



SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS CERÂMICOS A BASE DE ZrO_2 , DOPADOS COM Nb

José Elias Lopes Machado¹, Marcelo Moizinho Oliveira², José Hilton Gomes Rangel³, José Arana Varela⁴, Elson Longo⁵

¹M.Sc. em Engenharia de Materiais - IFMA/São Luís-MA. e-mail: eli_mlop@hotmail.com

²Professor Associado II, D.Sc. Departamento de Química - IFMA/São Luís-MA. e-mail: marcelo@ifma.edu.br

³Professor Associado II, D.Sc. Departamento de Química - IFMA/São Luís-MA. e-mail: hiltonrangel@ifma.edu.br

⁴Professor Titular, D.Sc. Instituto de Química - UNESP/Araraquara-SP. e-mail: elson@iq.unesp.br

⁵Professor Titular, D.Sc. Instituto de Química - UNESP/Araraquara-SP. e-mail: varela@iq.unesp.br

Resumo: A zircônia tem mostrado grande destaque entre as cerâmicas avançadas, atraindo muito interesse de pesquisadores em seus vários campos de atuação. A zircônia pura é polimórfica e apresenta três estruturas cristalinas: a fase monoclinica, termodinamicamente estável a 1173 °C, a fase tetragonal, estável no intervalo de 1173 a 2370 °C, e a fase cúbica, com sua estabilidade garantida a temperaturas superiores a 2370 °C.

Neste estudo pós de ZrO_2 , dopadas com nióbio, foram obtidas pelo método Pechini e caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Espectroscopia Raman e Isoterma de Absorção/Desorção pelo método BET. O resultado de DRX dos pós de ZrO_2 obtidos revelam a presença das fases cúbica e tetragonal da zircônia e da fase ortorrômbica do zirconato de nióbio demonstrando também menor cristalinidade com o aumento do percentual de dopante para calcinação em forno convencional. A análise de microscopia eletrônica de varredura demonstrou a influência da temperatura na morfologia dos pós.

Palavras-chave: ZrO_2 , micro-ondas, $Nb_2Zr_6O_{17}$

INTRODUÇÃO

A zircônia tem mostrado grande destaque entre as cerâmicas avançadas, atraindo muito interesse de pesquisadores em seus vários campos de atuação. As aplicações mais promissoras são como partes de motores de combustão, palhetas de turbinas, ferramentas de corte, implantes ortopédicos e como eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio, células de combustível, bombas de oxigênio (NONO et al., 2000).

Outro fator muito importante no estudo do ZrO_2 é a sua seletividade catalítica, seja como fase ativa, seja como suporte catalítico. Com Base nessas informações, cresce o interesse no emprego desse material em relação a outros materiais clássicos, tais como alumina, sílica e titânia (GOPALAN et al. 1995). As atividades catalíticas podem ser atribuídas à própria zircônia ou na adsorção superficial de metais nesse óxido. Portanto, a zircônia na forma porosa pode ser uma alternativa bem sucedida como material a ser usado em suporte catalítico devido à alta atividade para conversão de combustíveis (ARATA et al., 1990).

A zircônia pura é polimórfica, Figura 1, e apresenta três estruturas cristalinas: a fase monoclinica, termodinamicamente estável a 1173 °C, a fase tetragonal, estável no intervalo de 1173 a 2370 °C, e a fase cúbica, com sua estabilidade garantida a temperaturas superiores a 2370 °C. A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita, onde os átomos de zircônio ocupam a posição na rede cúbica de face centrada (0,0,0) e o oxigênio a posição (1/4,1/4,1/4). As estruturas, tetragonal e monoclinica, são consideradas distorções da estrutura anterior (STEVENS, 1986).

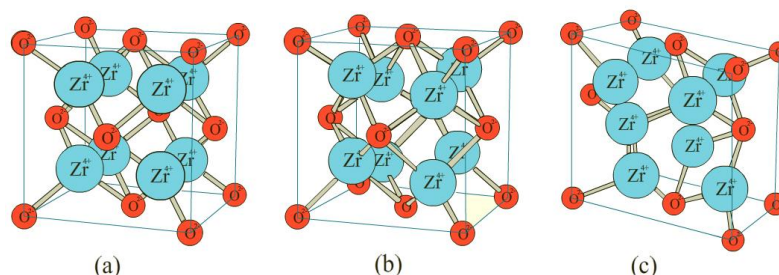


Figura 1: Representação dos polimorfos da zircônia: (a) cúbica (b) tetragonal e (c) monoclínica.

