UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PRODUÇÃO, DISPERSÃO E CONSOLIDAÇÃO DE ZIRCÔNIA OBTIDA A PARTIR DO TUNGSTATO DE ZIRCÔNIO

MÁRJORE ANTUNES

Caxias do Sul

2016

MÁRJORE ANTUNES

PRODUÇÃO, DISPERSÃO E CONSOLIDAÇÃO DE ZIRCÔNIA OBTIDA A PARTIR DO TUNGSTATO DE ZIRCÔNIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof[a]. Dr[a]. Janete Eunice Zorzi

Coorientador: Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni

Caxias do Sul

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

A636p Antunes, Márjore, 1986-
Produção, dispersão e consolidação de zircônia obtida a partir do tungstato de zircônio / Márjore Antunes. – 2016.
130 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.
Orientação: Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi ; Coorientação: Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni.

1. Zircônio. 2. Óxido de zircônio. 3. Tungstênio. 4. Materiais - Testes. I. Título.

CDU 2. ed.: 549.514.81

Índice para o catálogo sistemático:

1. Zircônio	549.514.81
2. Óxido de zircônio	549.514.81
3. Tungstênio	546.78
4. Materiais - Testes	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Paula Fernanda Fedatto Leal – CRB 10/2291

MÁRJORE ANTUNES

"Produção, dispersão e consolidação de zircônia obtida a partir do tungstato de zircônio ".

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 04 de março de 2016.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni (coorientador)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Douglas Gouvêa
Universidade de São Paulo

Profa. Dra. Tânia Maria Haas Costa
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

- ✓ Agradeço, primeiramente, a Deus e ao plano espiritual pela saúde e por todo o auxílio durante a realização deste trabalho.
- ✓ À minha família, em especial aos meus pais e irmã, por todas as palavras de otimismo e por sempre terem acreditado em mim e no meu potencial; à minha avó Irma, por todas as preces que fez para que eu não desanimasse e conseguisse chegar ao fim de mais essa etapa; e ao meu esposo, pelo grande companheirismo e paciência que sem dúvida foram muito importantes para a realização deste trabalho.
- ✓ Aos professores Cláudio e Janete por terem me acolhido no grupo de Materiais Cerâmicos e pela sua orientação.
- ✓ Aos membros da banca examinadora, em especial ao professor Douglas Gouvêa que colaborou imensamente para a concretização deste trabalho, tanto em relação a aspectos teóricos como também na realização das análises de adsorção de nitrogênio e de picnometria a gás hélio.
- ✓ À professora Giovanna Machado pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão; ao diretor do IMC, professor Robinson Cruz, e aos funcionários Daniel e à Márcia Raquel pela realização das análises térmicas e de fluorescência de raios X, respectivamente; ao Israel do LCMicro por todas as horas de microscopia e EDS.
- ✓ À Sônia e à Roselaine do Laboratório de Química pelo empréstimo de vidrarias e reagentes e à professora Mara Zeni Andrade e à Jocelei por terem proporcionado a minha participação no treinamento do equipamento de determinação de área superficial específica; ao André Seo, da HORIBA, e ao João Fiori, da BRUKER, pelo encaminhamento das amostras para as análises de potencial zeta e microfluorescência de raios X respectivamente.
- ✓ Aos colegas de grupo, em especial à Fernanda, pelo auxílio com as análises de difração de raios X, e à Jaíne, por ter me ajudado a realizar as análises de DRIFTS e potencial zeta. Também agradeço a elas e aos demais colegas e ex-colegas (Bruna, Laís, Matias, Pedro, Giovani) pelos momentos de descontração.
- ✓ À FAPERGS e à CAPES pela bolsa de doutorado.
- ✓ A todos os professores que de alguma maneira contribuíram para a minha formação e a todos aqueles que me ajudaram direta ou indiretamente nessa jornada, em especial ao professor Marcelo Giovanela por sempre ter sido um grande incentivador para a minha formação acadêmica.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS v
LISTA DE FIGURAS viii
LISTA DE TABELAS xiii
LISTA DE QUADROS xiv
RESUMO xv
ABSTRACT xvi
1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVOS 4
2.1 Objetivo geral 4
2.2 Objetivos específicos 4
3 REFERENCIAL TEÓRICO 5
3.1 Nanomateriais 5
3.2 Zircônia – estrutura, propriedades e aplicações 8
3.2.1 Zircônia bulk 8
3.2.2 Zircônia nanocristalina 11
3.2.3 Zircônia hidratada 13
3.3 Síntese de zircônia nanocristalina 15
3.3.1 Tungstato de zircônio como precursor da zircônia 18
3.3.1.1 Comportamento do ZrW_2O_8 e dos íons zircônio e tungstato em meio aquoso 20
3.4 Dispersão de nanopartículas de zircônia 22
3.5 Consolidação de dispersões coloidais de zircônia 24
4 MATERIAIS E MÉTODOS 27
4.1 Reagentes 27
4.2 Síntese de zircônia sem adição de trietanolamina 27
4.3 Síntese de zircônia com adição de trietanolamina 28

4.3.1 Efeito da temperatura 28
4.3.2 Efeito da concentração de TEOA 28
4.3.3 Consolidação das partículas por ultracentrifugação 28
4.3.4 Efeito da massa de ZrW_2O_8 e do tempo de síntese 30
4.4 Caracterização dos materiais produzidos 30
4.4.1 Análise elementar semiquantitativa 31
4.4.2 Microscopia óptica e microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão 33
4.4.3 Difração de raios X 34
4.4.4 Análise térmica simultânea 35
4.4.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier 36
4.4.6 Espectroscopia Raman 36
4.4.7 Área superficial específica, porosidade e densidade 37
4.4.8 Potencial zeta 39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
5.1 Síntese de zircônia sem adição de trietanolamina 40
5.1.1 Análise elementar semiquantitativa 40
5.1.2 Difração de raios X 44
5.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão 48
5.1.4 Espectroscopia Raman 50
5.1.5 Espectroscopia de infravermelho por refletância difusa 52
5.1.6 Análise térmica simultânea acoplada ao espectrômetro de massas quadrupolar 61
5.1.7 Microscopia eletrônica de varredura 77
5.1.8 Área superficial específica, porosidade e densidade 80
5.1.9 Potencial zeta 85
5.2 Síntese de zircônia com adição de trietanolamina 87
5.2.1 Dispersão das partículas 88
5.2.1.1 Efeito da temperatura 88

5.2.1.2 Efeito da concentração de TEOA 88

5.2.2 Consolidação das partículas por ultracentrifugação 89

5.2.3 Caracterização dos sólidos obtidos por ultracentrifugação 91

5.2.3.1 Microscopias óptica e eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva 91

5.2.3.2 Difração de raios X 94

5.2.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão 95

5.2.3.4 Espectroscopia Raman 97

5.2.3.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier 99

5.2.3.6 Análise térmica simultânea 101

5.3 Mecanismo da produção de ZrO_2 a partir do ZrW_2O_8 102

6 CONCLUSÕES 109

7 REFERÊNCIAS 112

APÊNDICE 1 129

APÊNDICE 2 130

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

a_{BET}	área superficial específica obtida pelo método BET ($m^2\ g^{-1}$)
$a_{ext\text{-}meso}$	área superficial específica externa aos meso e macroporos ($m^2\ g^{-1}$)
$a_{ext\text{-}micro}$	área superficial específica externa aos microporos ($m^2\ g^{-1}$)
a_{ref}	área superficial específica do material de referência ($m^2\ g^{-1}$)
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
C	constante de BET (adimensional)
c-ZrO_2	zircônia cúbica
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
d	diâmetro da partícula (nm)
DSC	*differential scanning calorimetry* (calorimetria exploratória diferencial)
DTG	primeira derivada da curva de TG
EDS	*energy dispersive spectroscopy* (espectroscopia de energia dispersiva)
EDXRF	*energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry* (espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva)
FEI	Fundação Educacional Inaciana
ICSD	*Inorganic Crystal Structure Database*
IMC	Instituto de Materiais Cerâmicos
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LCMicro	Laboratório Central de Microscopia "Professor Israel Baumvol"
MWCO	*molecular weight cut-off*
m-ZrO_2	zircônia monoclínica
NIST	*National Institute of Standards and Technology*
P	pressão absoluta (mmHg)
pH_{PIE}	pH no ponto isoelétrico
P_o	pressão de saturação (mmHg)
P/P_o	pressão relativa (adimensional)
PSZ	*partially stabilized zirconia* (zircônia parcialmente estabilizada)
QMS	*quadrupole mass spectrometry* (espectrometria de massas quadrupolar)
r_o	posição radial mínima (m)

