes. A histerese presente nestas curvas é bem acentuada, isto se atribui ao tipo de poro presente no material. De fato, percebe-se que estas isothermas possuem histerese característica de fendas [92] que cobrem os poros da alumina de forma que a sobreposição do particulado de  $ZrO_2$  forma fendas de extremidades cada vez mais amplas, causando um estreitamento (tipo boca de



garrafa) da entrada dos poros já existentes – porém fendas largas, em forma de funil, que podem ter sido causadas pela precipitação de  $ZrO_2$  na superfície do material mesoporoso de partida ( $Al_2O_3$ ). O mesmo fenômeno ocorre com as isotermas representadas na Fig. 23, (c) e (d). Neste caso, porém, a mudança na cauda terminal da histerese parece condizer com uma mudança na geometria dos poros com o acréscimo na concentração de  $Zr^{4+}$ , em solução. O efeito conseguido justifica-se com a obstrução da extremidade inferior dos canais porosos (antes totalmente abertos), formação de funis irregulares e cada vez mais amplos [92], culminando com o entupimento dos canais estreitos quando da adição de 20% da solução de impregnação, diminuindo o volume adsorvido, a área superficial e o diâmetro de poros – mas não a cavidade de entrada destes (agora formados apenas pela camada de  $ZrO_2$ ) que é muito grande para ser reconhecida pela técnica de BJH como poro.

As curvas de distribuição de poros apresentam grande importância no estudo da estrutura porosa, por estar ligada à área total do sólido e sua homogeneidade. No atual estudo, as curvas de distribuição de tamanho de poros segundo o método BJH foram aplicadas ao ramo de adsorção da isoterma, onde  $Dv$  é a variação de volume dos poros quando o diâmetro de um poro cilíndrico varia de  $dp$  a  $dp \pm Ddp$ . A altura da curva em qualquer ponto ao longo de  $dp$  reflete não apenas o volume do poro naquele ponto, mas também a pressão na qual, o gás foi inserido nos poros. A homogeneidade dos poros cresce com o aumento da concentração de zircônia no material. Sendo assim, é possível observar claramente nos gráficos de distribuição de poros da Fig. 24 esse fenômeno.

Os valores de volume de poros apresentados na Tab. 9 ilustram a variação do volume dos poros com o aumento da concentração de zircônia no material sintetizado, porém somente na amostra com 20% de zircônia que o volume dos poros diminuiu. Isto se deve a uma obstrução total dos mesmos, promovendo o fechamento desses canais e, por isso, não susceptíveis à sorção gasosa. Nas proporções adicionadas de 2 e 8% de  $ZrO_2$ , percebe-se que a obstrução referida não ocorre, além das partículas organizarem-se formando dutos secundários, permitindo com que o gás condense nos poros aumentando com isso o volume de gás adsorvido nesses canais.



**Figura 24.** Comportamento distribuição de tamanho de poros calculados pelo método BJH, para as amostras (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2% $\text{ZrO}_2$  (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 8% $\text{ZrO}_2$  (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20% $\text{ZrO}_2$  calcinadas a 950 °C por 3 horas.

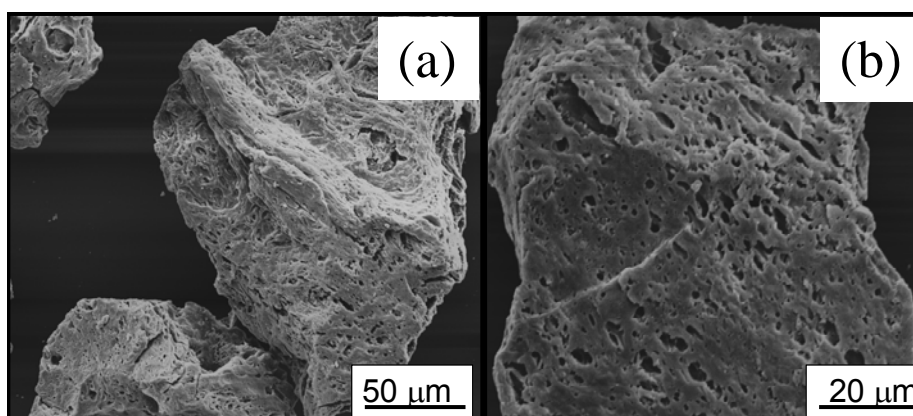
Através dos dados de distribuição porosa, percebe-se que a máxima pressão, na qual o gás é introduzido nos poros ocorre com poros de diâmetro acima de 20 Å, caracterizando materiais mesoporosos.

**Tabela 9.** Propriedades físico-geométricas dos materiais sintetizados pelo método dos precursores poliméricos.

Amostra (950 °C)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de poro (Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,34	0,1405	73,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2%ZrO <sub>2</sub>	105,9	0,1834	69,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 8%ZrO <sub>2</sub>	135,7	0,194	57,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20%ZrO <sub>2</sub>	125,2	0,1251	39,97

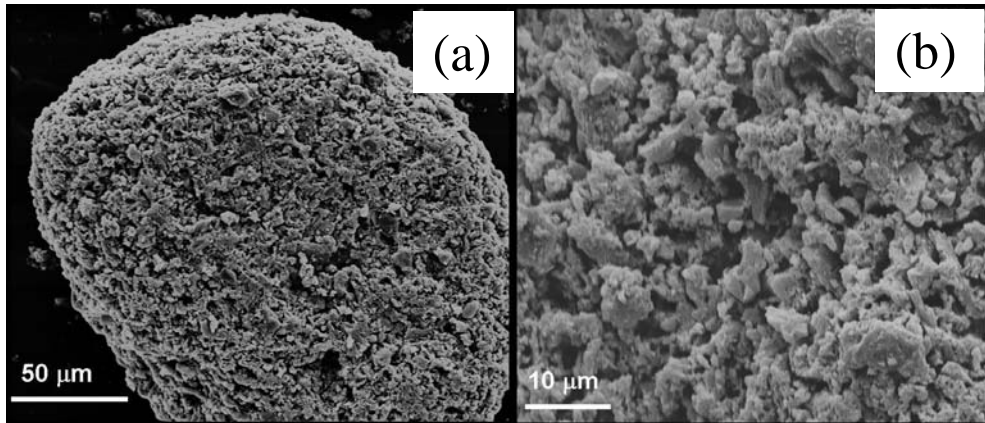
### 7.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

A Fig. 25 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas a 950 °C. Podemos observar partículas com diferentes tamanhos, na maioria destas em torno de 100 μm. A superfície da amostra apresenta defeitos, regiões irregulares com partículas não uniformes.



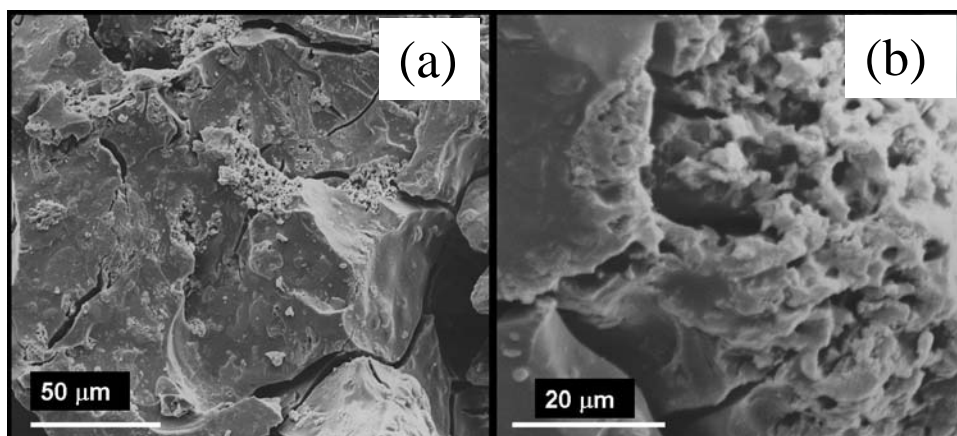
**Figura 25.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinadas a 950 °C por 3 horas. Aumento de (a) 450x e (b) 1000x.

A Fig. 26 ilustra as partículas sintetizadas com 2% de  $ZrO_2$  na superfície da alumina. É possível observar uma maior rugosidade quando comparada a amostra de alumina pura.



**Figura 26.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras  $Al_2O_3$ - 2% $ZrO_2$ , calcinadas a 950 °C por 3 horas. Imagens com aumento de (a) 450x e (b) 1000x.