O processo sol-gel é um método que vem sendo utilizado com muita frequência, nos últimos 10 anos, na preparação de novos materiais por apresentar inúmeras vantagens sobre os métodos convencionais. O método de sol-gel proporciona misturas homogêneas de cátions em escala atômica, pós cerâmicos com elevada área superficial, filmes e fibras géis que são de grande importância tecnológica (PONTES et al., 2000).

A principal vantagem do método sol-gel, sobre os processos ou métodos convencionais, é a obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de pureza que podem ser calcinados a temperaturas relativamente baixas, permitindo a síntese de óxidos com propriedades bem definidas e controladas.

A patente original do método Pechini (1967) descreve a formação de uma resina polimérica, obtida mediante a poliesterificação entre o complexo metal-quelato usando ácidos alfa-hidrocarboxílicos (ácido cítrico) e um polihidroxiálcool tal como etilenoglicol.

MATERIAL E MÉTODOS

Na Tabela 1 observamos os reagentes utilizados no preparo dos citratos e nos precursores poliméricos.

Tabela 1: Matérias primas utilizadas na preparação dos precursores poliméricos de Zr.

REAGENTE	FÓRMULA	FORNECEDOR	PUREZA (%)
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	SYNTH	99,5
Butóxido de zircônio IV	$Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$	ALDRICH	80
Complexo amoniacal de nióbio	$NH_4H_2NbO(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$	CBMM	99,5
Etilenoglicol	$HOCH_2CH_2OH$	J.T. BAKER	99,9

O citrato de zircônio foi preparado, de acordo com a Figura 2, pesando uma quantidade específica de ácido cítrico em um béquer de 300 mL e dissolvendo-o em água destilada até a completa solubilização do mesmo. Em seguida foi adicionado à solução o butóxido de zircônio IV dissolvido em álcool Isopropílico e a mistura foi submetida a uma temperatura em torno de $70^\circ C$, sob agitação magnética, favorecendo assim, a reação de complexação do metal com o ácido cítrico, formando o citrato de zircônio. A razão estequiométrica ácido cítrico:metal de 3:1 foi adotada e a análise gravimétrica foi utilizada para determinar a concentração de íons de zircônio na solução.