r_t	posição radial máxima (m)
s	inclinação da reta obtida quando $\alpha_S = 0$ em um gráfico de V_{ads} em função de α_S
SEM	*scanning electron microscopy* (microscopia eletrônica de varredura)
STA	*simultaneous thermal analysis* (análise térmica simultânea)
STP	*standard temperature and pressure* (temperatura e pressão padrões)
t	tempo (s)
t_{N2}	espessura da monocamada de nitrogênio (nm)
t-ZrO_2	zircônia tetragonal
TEOA	trietanolamina
TEM	*transmission electron microscopy* (microscopia eletrônica de transmissão)
TG	*thermogravimetry* (termogravimetria)
TZP	*tetragonal zirconia polycrystal* (zircônia tetragonal policristalina)
UCS	Universidade de Caxias do Sul
USP	Universidade de São Paulo
V_{ads}	volume de nitrogênio adsorvido pela amostra nas condições normais de temperatura e pressão ($cm^3\ g^{-1}$ STP)
V_m	volume máximo de nitrogênio adsorvido para a formação de uma monocamada ($cm^3\ g^{-1}$ STP)
V_{micro}	volume de microporos ($cm^3\ g^{-1}$)
V_{ref}	volume de nitrogênio adsorvido por um padrão de referência ($cm^3\ g^{-1}$ STP)
$V_{ref\ 0,4}$	volume de nitrogênio adsorvido, a uma pressão relativa de 0,4, por um padrão de referência ($cm^3\ g^{-1}$ STP)
V_{total}	volume total de poros ($cm^3\ g^{-1}$)
XRD	*X-ray diffraction* (difração de raios X)
α_S	$V_{ref}/V_{ref\ 0,4}$ (adimensional)
α_S-plot	gráfico de V_{ads} *versus* α_S
β	largura integral (área/amplitude) (rad)
β_L	largura integral em relação ao perfil Lorentziano (rad)
β_S	largura integral sem contribuição instrumental (rad)
Γ	largura a meia altura (rad)
η	fator de ponderação (fração de perfil Lorentziano) (adimensional)
η_L	viscosidade do líquido ($g\ m^{-1}s^{-1}$)

λ	comprimento de onda da radiação (nm)
ρ	densidade real (g cm^{-3})
ρ_L	densidade do líquido (g m^{-3})
ρ_P	densidade da partícula (g m^{-3})
θ	semi-ângulo de espalhamento (grau)
σ	condutividade elétrica (mS cm^{-1})
ω	velocidade angular (rad s^{-1})
$< D >_V$	diâmetro médio (ponderado por volume) do cristalito (nm)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Taça de Licurgo (Daw, 2012). 5

Figura 2. Cadeia de valor da nanotecnologia (adaptado de ABDI, 2010). 7

Figura 3. Polimorfos da zircônia: *(a)* monoclínico; *(b)* tetragonal; *(c)* cúbico (● oxigênio; ● zircônio) (adaptado de Hannink *et al*., 2000). 9

Figura 4. Diagrama de fases esquemático pressão-temperatura para zircônia *bulk* (partículas > 1 μm). Adaptado de Li *et al*. (1993). 9

Figura 5. Estabilidade de fases de zircônia nanocristalina. Os segmentos de linha mais escura indicam as fases energeticamente estáveis (adaptado de Pitcher *et al*., 2005). 11

Figura 6. Estrutura esquemática da zircônia hidratada: (●) Zr; (○) grupo hidróxi não-ligante; (⊜) ligação óxida; (●) H_2O (Huang *et al*., 2001). 14

Figura 7. Mecanismos de formação de partículas na cristalização hidrotermal da zircônia. Adaptado de Denkewicz Jr. *et al.* (1990, p. 2704). 17

Figura 8. Diagrama de fases do sistema ZrO_2-WO_3 (adaptado de Vural, 2011). 19

Figura 9. Estrutura cristalina do ZrW_2O_8 cúbico com tetraedros de WO_4 em vermelho e octaedros de ZrO_6 em verde. As esferas em vermelho representam os oxigênios (Vural, 2011). 19

Figura 10. Regiões de estabilidade de monômeros e polímeros resultantes da hidrólise pelo íon Zr^{4+} em um meio contendo $NaClO_4$ 1 mol L^{-1}. Adaptado de Mompean *et al*. (2005, p. 118). 21

Figura 11. Equilíbrio químico de espécies de tungstato formadas em meio aquoso quando uma solução contendo íons WO_4^{2-} (0,1 a 1 mol L^{-1}) é acidificada. Adaptado de Vlies (2002, p. 5) e Finlayson (2006, p. 19). 22

Figura 12. Trietanolamina (TEOA) na sua forma ácido-base conjugada (adaptado de Kishore *et al*., 2004). 24

Figura 13. Materiais utilizados para a realização dos ensaios de produção de zircônia a partir do tungstato de zircônio. 27

Figura 14. Etapas para a produção do sólido transparente com a adição de TEOA na síntese da zircônia. 29

Figura 15. Simulação de espectros de EDS para amostras contendo diferentes teores de ZrO_2 e WO_3. 32

Figura 16. Curva de calibração obtida por simulação de Monte Carlo. 33

Figura 17. Espectros de energia dispersiva do *(a)* ZrW_2O_8 e do *(b)* pó obtido na síntese com NaOH 2 mol L^{-1} por 5 h a 80°C. 40

Figura 18. Efeito das condições experimentais na concentração dos elementos tungstênio e sódio obtida por meio das técnicas de EDXRF e EDS respectivamente. 41

Figura 19. Imagens de mapeamento para as amostras sintetizadas por *(a-b)* 5 min e *(c-d)* 5 h com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C. *(1)* micrografia; *(2)* zircônio; *(3)* tungstênio. 42

Figura 20. Imagens de mapeamento obtidas por microfluorescência de raios X das amostras produzidas por *(a)* 5 min e *(b)* 10 h com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C. 43

Figura 21. *(a)* Padrões de XRD das amostras produzidas na síntese com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C, por diferentes tempos, em comparação com o ZrW_2O_8 original; *(b)* evidência da presença de trióxido de tungstênio (✶ = ICSD 1620), zircônia monoclínica (● = ICSD 41572) e tetragonal/cúbica (○ = ICSD 97004 / 89429) no ZrW_2O_8 e na amostra produzida por apenas 5 min. 44

Figura 22. *(a)* Padrão de difração da amostra obtida na síntese com NaOH 2 mol L^{-1} por 5 h a 80°C; *(b)* ajuste da função pseudo-Voigt aos dados experimentais. 45

Figura 23. Influência das condições experimentais no tamanho do cristalito: *(a)* concentração de NaOH; *(b)* tempo; *(c)* temperatura. 46

Figura 24. Tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer para diferentes estudos em que se realizaram sínteses de zircônia, em meio aquoso, com NaOH sem etapa de calcinação a 500°C. 48

Figura 25. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra produzida com NaOH 1 mol L^{-1}, por 1 h a 80°C: *(a)* baixa resolução = as setas indicam a presença de poros; *(b) e (c)* alta resolução. Os *insets* na figura *(c)* representam o padrão de difração de elétrons da imagem e a transformada rápida de Fourier da região demarcada, com ajuste de contraste. 49

Figura 26. Espectros Raman de amostras produzidas em diferentes condições experimentais: *(a)* efeito da concentração de NaOH a 80°C por 5 h; *(b)* efeito do tempo de reação com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C; e *(c)* efeito da temperatura da síntese com NaOH 2 mol L^{-1} por 5 h. Em azul = *t*-ZrO_2; em vermelho = *m*-ZrO_2; em verde = *c*-ZrO_2; em preto = *m*-WO_3. 51

Figura 27. Espectro de infravermelho por refletância difusa da amostra de zircônia produzida com NaOH 1 mol L^{-1} por 5 h a 80°C.....53

Figura 28. Espectros de infravermelho por refletância difusa de amostras de zircônia produzidas com diferentes concentrações de NaOH por 5 h e a 80°C: *(a)* 1 mol L^{-1}; *(b)* 2 mol L^{-1}; *(c)* 3 mol L^{-1}; *(d)* 4 mol L^{-1}; *(e)* 5 mol L^{-1}. 56

Figura 29. Possível mecanismo para a formação de espécies de bicarbonato na zircônia (Morterra e Orio, 1990). 57