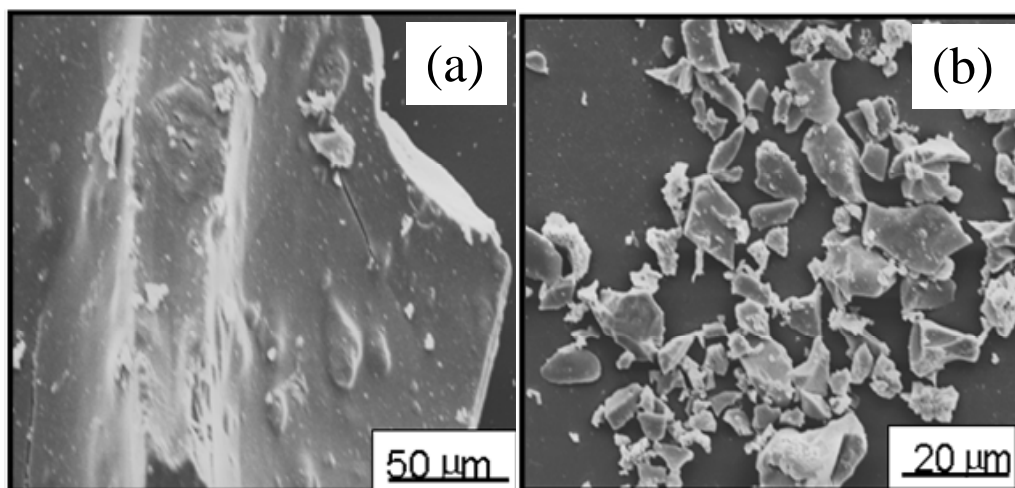
A Fig. 27 apresenta as partículas sintetizadas com 8% de  $ZrO_2$  calcinadas a 950 °C. Verificou-se que neste caso, a rugosidade na superfície da amostra diminuiu com o aumento da quantidade de  $ZrO_2$ . Isto se deve a uma ordenação das partículas de zircônia na superfície da alumina, encobrindo, assim, as falhas presentes.



**Figura 27.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras  $Al_2O_3$ - 8% $ZrO_2$ , calcinadas a 950 °C por 3 horas. Imagens

com aumento de (a) 450x e (b) 1000x.

A Fig. 28 mostra as partículas sintetizadas com 20% de  $ZrO_2$  e calcinadas a 950 °C. Observa-se nesta imagem que o tamanho das partículas diminuiu, comparado as amostras anteriores, porém, os defeitos na superfície foram nitidamente minimizados. As partículas apresentaram tamanhos inferiores a 20  $\mu m$  (Fig. 28) e formas irregulares.



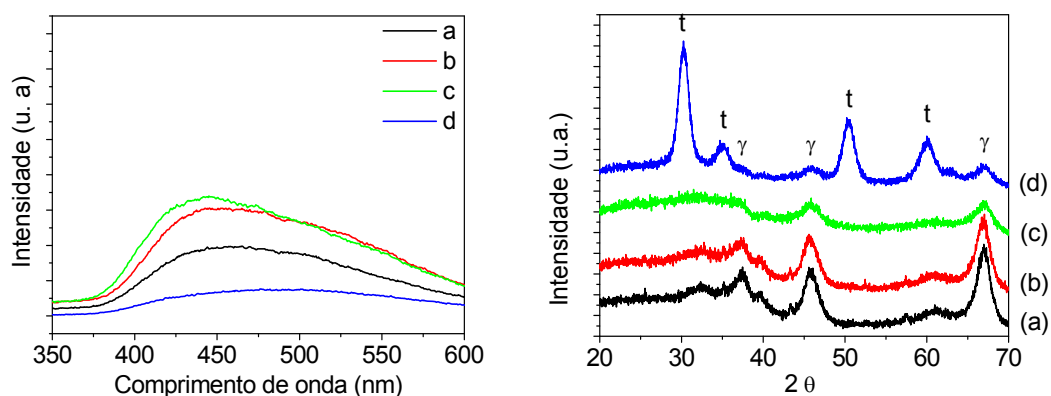
**Figura 28.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras  $Al_2O_3$ - 20% $ZrO_2$ , calcinadas a 950 °C por 3 horas. Imagens com aumento de (a) 450x e (b) 1000x.

### 7.1.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

A Fig. 29 ilustra a evolução da FL das amostras (a)  $Al_2O_3$  (b)  $Al_2O_3$ - 2% $ZrO_2$  (c)  $Al_2O_3$ - 8% $ZrO_2$  (d)  $Al_2O_3$ - 20% $ZrO_2$  sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas a 950 °C por 3 horas. A FL para as amostras ilustradas na Fig. 29 mostra uma emissão em 450-460 nm. Pode-se observar que o comportamento da fotoluminescência é composto de uma banda larga de fotoluminescência no intervalo de 400-580 nm. Observa-se, também, um deslocamento de pico. Para a amostra de alumina esse pico se localiza em 455 nm, com a adição da  $ZrO_2$  esse pico se desloca para a região de 445,5 nm e com 8% de  $ZrO_2$  445 nm.

Na amostra (a) a intensidade de fotoluminescência está relacionada à baixa cristalinidade que pode ser verificada no difratograma. Ao adicionar 2% de  $ZrO_2$ , amostra (b), pequena mudança na intensidade foi observada (Fig. 29), porém é

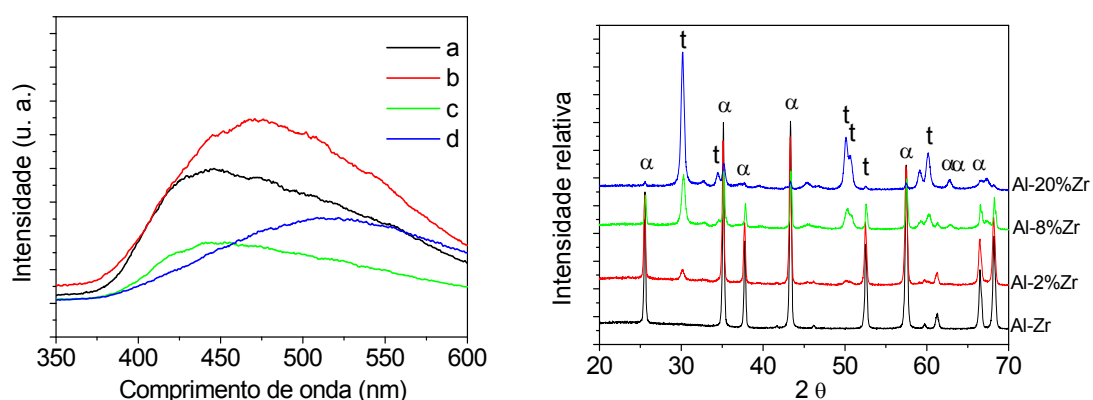
possível verificar que a adição da zircônia provocou uma desordem no cristal. Quando a adição de zircônia aumentou para 8%, amostra (c), a desordem cresceu significativamente, como mostrada no DRX, pois a intensidade dos picos existentes na amostra (a) diminuiu acentuadamente e a fotoluminescência aumentou levemente. Contudo, na presença de 20% de  $ZrO_2$ , amostra (d), a intensidade da fotoluminescência diminuiu significativamente, devido a alta cristalinidade da amostra. Esta cristalinidade pode ser observada no difratograma da Fig. 29.



**Figura 29.** Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente e difratogramas de raios-X, ilustrando o efeito da variação da concentração de  $ZrO_2$  na superfície das partículas de  $Al_2O_3$ . (a)  $Al_2O_3$  (b)  $Al_2O_3$ - 2% $ZrO_2$  (c)  $Al_2O_3$ - 8% $ZrO_2$  (d)  $Al_2O_3$ - 20% $ZrO_2$  calcinadas a 950 °C por 3 horas.