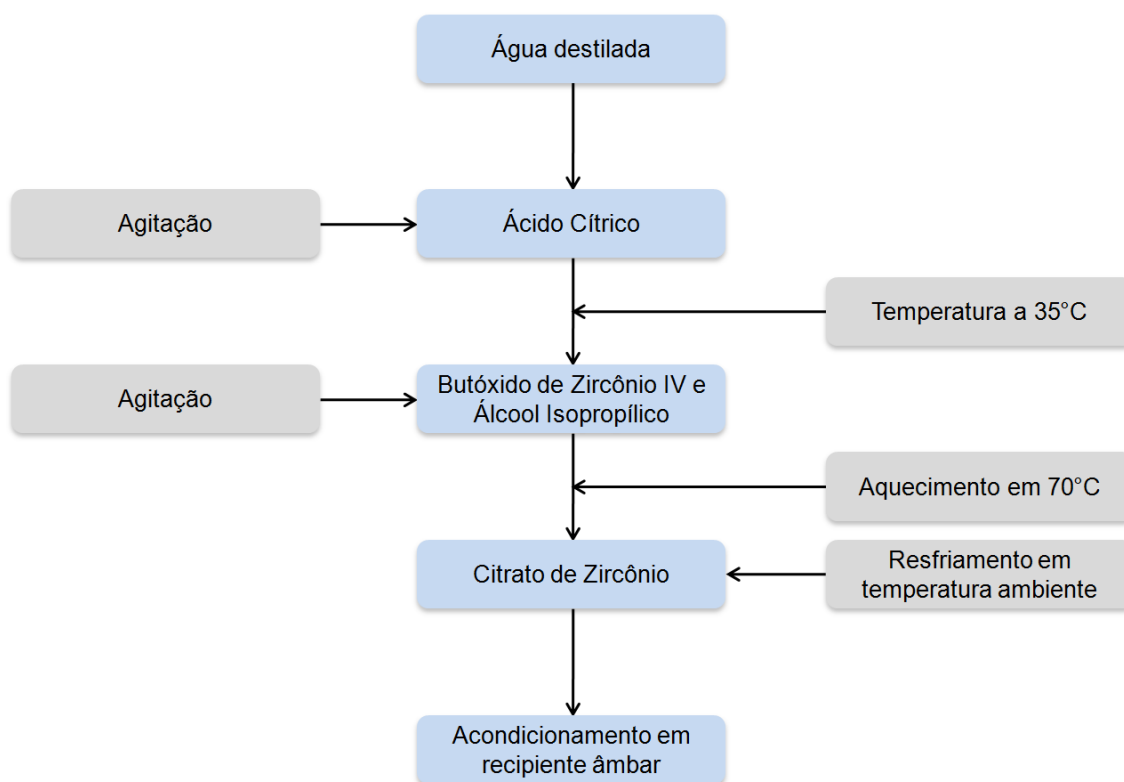


Figura 2: Fluxograma de preparação do citrato de zircônio.

O citrato de nióbio foi obtido pela dissolução do complexo amoniacal de nióbio em água e precipitação do nióbio como $\text{Nb}(\text{OH})_5$ pela adição de hidróxido de amônia. O $\text{Nb}(\text{OH})_5$ foi filtrado e lavado abundantemente com água para eliminação do excesso de amônia. Em seguida foi adicionada uma solução de ácido cítrico 99,5% de pureza numa relação 3:1, entre ácido cítrico e nióbio, permanecendo sob agitação até dissolução completa do precipitado. Dessa forma, obteve-se o citrato cuja concentração de Nb foi determinada pela análise gravimétrica.

O citrato de zircônio foi aquecido a aproximadamente 60°C e a adição do citrato de nióbio em uma relação molar de 2,5% foi realizada, em seguida a temperatura foi elevada a cerca de 90° e o etilenoglicol foi adicionado, na proporção ácido cítrico/etileno glicol (AC/EG) de 60/40, formando o precursora mostrado.

As soluções precursoras foram tratadas termicamente a 350°C por 4 horas causando a quebra do polímero e a expansão da resina, então denominada precursor amorfo. O resíduo foi retirado do béquer e triturado em almofariz de porcelana, fracionados em partes iguais e calcinados a diferentes temperaturas.

Os pós foram tratados nas temperaturas de 500 , 600 e 700°C , utilizando taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ por 2 horas, em forno tipo mufla, marca EDG – modelo 3000.

O DRX foi realizada em um equipamento Rigaku, modelo DMax2500PC, com varredura de 5 a 75° e passo angular de $0,03^\circ$, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5406\text{\AA}$).

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na obtenção de informações acerca da morfologia e tamanho dos grãos das amostras analisadas e fornece informações acerca da textura, topografia e de superfície de pós ou de filmes. As morfologias dos pós calcinados foram examinadas por em um microscópio eletrônica de varredura (MEV), modelo TOPCON, SM 300.

A área de superfície, tamanho e diâmetro de poros foi medida usando o Brunauer- Emmett-Teller (BET) adsorção gás – nitrogênio. Utilizou-se nos presentes experimentos o aparelho ASAP

2000 Micromeritics para determinar a superfície específica (teoria BET) e a porosidade (teoria BJH). A porosidade foi calculada utilizando-se as isotermas de adsorção e dessorção. As medidas de adsorção foram realizadas a uma temperatura de 77K e a dessorção foi realizada à temperatura ambiente. Através do método BET foram obtidas as áreas superficiais do ZrO_2 .

Os dados de espectroscopia Raman foram obtidos em um equipamento RFS/100/S Bruker FT-Raman com resolução espectral de 4 cm^{-1} , equipado com laser de Nd:YAG, promovendo uma excitação de luz em 1064 nm. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise dos difratogramas de raios de X dos pós obtidos pela adição de 2,5% de Nb e calcinados em diferentes temperaturas (Figura 3), se observa que a adição dos dopantes inicialmente promovem a formação de fase cúbica (PDF#65-0461) quando calcinados nas temperaturas de 500 e 600°C e a formação das fases tetragonal (PDF#50-1089) e ortorrômbica do $Nb_2Zr_6O_{17}$ (PDF#09-0251) quando calcinados a 700°C, o que pode ser corroborado com os resultados de espectroscopia Raman (Figura 4). A partir destes resultados pode-se afirmar que tanto o dopante quanto a temperatura de calcinação influenciam na formação da fase do material estudado.