Figura 30. Espectros de infravermelho por refletância difusa de amostras de zircônia produzidas em diferentes temperaturas, durante 5 h, com NaOH 2 mol L^{-1}: *(a)* 60°C; *(b)* 70°C; *(c)* 80°C; *(d)* 90°C; *(e)* 100°C. 58

Figura 31. Espectros de infravermelho por refletância difusa de amostras de zircônia produzidas em diferentes tempos a 80°C e com NaOH 1 mol L^{-1}: *(a)* 5 min; *(b)* 10 min; *(c)* 1 h; *(d)* 3 h; *(e)* 5 h; *(f)* 8 h; *(g)* 10 h.....60

Figura 32. Ajuste de função gaussiana aos picos referentes à eliminação de água e de CO_2 na amostra de zircônia produzida com NaOH 1 mol L^{-1}, a 80°C por 1 h. 63

Figura 33. Influência da concentração de NaOH nas curvas de STA [TG (-), DTG (-) e DSC (-)] e de QMS [perda de (-) H_2O e de (-) CO_2] das amostras produzidas por 5 h a 80°C: *(a)* 1 mol L^{-1}; *(b)* 2 mol L^{-1}; *(c)* 5 mol L^{-1}. 64

Figura 34. Espectros Raman das *(a)* amostras produzidas com diferentes concentrações de NaOH por 5 h a 80°C e *(b)* tratadas termicamente a 1000°C em atmosfera de argônio. Azul = *t*-ZrO_2; vermelho = *m*-ZrO_2; verde = *c*-ZrO_2.....65

Figura 35. Influência da temperatura da síntese nas curvas de STA [TG (-), DTG (-) e DSC (-)] e de QMS [perda de (-) H_2O e de (-) CO_2] das amostras produzidas por 5 h com NaOH 2 mol L^{-1}: *(a)* 60°C; *(b)* 80°C; *(c)* 100°C. 68

Figura 36. Espectros Raman das *(a)* amostras produzidas em diferentes temperaturas de síntese com NaOH 2 mol L^{-1} por 5 h e *(b)* tratadas termicamente a 1000°C em atmosfera de argônio. Azul = *t*-ZrO_2; vermelho = *m*-ZrO_2; verde = *c*-ZrO_2. 69

Figura 37. Influência do tempo de síntese nas curvas de STA [TG (-), DTG (-) e DSC (-)] e de QMS [perda de (-) H_2O e de (-) CO_2] das amostras produzidas com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C: *(a)* 5 min; *(b)* 10 min; *(c)* 1 h; *(d)* 3 h; *(e)* 5 h; *(f)* 8 h; *(g)*10 h.....72

Figura 38. Espectros Raman das *(a)* amostras produzidas por diferentes tempos de síntese com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C e *(b)* tratadas termicamente a 1000°C em atmosfera de argônio. Azul = *t*-ZrO_2; vermelho = *m*-ZrO_2; verde = *c*-ZrO_2; preto = *m*-WO_3. 74

Figura 39. Micrografias eletrônicas de varredura do *(a)* ZrW_2O_8 e das amostras sintetizadas por *(b)* 5 min e *(c)* 10 h com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C em diferentes magnificações: *(1)* 1000 vezes; *(2)* 200000 vezes; *(3)* 500000 vezes. 78

Figura 40. Micrografias eletrônicas de varredura evidenciando a presença de rachaduras em algumas partículas. Magnificação de 100000 vezes. Condições experimentais da síntese: *(a)* NaOH 1 mol L^{-1}, 5 min a 80°C; *(b)* NaOH 5 mol L^{-1}, 5 h a 80°C. 79

Figura 41. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K nas amostras de *(a)* ZrW_2O_8 e de zircônia produzida em diferentes tempos, com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C: *(b)* 5 min; *(c)* 5 h; *(d)* 10 h. 81

Figura 42. Distribuição do tamanho de poros no *(a)* ZrW_2O_8 e nas *(b)* amostras produzidas em diferentes tempos (com base nas isotermas de adsorção)..... 81

Figura 43. Curva de potencial zeta em função do pH para amostras de zircônia produzidas em diferentes tempos de reação com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C. 86

Figura 44. Efeito da concentração de TEOA na massa de precipitado obtido ao final de 5 h de síntese a 80°C com NaOH 1 mol L^{-1}. 89

Figura 45. Efeito Tyndall na solução coloidal obtida após 5 h de síntese a 80°C com TEOA 3,75 mol L^{-1} e NaOH 1 mol L^{-1}. 89

Figura 46. Soluções coloidais em diferentes valores de pH: *(a)* após 5 h de síntese: pH > 13; *(b)* após diálise: pH ~ 10; *(c)* após adição de HCl 3 mol L^{-1}: pH = 6..... 90

Figura 47. Micrografia *(a)* óptica, com luz transmitida (aumento de 180 x), e *(b)* eletrônica de varredura de fragmentos do sólido obtido por ultracentrifugação. Condições da síntese: NaOH 2 mol L^{-1}, TEOA 3,75 mol L^{-1}, 10 h a 80°C..... 91

Figura 48. Espectro de EDS do sólido formado na ultracentrifugação da solução coloidal em pH 6. Condições da síntese: NaOH 2 mol L^{-1}, TEOA 3,75 mol L^{-1}, 1 h a 80°C..... 92

Figura 49. Padrão de XRD do sólido obtido por ultracentrifugação. Condições experimentais: NaOH 1 mol L^{-1}, TEOA 3,75 mol L^{-1}, 5 h e 80°C. 95

Figura 50. *(1)* Micrografias eletrônicas de transmissão das soluções coloidais em *(a)* pH = 10 (após diálise e sem filtrar) e em *(b)* pH = 6 (após filtração). *(2)* Imagens em alta resolução; os *insets* representam a transformada rápida de Fourier das regiões demarcadas para o cálculo

das distâncias interplanares. Condições experimentais: 0,2 g de ZrW_2O_8 em 100 mL de NaOH 2 mol L^{-1} e TEOA 3,75 mol L^{-1} por 5 h a 80°C. 96

Figura 51. Espectro Raman do sólido obtido por ultracentrifugação. Condições experimentais: NaOH 2 mol L^{-1}, TEOA 3,75 mol L^{-1}, 10 h e 80°C. 97

Figura 52. Evolução das espécies de WO_x na superfície da zircônia em função da quantidade crescente de tungstênio no material (Barton *et al.*, 1999). Em vermelho, deslocamentos Raman característicos dos tipos de estrutura de WO_x (Ross-Medgaarden e Wachs, 2007). 98

Figura 53. *(a)* Espectros de infravermelho (em pastilha de KBr) do sólido obtido por ultracentrifugação em comparação com uma amostra de zircônia e com o espectro da TEOA líquida fornecido pelo NIST. *(b)* Comparação entre os espectros de infravermelho da etanolamina, dietanolamina e trietanolamina fornecidos pelo NIST. 100

Figura 54. Curvas de TG (−), DTG (−) e DSC (−) do sólido obtido por ultracentrifugação. Condições experimentais: NaOH 2 mol L^{-1}, TEOA 3,75 mol L^{-1}, 10 h e 80°C. Os asteriscos indicam os picos da curva de DTG. 102

Figura 55. Mecanismo simplificado proposto para a síntese da zircônia nanocristalina a partir do ZrW_2O_8. 104

Figura 56. Mecanismo simplificado proposto para a funcionalização da superfície da zircônia nanocristalina com o uso de TEOA. 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Polimorfos da zircônia a partir do banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction File* (JCPDF) (adaptado de Zhang *et al*., 2007).....9

Tabela 2. Espécies químicas formadas pela adsorção de CO_2 em óxidos metálicos de acordo com a literatura. 54

Tabela 3. Efeito da concentração de NaOH na contribuição percentual dos picos ajustados às curvas de espectrometria de massas em função da temperatura.....66

Tabela 4. Efeito da temperatura da síntese na contribuição percentual dos picos ajustados às curvas de espectrometria de massas em função da temperatura.....70

Tabela 5. Efeito do tempo de síntese na contribuição percentual dos picos ajustados às curvas de espectrometria de massas em função da temperatura. 75

Tabela 6. Modificações estruturais exotérmicas ocorridas para as amostras avaliadas. As letras *m*, *t* e *c* representam as fases monoclínica, tetragonal e cúbica da zircônia. 77