Na Fig. 30 está exposta a evolução da fotoluminescência nas amostras recobertas com  $ZrO_2$  e calcinadas a 1075 °C. Neste caso, a cristalinidade é bem acentuada, assim, não se esperaria o fenômeno da fotoluminescência a temperatura ambiente. Porém, podem ter ocorrido distorções estruturais [93] permitindo modificações na estrutura de bandas do cristal favorecendo transições (absorção e decaimentos) e assim, tornando o fenômeno de fotoluminescência possível. Na amostra (a) a fotoluminescência é intrínseca, devido a distorções internas dos cristais de alumina, como torções angulares e/ou estiramentos de ligações mudando a densidade eletrônica ao redor dos átomos e assim criando novos níveis [93]. Quando adicionado 2% de  $ZrO_2$ , ilustrado na Fig. 30 (b), o grau de desordem aumentou, provocados por distorções na rede cristalina da alumina. Em seguida, na amostra (c) a FL diminui fortemente, porém a cristalinidade não. Esse fenômeno pode ser atribuído as transições de fase da alumina, neste momento existem duas

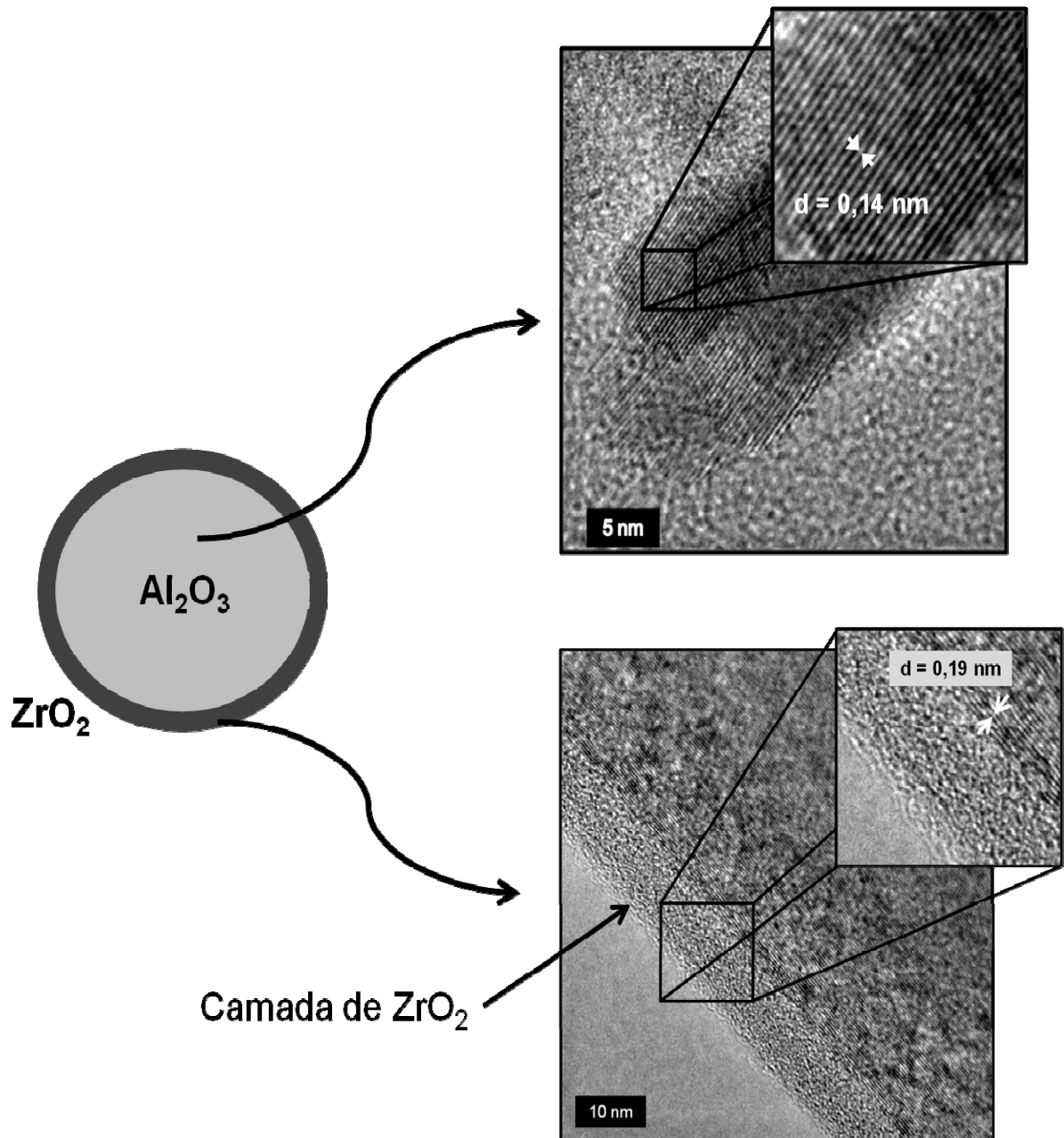
fases cristalinas, porém nenhuma bem definida, reduzindo assim, a fotoluminescência. Entretanto, na Fig. 30 (d), apresenta uma FL mais intensa comparada à amostra (c), pois a fase predominante neste caso, é a da  $ZrO_2$ , sendo a alumina o fator de desordem na sua rede. Pode-se verificar, também que a forma da curva muda o que indica que o centro de emissão agora ocorre em torno de 535 nm. Assim, a variação da concentração de dopante e a influência da temperatura também podem levar a diminuição da intensidade da fotoluminescência [94].



**Figura 30.** Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente e difratogramas de raios-X, ilustrando o efeito da variação da concentração de  $ZrO_2$  na superfície das partículas de  $Al_2O_3$ . (a)  $Al_2O_3$  (b)  $Al_2O_3$ - 2% $ZrO_2$  (c)  $Al_2O_3$ - 8% $ZrO_2$  (d)  $Al_2O_3$ - 20% $ZrO_2$  calcinadas a 1075 °C por 3 horas.

### 7.1.7 Microscopia eletrônica de transmissão

A Fig. 31 elucidada a imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET), referente a uma amostra de alumina recoberta com 8% de  $ZrO_2$ . Nesta imagem, é possível determinar a distância interplanar que foi de aproximadamente 0,14 nm, o que indicou a orientação dos cristallitos no plano (440) e 0,19 nm, o que indicou a orientação no plano (400). Ambos pertencentes aos picos de intensidade 100% no padrão de difração de raios X da estrutura da alumina cúbica (JCPDS 10-0425).



**Figura 31.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -8% $\text{ZrO}_2$  calcinadas a 950 °C.

Gonçalves e colaboradores [95] obtiveram um compósito a base de  $\text{ZrO}_2$  recoberta com alumina e confirmaram nitidamente através da microscopia eletrônica de transmissão a presença de uma camada ao redor das partículas de zircônia. Similarmente, Marciel e colaboradores [96] obtiveram uma cápsula à base de lantânio homogeneamente distribuída na superfície de uma matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Outros autores relatam na literatura, materiais análogos, a base de alumina e óxido de zircônia sintetizados por rotas de coprecipitação, especificamente óxidos



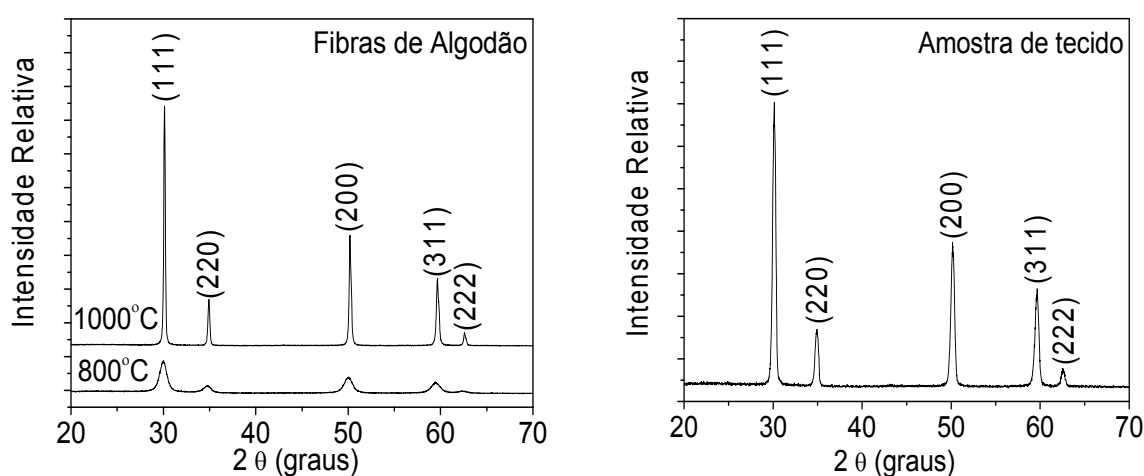
mistos de alumínio, zircônio, e titânio. Estes materiais foram empregados como catalisadores na reação de pirólise do óleo de soja, para a produção de biocombustíveis com baixa emissão de poluentes, onde foi constatado que os sítios ativos eram significativamente influenciados pela introdução de óxido de zircônio [97] e conseqüentemente a seletividade dos produtos da reação. Adicionalmente com essas propriedades que foram observadas no presente trabalho, enfatiza como é importante um melhor conhecimento da morfologia e manipulação da superfície deste material, como também a necessidade de encontrar metodologias eficientes para o processamento com concentrações ideais do dopante em função da aplicação desejada, conforme ilustrado pelos resultados aqui descritos.