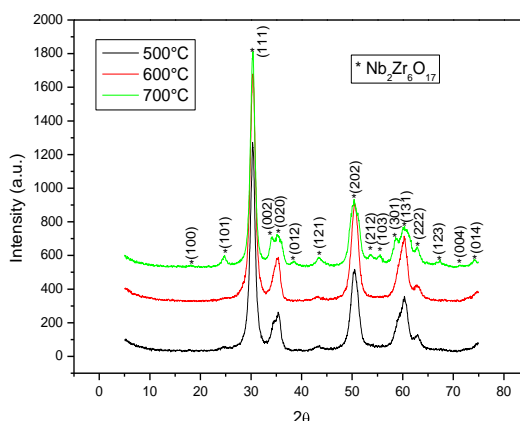


Figura 3: Difratogramas das amostras ZrO_2 resultante da adição de 2,5% de Nb calcinados em diferentes temperaturas.

Os espectros Raman da zircônia dopada com 2,5% de nióbio calcinado em forno convencional nas temperaturas de 500 e 600°C não apresentam modos ativos no Raman caracterizando a zircônia na fase cúbica. Segundo Zyuzin et al. (2003) a adição de dopante leva a progressiva ordenação dos dopantes e vacâncias de oxigênio na rede cristalina baseado nisso a ordenação nos defeitos da rede cristalina é de fato capaz de causar o desaparecimento dos espectros Raman.

O espectro Raman da zircônia dopada com 2,5% de nióbio calcinado na temperatura de 700°C exhibe a formação dos modos ativos caracterizando a existência de duas fases a cúbica e a tetragonal, onde os valores observados apresentam-se muito próximo do encontrado na literatura, (NAUMENKO et al., 2008).

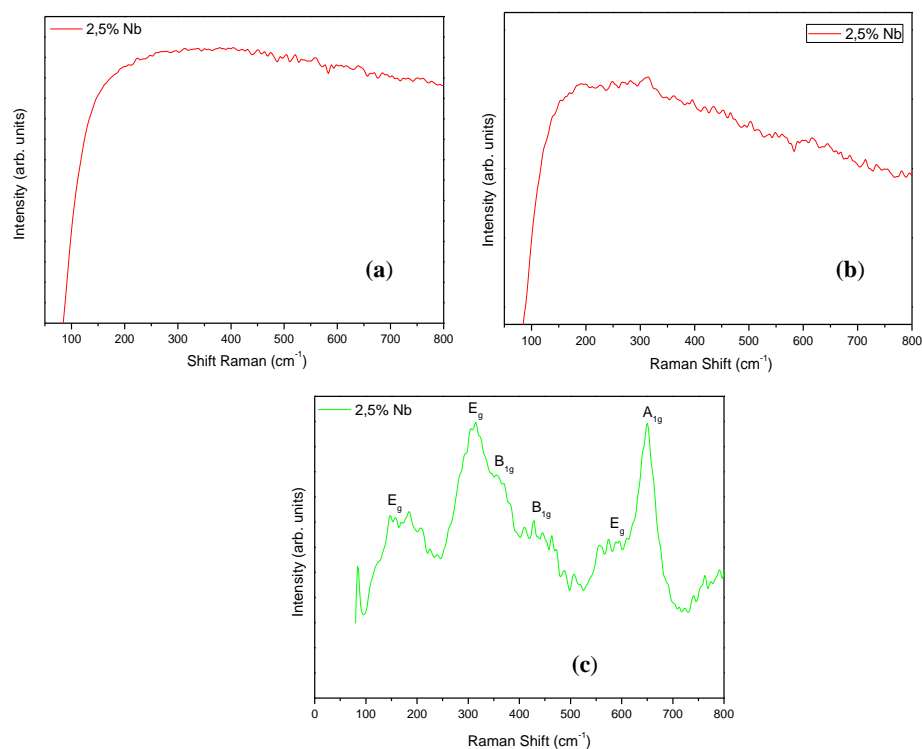


Figura 4: Espectro Raman da zircônia dopada com 2,5% de nióbio calcinado a: (a) 500°C, (b) 600°C e (c) 700°C.