Tabela 7. Resultados relacionados à determinação da área superficial específica, porosidade, densidade e tamanho médio do ZrW_2O_8 e de amostras produzidas por diferentes tempos com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C.....82

Tabela 8. Comparação da área superficial específica e volume de poros com outros estudos.82

Tabela 9. Condutividade elétrica (σ) e pH das soluções coloidais e composição dos sólidos consolidados na ultracentrifugação em função das diferentes condições de síntese.....93

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Exemplos de rotas de síntese de nanopartículas em meio líquido.....16

Quadro 2. Principais métodos de conformação de soluções/suspensões coloidais classificados pelo seu mecanismo de consolidação (adaptado de Lewis, 2000, p. 2351). 25

Quadro 3. Técnicas de caracterização realizadas para os diferentes materiais produzidos neste trabalho. 31

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo principal explorar a produção, a dispersão e a consolidação de zircônia (óxido de zircônio – ZrO_2), em sua forma hidratada, obtida a partir do tungstato de zircônio (ZrW_2O_8), em meio alcalino e em condições de temperatura de até 100°C. A produção dos materiais particulados foi realizada sob diferentes condições experimentais (concentração de NaOH, tempo e temperatura) de modo a investigar como as características cristalográficas, morfológicas, químicas e térmicas dos pós produzidos são afetadas e, com base nesses resultados, buscou-se inferir o mecanismo pelo qual o ZrW_2O_8, pó micrométrico e insolúvel em água, originou partículas nanométricas de zircônia em condições brandas de síntese. Neste trabalho também se explorou a dispersão das partículas de zircônia, no momento de sua síntese, com o uso de trietanolamina (TEOA) como surfactante, de modo a obter soluções coloidais estáveis que pudessem ser ultracentrifugadas visando à obtenção de corpos de zircônia transparentes de forma controlada. Verificou-se, de um modo geral, que os materiais particulados produzidos sem a adição de TEOA são compostos por aglomerados de nanopartículas constituídas majoritariamente por Zr e O, com partículas primárias de tamanho próximo a 5 nm e cristalitos inferiores a 3 nm. Os pós apresentaram uma estrutura cristalina semelhante à da ZrO_2 cúbica (ou de uma mistura de fases tetragonal e cúbica dependendo da condição de síntese), que formam aglomerados de elevada área superficial, mesoporosidade e capacidade para adsorção de água e dióxido de carbono em diferentes sítios superficiais. O mecanismo da síntese parece ser constituído, primeiramente, por uma reação química de substituição entre os tetraedros de WO_4 e íons hidroxila, com posterior solubilização de parte da estrutura, pelo excesso de hidroxilas no meio, formando íons zircônio coloidais que polimerizam/condensam para a formação de núcleos cristalinos para posterior crescimento, em um processo facilitado por nucleação heterogênea e supersaturação. Além disso, a presença de tungstênio remanescente em todas as amostras parece ser um fator importante para a estabilização do tamanho e da estrutura cristalina dos materiais produzidos. A utilização de TEOA no processo de síntese permitiu a obtenção de corpos amarelados e transparentes, por ultracentrifugação, semelhantes a géis, que podem ser entendidos como um híbrido contendo material orgânico e WO_x/ZrO_2.

Palavras-chave: tungstato de zircônio, zircônia hidratada nanocristalina, trietanolamina.

ABSTRACT

The aim of the present work is to explore the production, dispersion and consolidation of zirconia (zirconium oxide – ZrO_2), in its hydrous form, obtained from zirconium tungstate (ZrW_2O_8) in alkaline medium using temperatures up to 100°C. The production of particulate materials was carried out under different experimental conditions (NaOH concentration, time and temperature) in order to investigate how the crystallographic, morphological, chemical and thermal characteristics of the powders are affected and, based on these results, it was possible to infer the mechanism by which micrometric ZrW_2O_8 powder, water insoluble, yielded nanosized zirconia particles under mild synthesis conditions. This work also explored the dispersion of zirconia particles using triethanolamine (TEOA) as a surfactant, to obtain stable colloidal solutions which could be ultracentrifuged in order to obtain transparent zirconia bodies. It was found, generally, that the particulate materials produced without the addition of TEOA are composed of agglomerated nanoparticles composed mainly of Zr and O, with primary particle sizes near 5 nm having crystallites of less than 3 nm. The powders had a similar crystalline structure to cubic ZrO_2 (or a mixture of tetragonal and cubic phases depending on the synthesis conditions), which create high surface area agglomerates with mesoporosity and capacity for water and carbon dioxide adsorption onto different surface sites. The mechanism of synthesis seems to be related to a chemical reaction of substitution between WO_4 tetrahedra and hydroxyl ions, with subsequent solubilization of some portions of the structure due to the hydroxyl groups excess in the medium, originating colloidal zirconium ions which polymerize/condense to form crystal nuclei for further growth, in a process facilitated by heterogeneous nucleation and supersaturation. Furthermore, the presence of the remaining tungsten in all samples seems to be an important factor for stabilizing the size and crystalline structure of the materials produced. The use of TEOA in the synthesis process was responsible for the production of yellowish and transparent bodies by ultracentrifugation, similar to gels, which can be understood as a hybrid containing organic material and WO_x/ZrO_2.

Keywords: zirconium tungstate, nanocrystalline hydrous zirconia, triethanolamine.

1 INTRODUÇÃO

A preparação de materiais cerâmicos tem como base o processamento de matérias-primas particuladas (pós). Estas devem ser dispersas e homogeneizadas, consolidadas no formato desejado, secas e densificadas de modo a produzir a microestrutura final desejada para ótimo desempenho conforme o fim a que se destinam (Lewis, 2000; Oliveira *et al*., 2000). Sendo assim, compreender de que forma a matéria-prima é sintetizada e como os parâmetros experimentais usados na sua produção afetam as suas propriedades é de suma importância para o processamento cerâmico, já que modificações cristalográficas, morfológicas e químicas do pó podem interferir na forma como as partículas irão interagir entre si e com o solvente e, consequentemente, no empacotamento e no desenvolvimento microestrutural do produto final.

Pós nanométricos (tamanhos inferiores a 100 nm) são matérias-primas que podem influenciar as propriedades do produto final, em função de apresentarem características distintas em relação ao material volumétrico (*bulk*), como maiores áreas superficiais específicas, diferente reatividade e estabilidade térmica, que afetam o seu processamento (dispersão, sinterização). O óxido de zircônio, também denominado de zircônia (ZrO_2), por exemplo, em sua forma nanocristalina, apresenta como característica marcante a modificação de suas temperaturas de transição de fase, permitindo obter, à temperatura ambiente e sem o uso de dopantes, as estruturas tetragonal e cúbica que são de grande interesse comercial.

Dentro desse contexto, o presente trabalho foi motivado por estudos anteriores realizados pelo grupo de Materiais Cerâmicos que produziu zircônia nanocristalina a partir de um precursor não usual – tungstato de zircônio (ZrW_2O_8) – em meio alcalino e em condições brandas de temperatura e à pressão ambiente (Somavilla, 2013). Com base nas análises de caracterização realizadas pelo grupo, acreditava-se que o produto tratava-se de zircônia hidratada, de fórmula $ZrO_2.2H_2O$, e que sua estrutura cristalina era tetragonal. Além disso, os cristalitos formados apresentavam tamanhos inferiores aos comumente reportados na literatura (da ordem de 1,5 nm). No trabalho supracitado, também verificou-se que a zircônia produzida era capaz de formar aglomerados policristalinos que eram transparentes à luz visível, o que suscitou a possibilidade de se dispersar o material formado para produzir uma suspensão estável que pudesse ser centrifugada de modo a obter corpos de zircônia nanocristalina transparentes de forma controlada.

Anteriomente à realização desta tese, outros pesquisadores do grupo haviam realizado tentativas de produzir dispersões com o uso de trietanolamina (TEOA) na síntese da zircônia hidratada e produziram um compacto transparente por ultracentrifugação (resultados não publicados) em um procedimento que, no entanto, não pode ser reproduzido. Acreditava-se que a TEOA havia sido expulsa do material no momento da consolidação por ultracentrifugação e que, além disso, os compactos poderiam ser sinterizados a baixas temperaturas, tendo em vista que as partículas de elevada área superficial específica se consolidariam facilmente. Também surgiram algumas dúvidas na época como, por exemplo, por que os materiais produzidos com a TEOA tinham mais tungstênio do que as amostras produzidas sem a sua adição?