## 7.2 Síntese química de membranas porosas de $ZrO_2$ com ítrio e impregnação em diferentes *templates* (matrizes) orgânicos por intermédio do método da réplica

### 7.2.1. Difração de raios X

De acordo com a literatura, cerâmicas de  $ZrO_2$  estabilizadas com  $Y_2O_3$  favorecem a fase cúbica da zircônia. Estes materiais são eletrólitos sólidos e usados em diferentes aplicações como em células a combustíveis sensores de oxigênio [46].

A Fig. 32 mostra os padrões de difração de raios X das amostras obtidas pelo método da réplica. Como pode ser observado na Fig. 32 (A), o aumento da temperatura de sinterização, favoreceu a fase cristalina do c- $ZrO_2$ , identificado pela ficha cristalográfica JCPDS 49-1642. A fase cristalina presente na amostra de tecido Fig. 32 (B) é a mesma obtida na amostra da Fig. 32 (A), indicando que o uso de diferentes matrizes orgânicas não afeta a fase cristalina do produto cerâmico.



**Figura 32.** Padrão de difração de raios X das amostras sintetizadas pelo método da réplica e calcinadas em diferentes temperaturas.

O tamanho médio dos cristalitos das fibras cerâmicas, após tratamento térmico, foi obtido utilizando a largura à meia altura, calculados pela equação de Sherrer, e estão ilustrados na Tab. 10. Neste trabalho, o perfil do pico de difração foi ajustado utilizando-se a função de Voigt para calcular a largura a meia altura. A energia devido à decomposição do material orgânico leva a um aumento de cristalinidade e a uma completa reação [90]. O grau de cristalização é uma função

da temperatura de reação e do tempo no qual o material é exposto a altas temperaturas. O aumento da temperatura de calcinação promoveu a coalescência das partículas, aumentando seu tamanho médio de cristalito. Assim, o aumento da temperatura de sinterização é fundamental no processo de formação das partículas cristalinas, como pode ser observado na Tab. 10.

**Tabela 10.** Análises de tamanho de cristalito, das fibras sintetizadas pelo método da réplica em diferentes temperaturas.

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho do cristalito (nm)</b>
Fibras de algodão (800 °C)	87,54
Fibras de algodão (1000 °C)	413,56
Amostra de Tecido (1000 °C)	205,81

### 7.2.2. Refinamento pelo método Rietveld

Refinamentos por Rietveld foram realizados por meio de GSAS (sistema de análise de estrutura generalizada) [57] a partir de dados cristalográficos de c-ZrO<sub>2</sub> e [60] dos padrões de difração da amostra calcinada a 1000 ° C. Os resultados obtidos são apresentados na Tab. 11.

**Tabela 11.** Dados obtidos a partir do refinamento por Rietveld da amostra calcinada a 1000 °C.

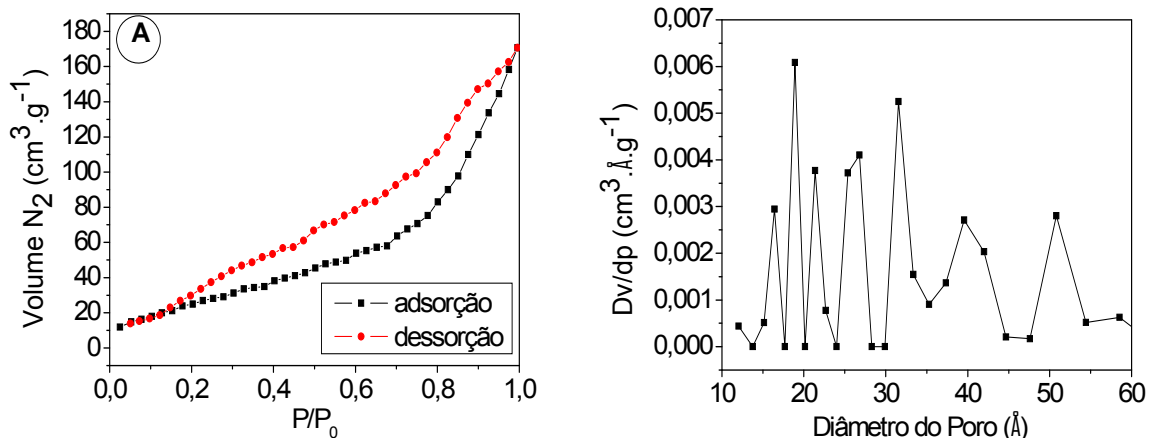
<b>Amostra (1000 °C)</b>	<b>ZrO<sub>2</sub> - Cúbica</b>
Fibra de algodão	a=b=c (Å) - 5,1291

Quanto aos parâmetros de rede, nota-se que o valor obtido para a amostra calcinada a 1000 °C está coerente com o valor reportado pela literatura [60].

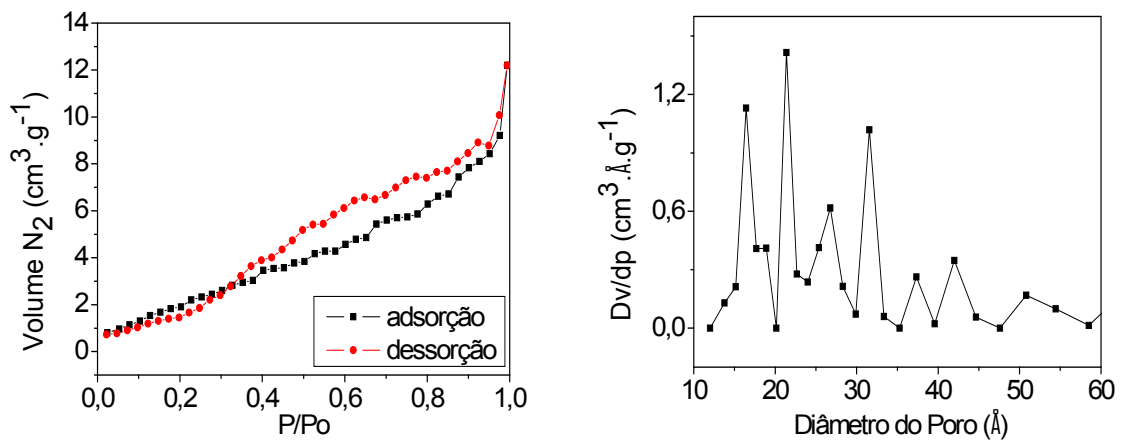
### 7.2.3 Fisissorção de nitrogênio

A alta diversidade em diâmetro poroso das amostras pode ser explicada pelo template utilizado, cuja volatilização deixa dutos cônicos e pela formação de  $\text{CO}_2$  devida à volatilização do direcionador polimérico (ácido cítrico) utilizado [98].