A análise por MEV dos pós calcinados em diferentes temperaturas revelam o crescimento no tamanho médio das partículas com a elevação da temperatura de calcinação (Figura 5).

As partículas apresentam dimensões que variam de 15 μ m a 20 μ m com a elevação da temperatura de calcinação.

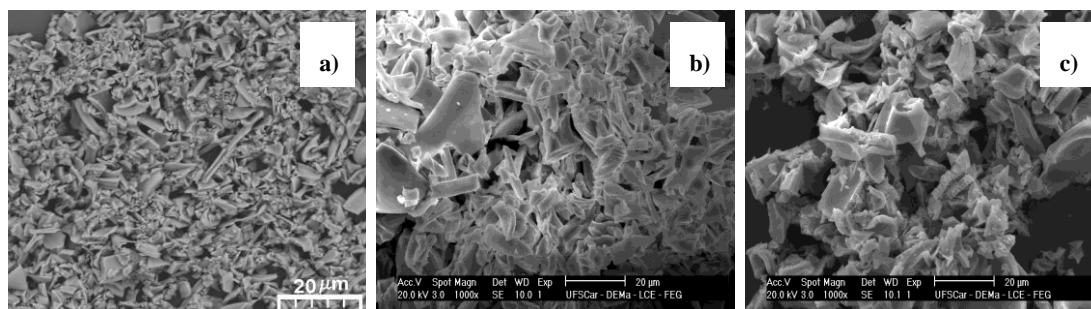


Figura 5: MEV da amostra de ZrO_2 dopado com 2,5% de Nb calcinado a: (a) 500 °C, (b) 600°C e (c) 700°C.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos pós de zircônia dopado com 2,5% de nióbio com variação da temperatura de calcinação em forno convencional, Figura 6, indicam isotermas são do tipo IV e V, a partir de materiais mesoporosos (2-50 nm) nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A forma do laço de histerese de materiais diferentes revela algumas diferenças em sua estrutura de poros, que a 500 e 600°C caracteriza-se uma histerese tipo H4 associado a poros estreitos em fenda. Já a 700°C a histerese do tipo H1 que esta associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme.

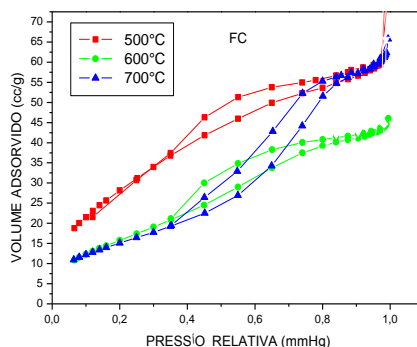


Figura 6: Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio dos pós de zircônia dopado com 2,5% de nióbio calcinado em diferentes temperaturas.

Conforme observado na Figura 7, o volume incremental do poro em função do diâmetro médio de poros dos pós de zircônia dopado com 2,5% de nióbio demonstrando uma mudança do diâmetro médio do poro de 43 Å (500°C), 45 Å (600°C) e 67 Å (700°C), que são característicos de pós mesoporosos, onde pode ser notado que a 500, 600 e 700°C há um aumento do tamanho da partícula associado com o aumento do volume do poro. Pode-se notar também o volume de adsorção a 700°C é cerca de 0,023 cm³/g indicando que ocorreu uma pequena aglomeração de partículas de dimensões nanométricas.

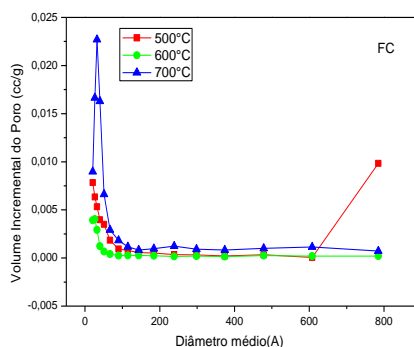


Figura 7: Volume incremental de poros em função do diâmetro médio de poros do pós de zircônia dopado com 2,5% de nióbio calcinado em diferentes temperaturas.