Acreditava-se que a produção de zircônia consistiria em uma lixiviação seletiva dos tetraedros de WO_4 presentes na estrutura do ZrW_2O_8, que esse processo seria lento, necessitando de pelo menos 5 h para ocorrer, que o tungstênio remanescente estaria atrelado à presença de partículas de ZrW_2O_8 que não haviam reagido e que esse processo estaria sendo dificultado pela TEOA. No entanto, os parâmetros experimentais que haviam sido utilizados para a produção de zircônia com e sem o uso de TEOA haviam sido diferentes (diferentes massas de ZrW_2O_8, diferentes temperaturas) e, portanto, não eram conhecidas as características do produto obtido em diferentes condições.

Em função disso, o presente estudo teve como um de seus objetivos avaliar de que forma a concentração de NaOH, o tempo e a temperatura da síntese afetam as características da zircônia produzida, além de confirmar a sua natureza hidratada, e compreender de que modo o ZrW_2O_8, óxido insolúvel em água e de tamanho micrométrico, é capaz de dar origem a nanopartículas com tamanho de cristalito tão reduzido. Do mesmo modo, buscou-se produzir uma suspensão estável dessas nanopartículas, no momento da síntese e com o uso de TEOA como surfactante, visando à posterior obtenção de corpos de zircônia transparentes consolidados por ultracentrifugação.

Compreender de que forma a síntese dos nanomateriais ocorre e como os parâmetros experimentais afetam as características do material formado é de suma importância para que se possa ter mais controle sobre o sistema. Até o momento não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que tratasse sobre a produção de zircônia a partir do ZrW_2O_8 sob essa perspectiva. Da mesma forma, a obtenção de corpos de zircônia consolidados por ultracentrifugação é geralmente realizada partindo-se de um pó comercial. Nesta tese, no entanto, será apresentada uma forma de produzir corpos de zircônia transparentes

consolidados por ultracentrifugação a partir da solução coloidal obtida na própria síntese com adição de TEOA como surfactante e purificada por diálise.

O presente trabalho está dividido nos seguintes capítulos: no capítulo 2, são descritos os objetivos geral e específicos desta tese. No capítulo 3, está apresentado o referencial teórico para o embasamento do trabalho, abrangendo tópicos sobre os nanomateriais, a zircônia (estrutura, propriedades e aplicações), a síntese de nanomateriais, o tungstato de zircônio como precursor da zircônia, a dispersão e a consolidação de nanomateriais. O capítulo 4 sumariza o procedimento experimental empregado na síntese, dispersão e consolidação da zircônia nanocristalina, bem como as análises de caracterização empregadas neste trabalho.

No capítulo 5, são descritos os resultados e discussão, sendo este dividido em três partes: no item 5.1 são apresentados os resultados referentes à síntese de zircônia sob a forma de pó, sem o emprego de TEOA, de modo a permitir a caracterização do material formado e a avaliação do efeito dos parâmetros experimentais empregados na síntese. No item 5.2, estão sumarizados os resultados referentes à dispersão das nanopartículas, com o uso de TEOA, e à consolidação por ultracentrifugação, além dos resultados referentes à caracterização dos sólidos transparentes obtidos neste processo. A partir desses resultados, o item 5.3 trata sobre a proposta de um mecanismo para a síntese da zircônia a partir do ZrW_2O_8. Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e algumas sugestões de continuidade deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Explorar a produção, a dispersão e a consolidação de nanopartículas de zircônia, em sua forma hidratada, sintetizadas a partir do tungstato de zircônio.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar de que forma os parâmetros experimentais (concentração de NaOH, tempo e temperatura) influenciam nas características do produto obtido;
- Avaliar os parâmetros experimentais para a dispersão da zircônia nanocristalina (temperatura, concentração de surfactante), no momento em que esta é sintetizada, utilizando-se trietanolamina como agente modificador de superfície;
- Consolidar as nanopartículas presentes em solução coloidal por meio de ultracentrifugação;
- Caracterizar o material particulado e os sólidos obtidos na ultracentrifugação;
- Propor um mecanismo para a formação da zircônia nanocristalina obtida a partir do tungstato de zircônio.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Nanomateriais

A nanociência não é propriamente algo novo. A preocupação com o entendimento da constituição da matéria, por exemplo, iniciou em 400 a. C., na Grécia, com as primeiras concepções sobre os átomos (Medeiros *et al*., 2006). Já a manipulação de partículas na escala nanométrica (1 nm = 10^{-9} m) para o aprimoramento das propriedades dos materiais era realizada pelas civilizações antigas sem que estas soubessem de que se tratava de nanotecnologia; como exemplo, pode ser citada a taça de Licurgo (**Figura 1**), produzida em 400 d. C. pelos romanos. Essa taça era composta por nanopartículas de ouro e prata dispersas no vidro. Dessa forma, a taça apresentava uma coloração verde quando a luz era refletida por ela e vermelha quando a luz era transmitida através dela[1] (Daw, 2012).

Figura 1. Taça de Licurgo (Daw, 2012).

No entanto, foi apenas no século XX que emergiram os conceitos sobre nanotecnologia e a possibilidade da nanomanipulação controlada. Em 1959, Richard Feynman palestrou pela primeira vez sobre a miniaturização tecnológica em uma época em que os computadores ocupavam o espaço de uma sala inteira e custavam muito caro, da ordem de 1 milhão de dólares (Fahlman, 2007). O primeiro uso do termo nanotecnologia ocorreu em 1974 por Norio Taniguchi, que fez a distinção entre engenharia em escala micrométrica e o novo campo da engenharia, em escala submicrométrica, que estava começando a surgir (Medeiros *et al*., 2006).

[1] A luz vermelha é transmitida quando a luz branca é irradiada no interior da taça devido à excitação plasmônica das nanopartículas metálicas que absorvem luz com comprimentos de onda menores, mas os espalham em comprimento de onda maiores (Silva, 2014). A excitação plasmônica relaciona-se à excitação coletiva de elétrons na superfície de partículas metálicas nanométricas (Roduner, 2006).

O progresso da nanotecnologia, em contrapartida, somente foi possível a partir da década de 1980, quando foram aprimorados equipamentos e técnicas capazes de visualizar e manipular materiais na escala nanométrica; como exemplos podem ser citados os microscópios de varredura por sonda, de varredura por tunelamento, de campo próximo e de força atômica (Medeiros *et al*., 2006; Fahlman, 2007). No final da década de 1980 e início da década de 1990 foram descobertos os fulerenos e, em seguida, os nanotubos de carbono, estes que, por apresentarem propriedades distintas, tais como elevada resistência mecânica (Medeiros *et al*., 2006), proporcionaram um interesse ainda maior na produção de nanomateriais tanto orgânicos como inorgânicos.

De acordo com o *National Nanotechnology Initiative*, dos Estados Unidos (*apud* Adams e Barbante, 2013), o termo nanotecnologia pode ser definido como o entendimento e controle da matéria em dimensões entre, aproximadamente, 1 e 100 nm, no qual fenômenos distintos possibilitam a modificação nas suas propriedades. As razões principais que fazem com que os nanomateriais apresentem propriedades distintas do material volumétrico (*bulk*) estão relacionadas a efeitos de superfície e a efeitos quânticos (Roduner, 2006).

O primeiro está atrelado ao fato de que quanto menor o tamanho do material, maior é a fração de átomos localizados em sua superfície e, como consequência, existem átomos mais reativos no material devido ao seu menor número de coordenação (Roduner, 2006); além disso, maior é a sua área superficial específica, o que modifica a sua solubilidade e desempenho na sinterização (Yokoyama, 2007). Essas características fazem com que ocorram mudanças, por exemplo, nas temperaturas de transição de fase do material (Roduner, 2006). Isso possibilita obter materiais com estruturas cristalinas de elevada temperatura estabilizadas à temperatura ambiente, sem o uso de dopantes, devido a modificações nas energias de interface do material nanométrico em relação ao *bulk* (Castro, 2013).

Já os efeitos quânticos em nanopartículas estão relacionados ao fato de que estes materiais apresentam níveis energéticos mais espaçados devido à menor quantidade de átomos presentes no material (Roduner, 2006). Isso faz com que os elétrons se mantenham confinados no material. Dessa forma, alguns nanomateriais podem apresentar modificações, por exemplo, nas suas propriedades ópticas (mudança nos comprimentos de onda de absorção e fluorescência, alterações na energia de *gap*). Esse efeito é especialmente interessante para os materiais denominados de *quantum dots* (pontos quânticos) (Lin *et al*., 2005).