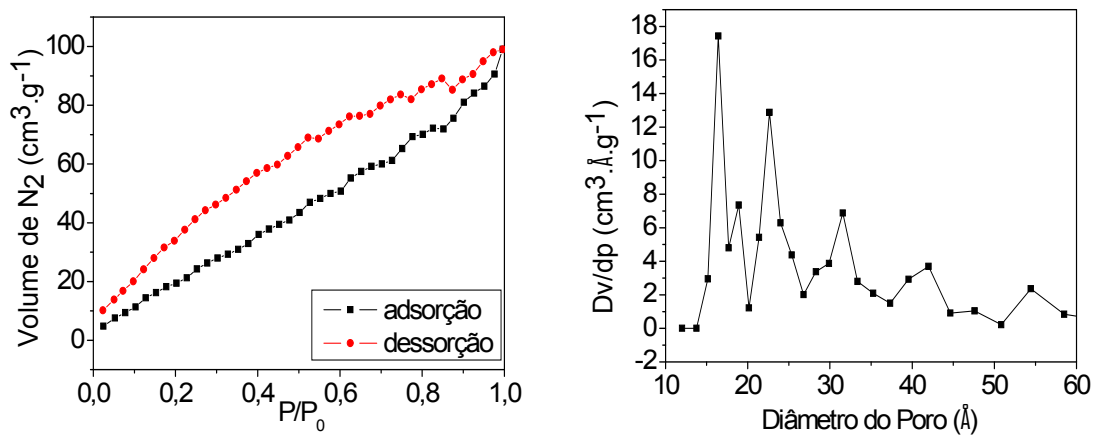
As isotermas da amostra de tecido (Fig. 35) demonstram que o tipo de material utilizado como matriz (biotemplate) afeta a distribuição porosa, pois, o não encontro dos ramos de adsorção e dessorção, na isoterma de fisissorção de  $\text{N}_2$ , desta amostra, indicam a presença de microporos. O que não é evidenciado na amostra de fibra de algodão (calcinação a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Fig. 34). A formação de histerese na amostras de fibras de algodão (Fig. 33 e 34) as isotermas indicam mesoporos e sua forma parece coincidir com poros de geometria cônica ou plaquetas que se sobrepõe, num caso extremo de raio infinito [92]. A consideração anterior é verdadeira uma vez que os filamentos de algodão se compactam bastante, formando interstícios planos e paralelos, nos quais os sedimentos inorgânicos se depositam e tomam aquela forma após a calcinação.



**Figura 33.** Comportamento de adsorção de  $\text{N}_2$  a  $77\text{ K}$  (---) adsorção e (-.-) dessorção, para a amostra das fibras de algodão sintetizada pelo método da réplica e calcinada a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de ar por 3 horas e distribuição de tamanho de poros calculados pelo método BJH.



**Figura 34.** Comportamento de adsorção de  $N_2$  a 77 K (---) adsorção e (-.-) dessorção, para a amostra das fibras de algodão sintetizada pelo método da réplica e calcinada a 1000 °C em atmosfera de ar por 3 horas e distribuição de tamanho de poros calculados pelo método BJH.



**Figura 35.** Comportamento de adsorção de  $N_2$  a 77 K (---) adsorção e (-.-) dessorção, para a amostra de tecido sintetizada pelo método da réplica e calcinada a 1000 °C em atmosfera de ar por 3 horas e distribuição de tamanho de poros calculados pelo método BJH.

Para as amostras sintetizadas pelo método da réplica, utilizando uma solução precursora derivada do método dos precursores poliméricos, pode-se afirmar que o aumento da temperatura ocasiona uma provável densificação da amostra (causada provavelmente pela retração das fibras cerâmicas), com isso, há a redução na área superficial específica (Tab. 12), conseqüentemente o diâmetro de

poro e o volume de poros. O entrelaçado das fibras, com o qual é constituída a amostra de tecido é diferente do aglomerado de fibras de algodão, o que propicia maior molhabilidade a amostra, tornando-a mais inchada, fazendo com que a área de exposição do filamento fibroso – em contato com a solução precursora – seja maior. Após a calcinação, a propriedade citada confere maior área superficial e maior volume total de poros, sendo que os poros possuem diâmetro diminuto, devido, provavelmente, as fibras orgânicas mais compactadas.

**Tabela 12.** Propriedades físico-geométricas dos materiais sintetizados pelo método da réplica.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro de poro (Å)</b>
Fibras de algodão (800 °C)	106,60	0,2647	99,31
Fibras de algodão (1000 °C)	9,49	0,0189	79,73
Amostra de Tecido (1000 °C)	120,40	0,1535	51,02

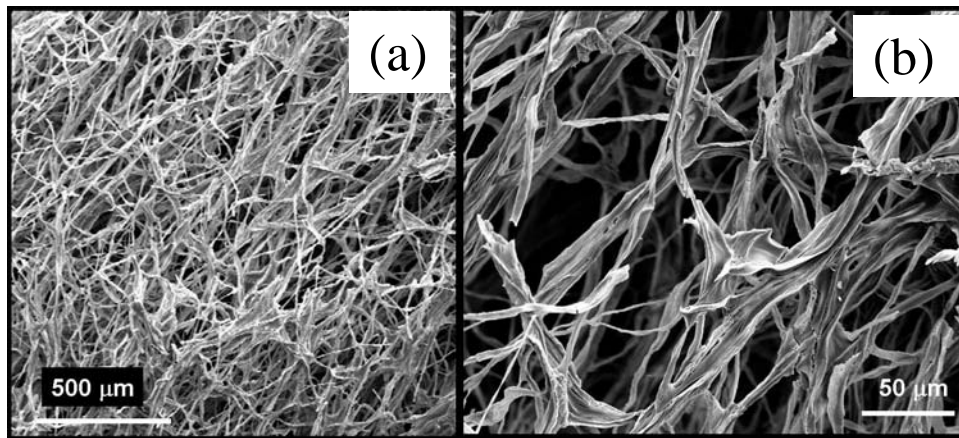
Por fim, as características de cada material observadas em temperaturas distintas de calcinação, mostram a possibilidade de controle sobre a dimensão porosa e uma aplicabilidade deste material tanto como uma macromolécula inorgânica biocompatível com o tecido ósseo [99], bem como suporte catalítico para reações industriais diversas.

#### **7.2.4. Microscopia eletrônica de varredura**

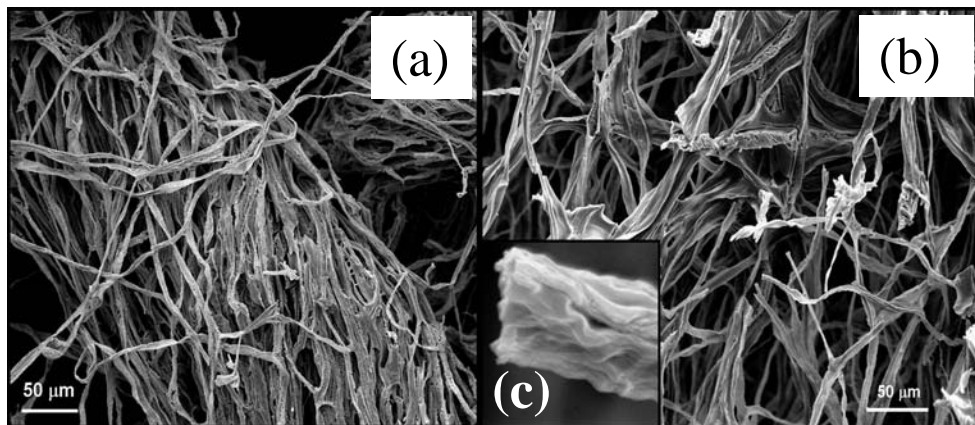
Através das Fig. 36 e 37 é possível observar o perfil morfológico das fibras de algodão calcinadas a 800 e 1000 °C. As duas amostras apresentam características muito semelhantes, visto que o template utilizado é o mesmo. Assim, pode-se verificar que a morfologia original da matriz orgânica não sofreu alterações.

Fan e colaboradores [100] sintetizaram fibras cerâmicas pelo método de infiltração com AlCl<sub>3</sub> utilizando fibras de algodão e observaram que a morfologia do material inicial foi fielmente mantida, visto que ocorreu a remoção completa do

material fibroso orgânico.

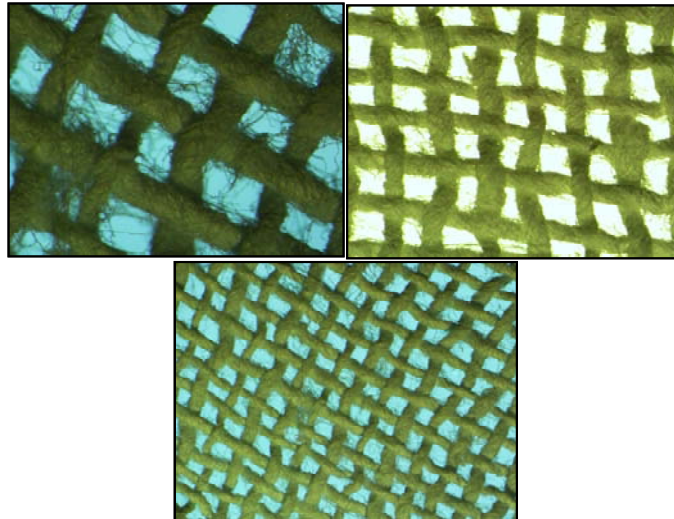


**Figura 36.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras sintetizadas pelo método da réplica, obtidas a partir de fibras de algodão, calcinadas a 800 °C. Imagem com aumento de (a) 100x e (b) 500x.