A área de superfície em função da temperatura de calcinação dos pós de zircônia, obtidos pela variação da concentração de nióbio, exibida na Figura 8, revela que ocorre o aumento da área de superfície à medida que se aumenta a concentração de nióbio. O aumento da temperatura de calcinação provoca uma diminuição da área de superfície que pode ser atribuída à sinterização e aumento dos grãos.

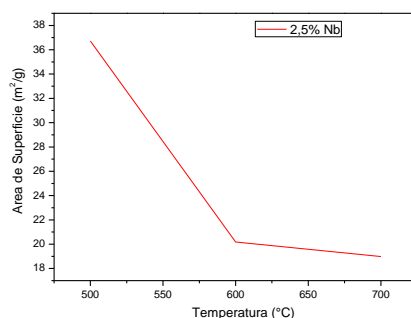


Figura 8. Área de superfície em função da temperatura de calcinação dos pós de zircônia com 2,5% de



nióbio.

CONCLUSÕES

A análise dos difratogramas de raios de X dos pós obtidos pela adição de 2,5% de Nb revelam que a adição dos dopantes inicialmente promovem a formação de fase cúbica do ZrO_2 quando calcinados nas temperaturas de 500 e 600°C e a formação das fases tetragona do ZrO_2 e ortorrômbica do $Nb_2Zr_6O_{17}$ quando a calcinação ocorre a 700°C.

Os espectros Raman corroboram os resultados observados por DRX, pela ausência de modos ativos característicos nas temperaturas de tratamento mais baixas e o surgimento dos modos vibracionais característicos da presença apenas da fase tetragonal do ZrO_2 pouco definidos, o que sugere a coexistência da fase ortorrômbica do $Nb_2Zr_6O_{17}$.

A análise de microscopia eletrônica de varredura demonstrou a influência da temperatura na morfologia dos pós apresentando um aumento do tamanho da partícula, além da presença de trincas atribuídas à elevada razão de aquecimento empregada.

As isotermas de adsorção/dessorção dos pós calcinados forno micro-ondas mostraram a presença de sólidos mesoporosos e diferenças na estrutura de poros caracterizadas pela mudança de dopante e variação de temperatura. A distribuição do diâmetro médio versus volume incremental do poro demonstrou a variação do diâmetro médio do poro comprovando a existência de pós mesoporosos e variação do diâmetro médio pela influência da temperatura. A área superficial sofreu variação onde foi demonstrado o aumento da mesma pela influência da temperatura.

AGRADECIMENTOS

A FAPEMA e a Capes (PROCAD-AM) pelo apoio financeiro, ao LIEC/UNESP-Araraquara por viabilizar a realização das análises e ao CBMM pela doação de reagente.

REFERÊNCIAS

- ARATA, K.; HINO, M. Preparation of super acids by metal oxides and their catalytic action. **Materials Chemistry and Physics**, v.26, p.213-237, 1990.
- GOPALAN, R.; CHANG, C-H.; LIN, Y.S. Thermal stability improvement on pore and phase structure of sol-gel derived zirconia. **Journal of Materials Science**, v.30, p.3075, 1995.
- NAUMENKO, A.P. et al. Vibrational Analysis and Raman Spectra of Tetragonal Zirconia. **Physics and Chemistry of Solid State**. v. 9, p. 121-125, 2008.
- PECHINI, M. P. US Pat. Nº 3.330.697, 1967.
- PONTES, F. et al. Correlation between the surface morphology and structure and the photoluminescence of amorphous $PbTiO_3$ thin films obtained by the chemical route. **Advanced Materials for Optics and Electronics**, v. 10, n. 2, p. 81-89, 2000.
- STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics**. 2 ed. Reino Unido: Magnesium elektron Ltda. p.5-51, 1986.
- ZYUZIN, D. A. CHEREPANOVA, S. V.; MOROZ, E. M.; BURGINA, E. B.; SADYKOV, V. A.; KOSTROVSKII, V. G.; MATYSHAK, V. A. X-ray, Raman and FTIRS studies of the microstructural evolution of zirconia particles caused by the thermal treatment. **Journal of Solid State Chemistry**, v.179, p. 2965–2971, 2006.