Propriedades dependentes da disponibilidade de elétrons para a realização de ligações ou para uso em reações de óxido-redução também são afetadas com a diminuição do

tamanho dos materiais. Assim, a atividade catalítica e a seletividade dos nanomateriais metálicos e de semicondutores podem ser diferentes em relação ao material *bulk* (Roduner, 2006).

Os nanomateriais, também designados de materiais nanoestruturados, podem ser divididos em três categorias: a) materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, fitas ou filmes finos; b) materiais que possuem uma estrutura limitada por uma região superficial fina (nanométrica), como *nanoclusters* recobertos por nanopartículas por exemplo; e c) sólidos volumétricos com estrutura na escala de nanometros (Maciel *et al*., 2003). Os nanomateriais estão na base da cadeia da nanotecnologia e são os responsáveis pela modificação de propriedades (mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas, químicas) do produto final (Fukui, 2007) (**Figura 2**).

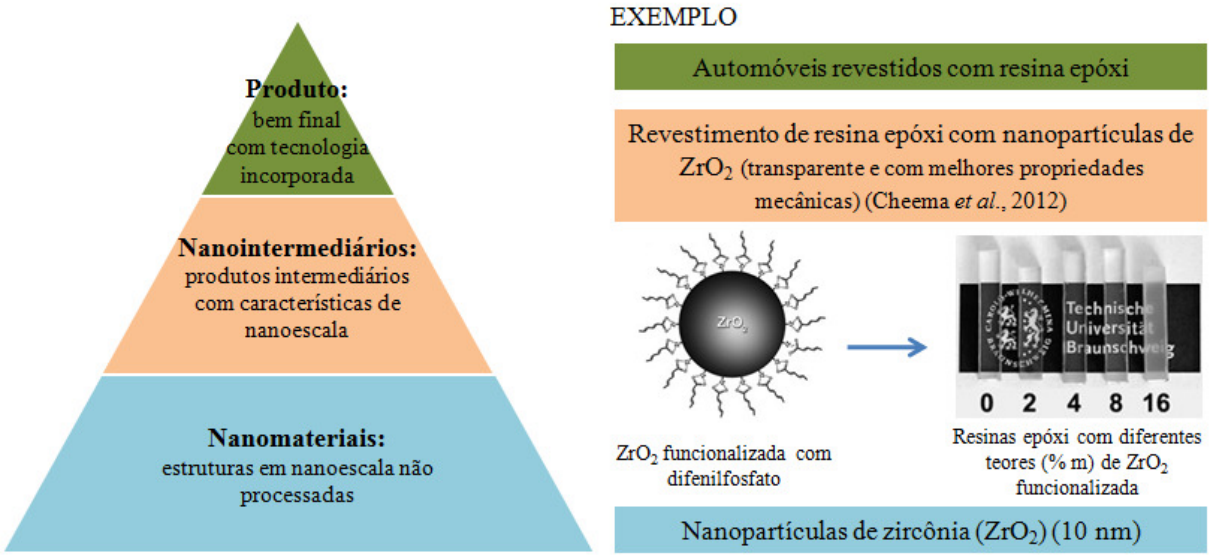


Figura 2. Cadeia de valor da nanotecnologia (adaptado de ABDI, 2010).

Muitos avanços têm sido possíveis na área nanotecnológica no que diz respeito à síntese, caracterização, dispersão e incorporação desses materiais em diferentes matrizes. Dessa forma, isso possibilitou que hoje muitos produtos já tenham nanomateriais em sua composição, por exemplo, em tecidos antibacterianos, revestimentos autolimpantes, protetores solares, terapia de cânceres, distribuição controlada de fármacos, células solares, entre outros (ABDI, 2010).

3.2 Zircônia – estrutura, propriedades e aplicações

3.2.1 Zircônia bulk

Um nanomaterial de destaque na literatura cerâmica é o óxido de zircônio, também denominado de zircônia (ZrO_2). Na sua forma *bulk*, é um composto químico duro (dureza Vickers: 13-24 GPa)[2], com elevadas tenacidade à fratura (8-13 MPa $m^{1/2}$) e resistência à compressão (1000-1800 MPa) (Patil *et al*., 2008). É estável termicamente (ponto de fusão: 2680°C) (Patil *et al*., 2008) e apresenta um elevado índice de refração (n ~2,2) (Chen *et al*., 2009).

A zircônia é um material versátil, podendo ser utilizado nas mais variadas aplicações. Enquanto a zircônia *bulk* de baixa pureza é utilizada em grandes quantidades como abrasivo, cerâmicas de zircônia refratária e resistente à fricção são utilizadas em ambientes mais agressivos, tais como matrizes de extrusão, válvulas e revestimentos de motores de combustão, revestimentos resistentes ao choque térmico e à corrosão ou como partes de válvulas em fundições (Piconi e Maccauro, 1999). Devido ao seu baixo coeficiente de atrito (0,35 à temperatura ambiente) (Jahanmir, 1994), a zircônia também é usada na fabricação de ferramentas de corte.

Sua condutividade iônica em alta temperatura permite sua aplicação em eletrólitos de células de combustível e sensores de oxigênio (0,137 S cm^{-1} a 1000°C para a zircônia com 8 % mol Y_2O_3) (Piconi e Maccauro, 1999; Revankar e Majumdar, 2014). Além disso, sua boa estabilidade química e dimensional, resistência mecânica e tenacidade somados ao módulo de Young (205 GPa) (Rodrigues e Paiva, 2015) da mesma ordem de magnitude do aço inoxidável, fazem com que a zircônia possa ser utilizada como biomaterial, tanto para implantes ortopédicos como para restauração e implantes ortodônticos (Piconi e Maccauro, 1999; Manicone *et al*., 2007).

Este óxido pode adotar estruturas cristalinas distintas em diferentes intervalos de temperatura e pressão. À pressão ambiente, a zircônia exibe três polimorfos bem definidos: as fases monoclínica (*m*), tetragonal (*t*) e cúbica (*c*) (**Figuras 3** e **4**[3] e **Tabela 1**).

[2] A dureza Vickers, tenacidade à fratura e resistência à compressão estão apresentados sob a forma de intervalos de valores porque essas propriedades variam conforme a estrutura cristalina da zircônia, bem como com o tipo e quantidades de dopantes utilizados.

[3] Acredita-se que a fase cúbica* em altas pressões seja equivalente à fase cúbica de elevada temperatura, mas segundo Leger *et al*. (1993) não há nenhuma confirmação experimental a respeito disso.

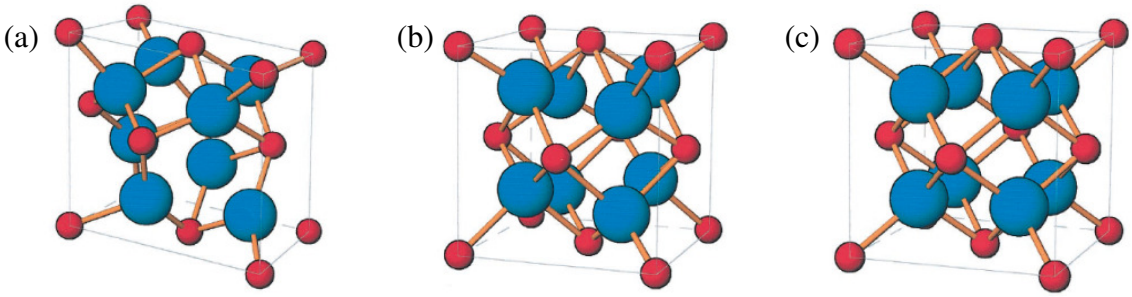


Figura 3. Polimorfos da zircônia: *(a)* monoclínico; *(b)* tetragonal; *(c)* cúbico (● oxigênio; ● zircônio) (adaptado de Hannink *et al*., 2000).