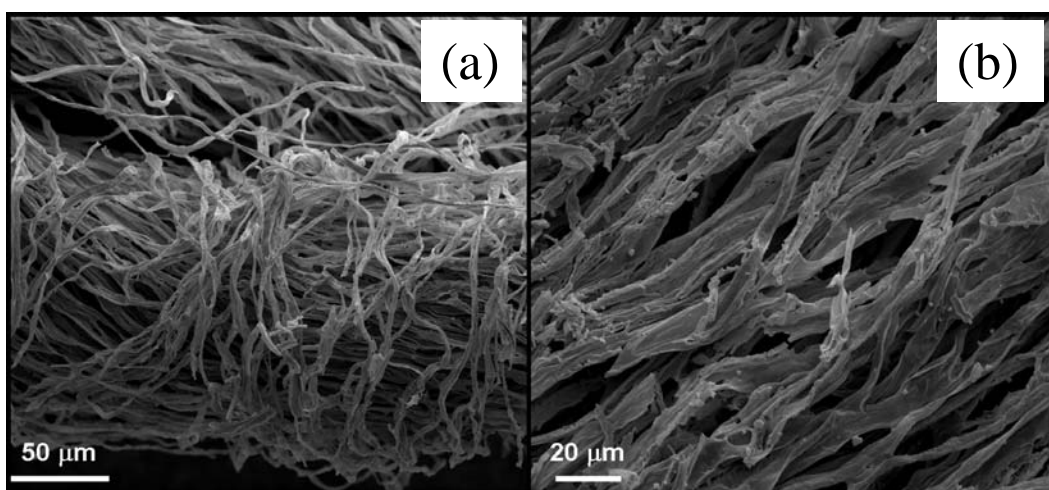
**Figura 37.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras sintetizadas pelo método da réplica, obtidas a partir de fibras de algodão, calcinadas a 1000 °C. Imagem com aumento de (a) 100x (b) 500x e (c) 1000x.

A Fig. 38 ilustra a morfologia das amostras sintetizadas pelo método da réplica, as quais foram obtidas por microscopia óptica. Pode-se observar que a morfologia original do template foi mantida.



**Figura 38.** Imagens obtidas por microscopia óptica (MO) das fibras sintetizadas pelo método da réplica, obtidas a partir de um tecido orgânico.

Através da Fig. 39 é possível observar o perfil morfológico da amostra de tecido sintetizada pelo método da réplica e calcinada a 1000 °C. Nas imagens verifica-se a ordenação das fibras cerâmicas conforme template utilizado. Longas fibras cerâmicas porosas podem ser obtidas pelo método empregado neste trabalho. Su e colaboradores [101] utilizaram algodão e tecidos orgânicos para sintetizar fibras cerâmicas por infiltração de acetato de zinco e posterior sinterização. Os autores observaram nas amostras sintetizadas, que a morfologia da matriz orgânica utilizada se manteve.



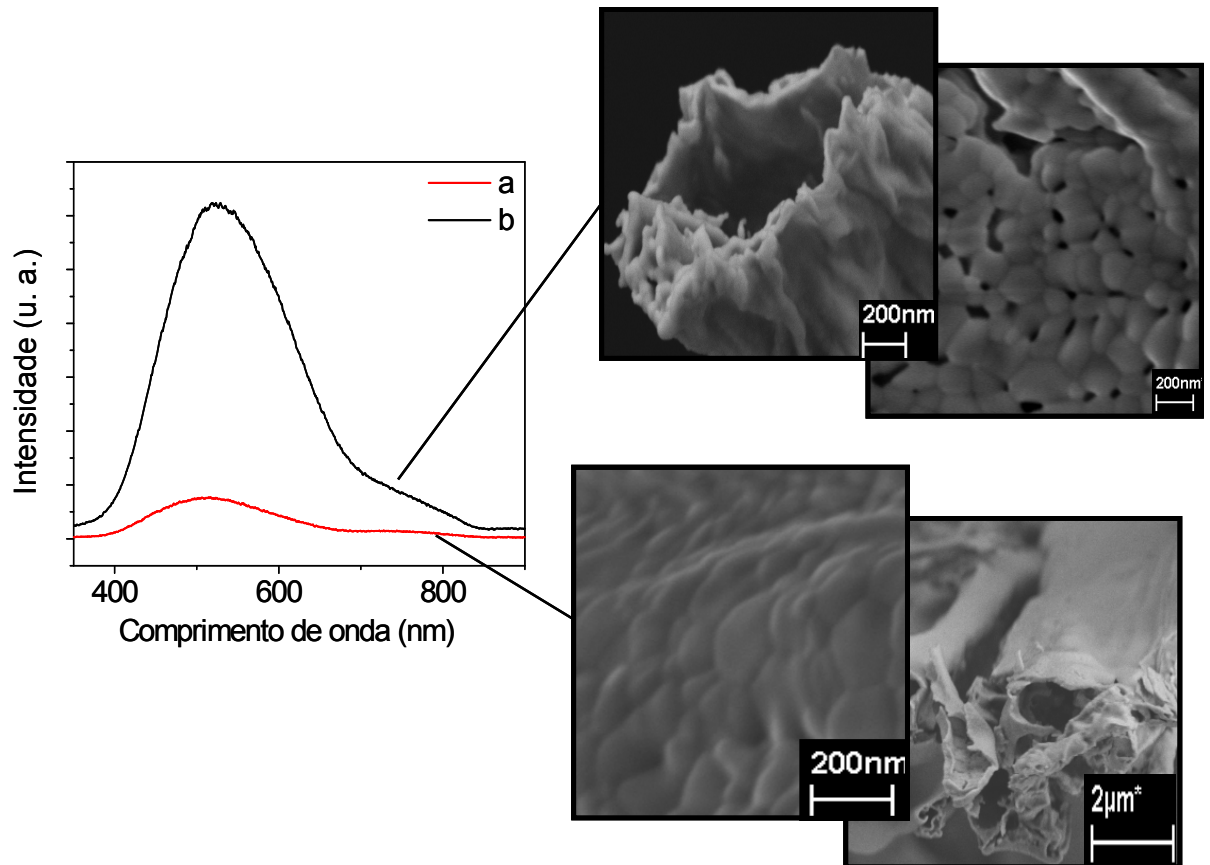
**Figura 39.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras sintetizadas pelo método da réplica, obtidas a partir de tecido orgânico, calcinadas a 1000 °C. Imagem com aumento de (a) 100x e (b) 500x.



Assim, pode-se verificar que o uso de diferentes templates orgânicos gera características morfológicas variadas, podendo assim, serem utilizados em inúmeras aplicações. Como por exemplo, em processos catalíticos, placas isolantes entre outros.

### **7.2.5. Espectroscopia de Fotoluminescência**

Na Fig. 40 pode-se observar um perfil de emissão de fotoluminescência das amostras calcinadas a 1000 °C obtidas por diferentes matrizes orgânicas. A influência do template na emissão de FL é nítida visto que a intensidade de emissão é muito mais acentuada na amostra (b) comparada a amostra de algodão (a). Existem trabalhos experimentais que demonstram que não podem ser observadas emissões FL em materiais com alto grau de cristalização [80], porém neste caso, a presença de estruturas ocas no perfil morfológico de uma das amostras pode ser responsável pela significativa emissão de fotoluminescência. Adicionalmente existe uma significativa diferença entre as áreas superficial das amostras provavelmente relacionada ao grau de sinterização e bloqueio dos poros das membranas em fusão do template replicado. Autores relatam o efeito dos poros nas propriedades ópticas dos materiais. Kitta e colaboradores sintetizaram filmes finos pelo método sol-gel e observaram que a emissão de fotoluminescência foi dependente da densidade de poros do material [102].



**Figura 40.** Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente e imagens de MEV, ilustrando o efeito do tipo de biotemplate utilizado para a síntese do material. (a) fibras de algodão (b) amostra de tecido.

## 8. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado um método para obtenção de superfícies modificadas a base de alumina e recobertas com uma camada nanométrica de óxido de zircônia, cuja disposição espacial e constituição química foram confirmadas pelos resultados de caracterização. Foi apresentada, também, a síntese de fibras cerâmicas utilizando-se como matriz orgânica materiais de baixo custo e de fácil aquisição.

A partir da microscopia eletrônica de transmissão das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode-se concluir que ocorreu a formação de uma camada amorfa e na escala nanométrica de  $\text{ZrO}_2$  na superfície das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Observou-se, também, a distância interplanar característica da  $\gamma$ -alumina, mostrando que a região cristalina é referida ao material de suporte.

A técnica da réplica mostrou-se uma alternativa promissora para a síntese de cerâmicas porosas, obtendo-se materiais com características morfológicas idênticas aos *templates* utilizados.

Na caracterização das cerâmicas porosas por DRX, verificou-se que o uso de diferentes *templates* não afetou a evolução das fases cristalinas no material. A estabilização do  $\text{ZrO}_2$  na fase cúbica ocorreu devido a adição do óxido de ítrio, podendo assim, otimizar as propriedades estruturais destes materiais.

Nas micrografias dos materiais cerâmicos porosos obtidos pelo método da réplica observou-se que o perfil morfológico das fibras foi mantido após a sinterização do material orgânico. Assim, a aplicação destas cerâmicas pode ser focada conforme o *template* utilizado.

A presença de poros nas estruturas cerâmicas favoreceu o efeito de fotoluminescência. Isto foi observado pela comparação dos resultados de microscopia de varredura com os de fotoluminescência.

## 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a resistência mecânica das nanopartículas recobertas com  $ZrO_2$  e das membranas cerâmicas em função da temperatura de calcinação;

Realizar testes catalíticos nas fibras cerâmicas obtidas pelo método da réplica, bem como estudo dos parâmetros elétricos deste material.

Testar a aplicabilidade das fibras cerâmicas como compósitos ou como carga em uma matriz polimérica, bem como em processos industriais, como pigmentos para cerâmica e tintas.

Avaliar as propriedades dos compósitos como proteção térmica a altas temperaturas.

Avaliação da viabilidade comercial dos materiais desenvolvidos.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Watson, J.; Ihokura, K., *Gas-sensing Materials*. 14, 24, **1999**.
- [2] Marciel, A. P.; Longo, E.; Leite, E.R., *Química Nova*. 26, 6, 855, **2003**.
- [3] Leite, E. R.; Carreño, N. L. V.; Santos, L. P. S.; Rangel, J. H.; Soledade, L. E. B.; Longo, E.; Campos, C. E. M.; Lanciotti, F. Jr.; Pizani, P. S.; Varela, J. A., *Applied Physics*. 73, 567, **2001**.
- [4] Pechini, M., *US Pat.* 3.330.697, **1967**.
- [5] Studart, A.R., et al., *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 6 1771-1789, **2006**.
- [6] Blesic, M. D.; Saponjic, Z. V.; Nedeljkovic, J. M.; Uskokovic, D. P., *Materials Letters*. 54, 298, **2002**.
- [7] Barg S., et al., *Journal of the European Ceramic Society* 29, 2439–2446, **2009**.
- [8] Wang, Z.Y., Chen, J.X., Zhang, F., et al., *Rare metal materials and engineering*, 37, 330, **2008**.
- [9] Sepulveda, P., *American Ceramic Society Bulletin*, 76, 10, 61-65, **1997**.
- [10] disponível em: [http://www.abceram.org.br/asp/abc\\_51.asp](http://www.abceram.org.br/asp/abc_51.asp). acessado em junho de 2010.
- [11] Brown, T. L. ; LeMayer, H. E. ; Bursten, Jr., B. E. ; Burgge, J. A. , *Química, a ciência central*. Tradução da 9ª edição americana, Printice Hall, p. 431, **2005**.
- [12] Lee, J. D., *Química Inorgânica não tão concisa*, 5 edição. Editora edgard Blücher LTDA, SP-São paulo, p. 131-135, **1999**.
- [13] Kuranaga, C., Ribeiro, F.S.A., Filgueira, M., *Cerâmica*, 52, 163-167, **2005**.
- [14] Garvie, R. C.; Hannink, R. H. J.; Pascoes, R. T., *Nature*, 258, 1, 703, **1975**.
- [15] Piticescu, R. R.; Monty, C.; Taloi, D.; Motoc, A.; Axinte, S, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2057-2060, **2001**.
- [16] Kumagai, M.; Messing, G. L., *Journal American Ceramic Society*, 68, 500-505, **1985**.
- [17] Areán, C. O. et al., *Materials Letters*, 39, 22-27, **1999**.
- [18] Levin, I.; Brandon, D., *Journal American Ceramic Society*, 81, 8, 1995-2012, **1998**.
- [19] Gutiérrez, G.; Taga, A.; Johansson, B. *Physics. Review. B*, 65, 012101, 1- 4, **2001**.
- [20] William D. Callister, Jr. “Ciência e engenharia de Materiais: Uma Introdução”. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; 5ª edição, Rio de Janeiro, **2002**.
- [21] Verwey, E. J. W. Z. *Kristallogr. V.*, 91, 317, **1935**.
- [22] Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*. 3<sup>rd</sup> ed. Oxford: Clarendon Press,

**1962.**

- [23] Choi, S. M.; Awaji, H., *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 2, **2005**.
- [24] Garvie, R. C.; *Journal of Physical Chemistry*, 82, 2, 218, **1978**.
- [25] Kawahashi, N. and Matijevic, E., *Journal Colloid Interface Science*, 143, 1, 103, **1991**.
- [26] Bamnolker, H.; Nitzan, B.; cura, S.; Margel, S., *Journal Materials Science Letters*, 16, 16, 1412, **1997**.
- [27] Zhang, J. X.; Gao, L. Q., *Cerâmica Internacional*, 27, 143, **2001**.
- [28] Plaza, R. C.; Quirantes, A.; Delgado, A. V., *Journal Colloid interface Science*, 252, 102, **2002**.
- [29] Lu, J.; Gao, L.; Guo, J.; Nihara, K., *Material Reseach Bulletin*, 35, 2387, **2000**.
- [30] Hatano, T.; Yamaguchi, T.; Sakamoto, W.; Yogo, T.; Kikuta, K.; Yoshida, H., *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 507, **2004**.
- [31] Grabis, J.; *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 179, **2004**.
- [32] Deng, J.; He, C.; Peng, Y.; Wang, J.; Long, X.; Li, P., *Synth. Met.* 139, 295, **2003**.
- [33] Yin, J.; Qian, X.; Yin, J.; Shi, M.; Zhang, J.; Zhou, G., *Inorganic Chemistry Communication*, 6, 942, **2003**.
- [34] Ram, S.; Mondal, A.; *App. Surf. Sci.*, 221, 237, **2004**.
- [35] Vollath, D.; Szabó, D. V.; Haubelt, J., *Journal of the European Ceramic Society*, 17, 1317, **1997**.
- [36] Keiderling, U.; Wiedenmann, A.; Srdic, V.; Winterer, M; Hahn, H., *J. Appl. Cryst.*, 33, 483, **2000**.
- [37] Nair, A. S.; Tom, R. T.; Suryanayanan, V.; Pradeep, T., *J. Mater. Chem.*, 13, 297, **2003**.
- [38] Geuzens, E.; et al., *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 3133, **2006**.
- [39] Caruso, F.; Caruso, R. A.; Mohwald H., *Science*, 282, 5391, 1111, **1998**.
- [40] Tang, Y.; Ling, Z.; Lu, Y.; Li, A., *Materials Letter*, 56, 446, **2002**.
- [41] Johnson, S. A.; Ollivier P. J.; Mallouk T. E., *Science*, 283, 963, **1999**.
- [42] Mann, S, Hannington J. P.; Williams R. J. P., *Nature*, 324, 565, **1986**.
- [43] Clegg, W. J.; Kendall K; McN Alford N; Button T. W.; Birchall J. D., *Nature*, 347, 455, **1990**.
- [44] Tongxiang, F.; Binghe S., *et al.*, *Scripta Materialia*, 893–897, **2005**.
- [45] Ben-Nissan, B., *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 7, 4-5, 283-288, **2003**.
- [47] Zanetti, S. M., el al., *Ferroelectrics*, 271, 1849-1854, **2002**.