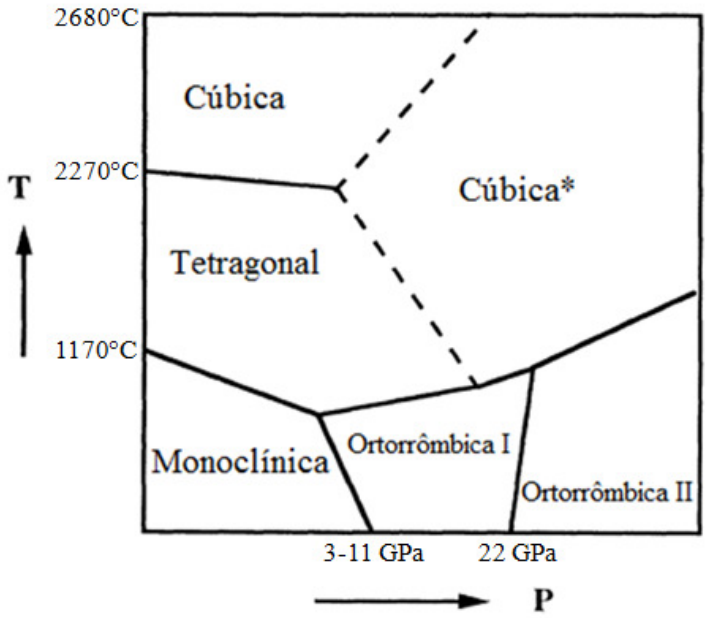


Figura 4. Diagrama de fases esquemático pressão-temperatura para zircônia *bulk* (partículas > 1 µm). Adaptado de Li *et al*. (1993).

Tabela 1. Polimorfos da zircônia a partir do banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction File* (JCPDF) (adaptado de Zhang *et al*., 2007).

Número JCPDF	Fase	Grupo espacial	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	Ângulo
37-1484	monoclínica	P21/c	5,3129	5,2125	5,1471	99,218°
42-1164	tetragonal	P42/nmc	3,64		5,27	90°
49-1642	cúbica[1]	$Fm\bar{3}m$	5,1280			90°

[1] Deficiente em oxigênio ZrO_x (x = 1,688-1,740).

A fase monoclínica, em que o íon Zr^{4+} está coordenado a sete íons O^{2-}, é estável à temperatura ambiente e se transforma na fase tetragonal, com contração da rede, em 1170°C. Com o aquecimento até 2270°C, a fase tetragonal se transforma na fase cúbica, com expansão

da rede, e esta fase predomina até a fusão do material em 2680°C. Em ambas as fases, tetragonal e cúbica, o número de coordenação do íon Zr^{4+} é oito (Stevens, 1986; Patil *et al*., 2008).

Em adição às fases de baixa pressão, a zircônia pode ainda existir sob a forma de dois polimorfos ortorrômbicos em condições de alta pressão, denominados O_I e O_{II}. A transformação da fase monoclínica para O_I ocorre entre 3 e 11 GPa e a segunda fase origina-se em pressões por volta de 22 GPa (Xia, 2010). De acordo com esse autor, a aplicação de pressão aumenta o número de coordenação do íon Zr^{4+} de 7 para 9.

A transformação da fase tetragonal para monoclínica, no resfriamento, é acompanhada de uma expansão volumétrica de 3 a 5 %. Logo, não é possível a fabricação de grandes componentes de zircônia pura devido à falha espontânea do material quando resfriado (Stevens, 1986). No entanto, quando a zircônia é adicionada a outras cerâmicas, esse mecanismo de transformação de fase proporciona um aumento nas propriedades mecânicas do material, já que os grãos de zircônia tetragonal, ao serem transformados para a fase monoclínica, induzem um campo de tensões que dificulta a propagação de trinca e, portanto, a ruptura da peça cerâmica (Hannink *et al*., 2000; Ciuccio *et al*., 2010).

A estabilização total ou parcial da zircônia *bulk* (partículas > 1 μm), em sua forma tetragonal ou cúbica, à temperatura ambiente, pode ser realizada adicionando-se cátions maiores (Ce^{4+}), a fim de expandir a rede, ou dopando a estrutura com cátions de valência menor (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Y^{3+}), no intuito de criar vacâncias de oxigênio, ou ainda pela combinação dos dois efeitos (Xia, 2010). Sendo assim, é possível classificar as cerâmicas de zircônia em (Pinheiro, 2008):

- Zircônia totalmente estabilizada: é obtida por meio da adição de quantidades suficientes de óxidos estabilizadores (magnésia - MgO, cálcia - CaO, céria - CeO_2 ou ítria - Y_2O_3) para que a fase cúbica da ZrO_2 seja mantida à temperatura ambiente. No caso da adição de ítria, por exemplo, são necessários acima de 6 % mol Y_2O_3;
- Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ): existe quando se adiciona uma quantidade de óxidos estabilizadores inferior à necessária para a estabilização completa da fase cúbica. Assim, haverá partículas de zircônia tetragonal metaestável (resistente à transformação para a fase monoclínica) dispersas na matriz de zircônia cúbica; no caso da adição de ítria, por exemplo, são necessários entre 3 e 6 % mol Y_2O_3;
- Zircônia tetragonal policristalina (TZP): constitui-se essencialmente pela fase tetragonal com uma concentração baixa de aditivos estabilizadores; no caso da adição

de ítria, por exemplo, são necessários menos do que 3 % mol Y_2O_3; esse material possui uma microestrutura homogênea com pequenos grãos (0,1 – 1 µm), o que o diferencia da PSZ.

3.2.2 Zircônia nanocristalina

Quando se trata de partículas na escala nanométrica, em contrapartida, é possível obter zircônia na fase tetragonal e cúbica sem a adição de dopantes e estabilizadas à temperatura ambiente. Logo, a zircônia nanocristalina apresenta uma estabilidade de fases distinta da zircônia *bulk*, como representado na **Figura 5**.

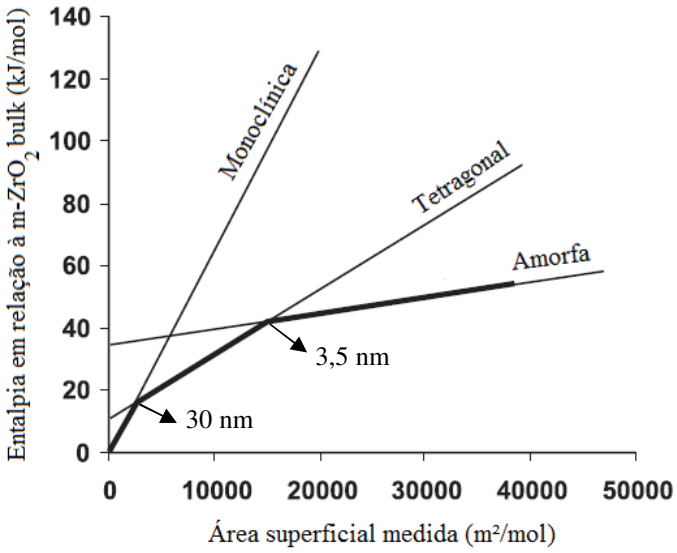


Figura 5. Estabilidade de fases de zircônia nanocristalina. Os segmentos de linha mais escura indicam as fases energeticamente estáveis (adaptado de Pitcher *et al*., 2005).

Pitcher *et al*. (2005), por meio de calorimetria de alta temperatura em banho de óxido fundido, verificaram que a estrutura tetragonal é a fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente, ao invés da fase monoclínica, em partículas com tamanhos inferiores a 30 nm, aproximadamente. À medida que o tamanho das partículas vai sendo diminuído (inferior a 3,5 nm) e, portanto, sua área superficial específica vai aumentando, a zircônia tende à amorfização.

Apesar de a fase cúbica não constar no diagrama da **Figura 5**, Nishikawa *et al*. (*apud* Blesa *et al*., 1985) afirmam que este polimorfo pode ser um estado intermediário entre o estado amorfo e a fase tetragonal. Tsunekama *et al*. (2003), por meio de análises de

microscopia eletrônica de transmissão e cálculos de primeiros princípios, verificaram que cristalitos com tamanhos por volta de 2,05 ± 0,15 nm e com uma razão O:Zr de 1,792 representam as condições para a transição da fase cúbica em tetragonal. Sendo assim, a fase cúbica pode coexistir com a fase amorfa em cristalitos menores do que 2 nm e com a fase tetragonal em cristalitos de até 3,5 nm.

Deve-se ter em mente que, no entanto, apesar de a estrutura tetragonal ser a mais verificada em partículas com tamanhos inferiores a 30 nm, existem diversos trabalhos na literatura que evidenciam a possibilidade de obter partículas monoclínicas inferiores a 30 nm, contrariando a explicação termodinâmica, como pode ser melhor verificado no trabalho de Dell'Agli *et al*. (2008). Assim, a estabilidade de fases na zircônia nanocristalina parece ser influenciada por diversos fatores, como a diferença de energia superficial entre as fases tetragonal e monoclínica, a similaridade estrutural entre a ZrO_2 tetragonal e o precursor, a presença de água, ânions e vacâncias de oxigênio, ao grau de aglomeração das partículas, além da presença de tensão residual, entre outros fatores (Shukla e Seal, 2005; Maglia *et al*., 2013).