- [48] Bouquet, V., et al., Journal European Ceramic Society, 21, 1521-1524, **2001**.
- [49] Quinelato, A. L., et al., Journal Materials. Science, 36, 3825-3830, **2001**.
- [50] Zanetti, S., Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, **1997**.
- [51] MacLachlan, M. J.; Ginzburg, M.; Coombs, N. Science, 287, 1460, **2000**.
- [52] Santilli, C. V.; Pulcineeli, S. H., Cerâmica, 39, 259, **1993**.
- [53] Tai, L. W., Lessing, P. A., Bull. Chem. Soc. Japan 72, 1427, **1999**.
- [54] Gharagozlou, M., Journal of Alloys and Compounds 486, 660–665, **2009**.
- [55] Maddocks, A. R.; Harris, A. T., Materials Letters, 63, 9-10, 748-750, **2009**.
- [56] Qian, J. M., et al., Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 19, 11, 3373-3383, **2008**.
- [57] William D. Callister, Jr. “Ciência e engenharia de Materiais: Uma Introdução”. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; 5ª edição, Rio de Janeiro, **2002**.
- [58] Rietveld, H. M.; Acta Crystallogr, S 21, A228 - &, **1996**.
- [59] Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B., Journal Applied Crystallogr., 20, 79-83, **1987**.
- [60] Brown, I. D.; McMahon, B., Acta Crystallogr. Sect. B-Structure Science, 58, 317-324, **2002**.
- [61] Atkins, P.; Paula, J.. Físico-química, oitava edição, volume 2, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, **2008**.
- [62] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; Adsorption, surface Area and Porosity, Academic Press, London, 41, **1982**.
- [63] Ciesla, U., F. Schuth, Microporous and Mesoporous Materials, 27, 2-3, 131-149, **1999**.
- [64] Webb, P. A.; Orr, C., Micromeritics Instruments Corp., Norcross, 24, **1997**.
- [65] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Journal of the American Chemical Society, 60, 309, **1938**.
- [66] Mannheimer, W. A., Microscopia dos materiais: Uma Introdução, E-papers Serviços Editoriais, rio de Janeiro, v.1, **2002**.
- [67] Goldstein, J.; Newbury, D.; et al., Scanning Eletron Microscopy and X- Ray Microanalysis. 3.ed., Nova Iorque, 28, **2003**.
- [68] Willians, D. B.; Carter, c. B.; Transmission Eletron microscopy, A Textbook for Materials Science. Plenum, New York, **1996**.
- [69] Skoog, D.A.; Holler, F.J., Crouch, S.R. "Principles of instrumental analysis". Belmont, CA, Thomson, **2007**.
- [70] Sen, A., Pramanik, P. Journal of the European Ceramic Society 21(6): 745-750,

**2001.**

[71] Orhan, E.; Varela, J.A.; Zenatti, A.; Gurgel, M.F.C.; Pontes, F.M.; Leite, E.R.; Longo, E.; Pizani, P.S.; Beltran, A., Andres, *Journal Physical Review B* 71, 8, 7, **2005**.

[72] Qiu, Y.; Jiang, Y.J.; Tong, G.P., Zhang, J.F., *Physics Letters A* 372, 16, 2920-2924, **2008**.

[73] Kittel, C. "Introduction to Solid State Physics". New York, John Wiley & Sons, Inc, **1976**.

[74] Wright, H.K., Edwards, G.V., New York, Nova Science Publications, Inc., **2008**.

[75] Lima, R.C.; Espinosa, J.W.M.; Gurgel, M.F.C.; Paris, E.C.; Leite, E.R.; Joya, M.R.; Pizani, P.S.; Varela, J.A., Longo, E., *Journal of Applied Physics*, 100, **2006**.

[77] Leite, E.R.; Pontes, F.M.; Paris, E.C.; Paskocimas, C.A.; Lee, E.J.H.; Longo, E.; Pizani, P.S.; Varela, J.A., Mastelaro, V., *Advanced Materials for Optics and Electronics* 10, 6, 235-240, **2000**.

[78] Pizani, P. S.; Leite, E. R.; Pontes, F. M.; Paris, E. C.; Rangel, J. H.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Delega, P., Varela, J. A. *Applied Physics Letters* 77, 6, 824-826, **2000**.

[79] Leite, E. R.; Santos, L. P. S.; Carreno, N. L. V.; Longo, E.; Paskocimas, C. A.; Varela, J. A.; Lanciotti, F.; Campos, C. E. M., Pizani, P. S. *Applied Physics Letters* 78,15, 2148-2150, **2001**.

[80] Orhan, E.; Pontes, F. M.; Santos, M. A.; Leite, E.R.; Beltran, A.; Andres, J.; Boschi, T.M.; Pizani, P. S.; Varela, J.A.; Taft, C.A., Longo, E. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 26, 9221-9227, **2004**.

[81] Liu, L.F.; Ning, T.Y.; Ren, Y.; Sun, Z.H.; Wang, F.F.; Zhou, W.Y.; Xie, S.S.; Song, L.; Luo, S.D.; Liu, D.; Shen, J.; Ma, W., Zhou, Y. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* 149, 1, 41-46, **2008**.

[82] Anicete-Santos, M.; Silva, M.S.; Orhan, E.; Goes, M.S.; Zaghete, M.A.; Paiva-Santos, C.O.; Pizani, P.S.; Cilense, M.; Varela, J.A., Longo, E. *Journal of Luminescence* 127, 2, 689-695, **2007**.

[83] Farges, F.; Brown, G.E., Rehr, J.J., *Physical Review B* 56, 4, 1809-1819, **1997**.

[84] Sharma, P. K.; Varadan, V. V.; Varadan, V. K., *Journal European Ceramic Society*, 62, 215, **1979**.

[85] Li, J. G.; Sun, X. *Acta Materils*, 48. 4, 3103-3112, **2000**.

[86] Cava S.; Tebcherani S. M.; Souza I. A.; Pianaro S. A.; Paskocimas C. A.; Longo E.; Varela J. A.; *Materials Chemistry and Physics* 103, 394, **2007**.

[87] Razpotnik T and Macek J., *Journal of the European Ceramic Society* 27, 1405–1410, **2007**.

[88] Déb, A. K.; Chatterjee, P; Sem Gupta, S. P., *Materials Science Engenharia A*,



459, 124-131, **2007**.

[89] Hall, S. R.; Allen, F. H.; Brown, I. D., *Acta Crystallogr. Sect. A*, 47, 655-685, **1991**.

[90] K. A. Singh; L. C. Parthak; S. K. Roy, *Cerâmica internacional* 33, 1463-1468, **2007**.

[91] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, A. W.; Moscou, L.; Pierotti, A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., *Pure & Appl. Chem.*, 57, 4, 603—619, **1985**.

[92] Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. *Cerâmica*. 259, 39, 11-13, **1993**.

[93] Sambrano, J.R.; Orhan, E.; Gurgel, M.F.C.; Campos, A.B.; Goés, M.S.; Paiva-Santos, C.O.; Varela, J.A., Longo, E., *Chemical Physics Letters* 402, 491–496, **2005**.

[94] Samantaray, C.B.; Nanda Goswami, M.L.; Bhattacharya, D.; Ray, S.K.; Acharya, H.N., *Materials Letters*, 58, 2299–2301, **2004**.

[95] Gonçalves, R. F.; Godinho, M. J.; Leite, E. R.; Maciel, A. P.; Longo, E.; Varela, J. A., *Journal Materials Science*, 42, 2222–2225, **2007**.

[96] Marciel, A. P.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. A., *Cerâmica*, 51, 52, **2005**.

[97] Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z., *Journal of the American oil Chemists Society*, 86, 167-172, **2009**.

[98] Varma, H. K.; Babu, S. S. *Cerâmica International*. 109, 31, **2005**.

[99] El Shafei, G. M. S.; Philip, C. A.; Moussa, N. A. *Journal of Colloid and Interface Science*. 411, 277, **2004**.

[100] Fan, T.; Sun, B.; Gu, J.; Zhang, D; W.M. Lau, *Scripta Materialia*, 53, 893–897, **2005**.

[101] Su, B.; Dong, K. N.; Um, H.; Lei, Z.; Tong, Y; Bai, J, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 4088–4092, **2009**.

[102] Kitta, S.; Fujihara, S.; Kimura, T., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 32, 263–266, **2004**.

# 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](#)