A zircônia nanocristalina pode ter diversas aplicações. Filmes de zircônia-polieterglicol produzidos por sol-gel, por exemplo, são revestimentos anticorrosão utilizados na proteção de aços inoxidáveis (tipo 316L) frente a soluções contendo íons cloreto (Martinez *et al*., 2009). Além disso, a fim de garantir a proteção desses aços contra a corrosão influenciada por micro-organismos, Azócar *et al*. (2012) modificaram o filme de zircônia-polieterglicol com nanopartículas de prata, visando avaliar as propriedades antibacterianas do nanocompósito frente a *Listeria monocytogenes* (pode causar meningite), *Staphylococcus aureus* (responsável por infecções hospitalares), *Escherichia coli* (pode causar infecções urinárias) e *Salmonela typhi* (responsável pela febre tifoide). Os autores verificaram que o filme híbrido de zircônia – polieterglicol – nano-Ag é capaz de inibir o crescimento dos biofilmes das quatro bactérias avaliadas.

Recentemente, Negahdary *et al*. (2012) avaliaram o efeito antibacteriano de nanopartículas de ZrO_2 contra o *Bacillus cereus*, bactéria que pode ser encontrada no leite, vegetais cozidos, carnes, cereais (em especial no arroz) e que é uma das responsáveis pela deterioração dos alimentos e intoxicação alimentar. Os autores verificaram que uma concentração de 20 $\mu g\ mL^{-1}$ de nanopartículas de zircônia (com tamanhos entre 10 e 20 nm) é capaz de reduzir a quase zero a população dessa bactéria, tanto em meio de cultura líquido quanto sólido.

Na área ambiental, Pouretedal e Hosseini (2010) avaliaram a degradação do corante vermelho congo, contaminante presente em efluentes industriais, catalizada por nanopartículas de zircônia (cristalito: 3-4 nm) sob radiação solar e ultravioleta. Os autores verificaram que a radiação ultravioleta é capaz de causar a geração de radicais hidroxila na superfície das nanopartículas de zircônia, o que faz com que elas atuem como fotocatalisadores degradando as moléculas do corante. O percentual de degradação desse contaminante aumentou de ~ 25 % para 98 % com o uso de 0,7 g L^{-1} de zircônia.

Na área de geração de energia, Xiao *et al*. (2010) avaliaram o uso de nanopartículas de zircônia (cristalito: 5,8 nm) para o aumento da vida útil da membrana Nafion presente em células combustíveis de membrana trocadora de prótons. Segundo os autores, as nanopartículas, incorporadas na membrana polimérica, atuam como um catalisador na decomposição do peróxido de hidrogênio, substância capaz de degradar a membrana trocadora de prótons. Os autores verificaram que o uso das nanopartículas diminuiu a geração de H_2O_2 sem prejudicar a perfomance da célula combustível.

Zheludkevich *et al*. (2005) estudaram o uso de nanopartículas de zircônia como um reservatório para estoque e liberação controlada de inibidores de corrosão da liga de alumínio 2024. De acordo com os autores, as nanopartículas de zircônia (diâmetros entre 50 e 100 nm), além de reforçarem a matriz (filme de organosiloxano produzido por sol-gel), também absorvem íons inibidores (Ce^{3+}) e os liberam durante o contato com uma solução de NaCl 0,005 mol L^{-1}, conferindo propriedades de "autocura" ao filme, aumentando o tempo de proteção contra a corrosão da liga metálica.

3.2.3 Zircônia hidratada

De modo geral, a zircônia nanocristalina é cristalizada a partir da zircônia hidratada. De acordo com Jaenicke *et al*. (2008), o mecanismo mais aceito na literatura para a formação da zircônia hidratada consiste na polimerização de íons $[Zr(OH)_2.4H_2O]_4^{8+}$ (formados na hidrólise dos íons Zr^{4+}) e formação de partículas com uma composição $[ZrO_x(OH)_{4-2x}.yH_2O]_n$. Essas partículas reagem entre si causando a perda das moléculas de água e de hidroxilas fracamente ligadas, seguida da formação de núcleos óxidos pela oxolação (condensação) das hidroxilas e, por fim, ocorre o crescimento dos cristalitos da zircônia nanocristalina (Clearfield *et al*., 1994).

A zircônia hidratada é comumente considerada amorfa pela análise de seu padrão de difração de raios X. A sua cristalinidade pode, no entanto, ser alterada dependendo das condições experimentais utilizadas na síntese (natureza do precursor da zircônia, base utilizada e sua concentração, taxa de adição da base, pH, temperatura), da presença de ânions/cátions, do uso de surfactantes e de processos de pós-tratamento (lavagem, secagem) (Srinivasan e Davis, 1992; Srinivasan *et al*., 1993; Chuah e Jaenicke, 1997; Chuah *et al*., 1998; Dell'Agli *et al*., 1999; Matsui e Ohgai, 2002; Jiao *et al*.; 2003; Dell'Agli *et al*., 2008; Stenina *et al*., 2008).

Clearfield (1964) foi o pioneiro em verificar ser possível obter zircônia hidratada nanocristalina (cristalitos entre 2 e 2,5 nm) com estrutura cúbica (ou tetragonal) semelhante à do óxido calcinado. Este autor entendia a zircônia hidratada como composta por unidades de ZrO_2 que apresentavam diversos grupos hidroxila e moléculas de água em sua superfície. Dessa forma, para Clearfield (1964), a zircônia hidratada podia ser entendida como um óxi-hidróxido hidratado. Já Weiser (*apud* Rijnten, 1971) afirma que o termo "hidratada" refere-se à presença de água fracamente ligada e em proporções que não são necessariamente estequiométricas, e não à existência de um hidrato de zircônio.

Outra controvérsia existente na literatura dizia respeito ao fato de que muitos autores, por considerarem esse precursor da zircônia um material amorfo, utilizavam os termos zircônia hidratada e hidróxido de zircônio como sendo sinônimos. Mais recentemente, Huang *et al*. (2001) propuseram uma estrutura para a zircônia hidratada. Sua estrutura esquemática seria composta por 16 átomos de zircônio, 20 grupos hidróxi não-ligantes, 22 grupos hidróxi ligantes (pode ser entendido como ligações Zr-O-Zr) e 20 moléculas de água coordenadas (**Figura 6**).

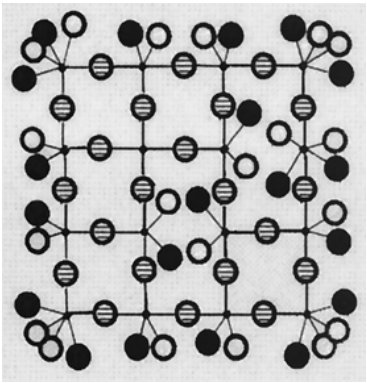


Figura 6. Estrutura esquemática da zircônia hidratada: (•) Zr; (○) grupo hidróxi não-ligante; (⛀) ligação óxida; (●) H_2O (Huang *et al*., 2001).

De acordo com Huang *et al*. (2001), zircônia hidratada e hidróxido de zircônio são materiais distintos, que apresentam estruturas químicas diferentes, o que confere a estes materiais diferentes perdas de massa ao aquecimento (21,5 % e 32,2 % respectivamente) e solubilidades distintas em meio ácido (apenas o hidróxido de zircônio é solúvel em HNO_3). Estes autores propuseram que a zircônia hidratada apresenta uma estrutura cristalina que, de fato, assemelha-se à zircônia *bulk*.

Segundo Jaenicke *et al*. (2008), a zircônia hidratada, além de ser considerada o material precursor para a produção da zircônia, também pode ser empregada na catálise de alcoóis para a formação de éteres, já que atuam formando alcóxidos que são os intermediários da reação. Além disso, também pode ser usada na redução de aldeídos e cetonas e na oxidação de alcoóis secundários e cetonas.

A elevada capacidade de troca iônica dos grupos hidroxila também favorece a sua aplicação em nanocompósitos com polímeros, por exemplo, para a remoção de íons fluoreto em águas (Pan *et al*., 2013). Zircônia hidratada de elevada área superficial específica (228 $m^2\ g^{-1}$) também se mostrou eficiente para ser utilizada como adsorvente na remoção de íons fosfato em amostras de água do mar e de efluentes (Chitrakar *et al*., 2006). Além disso, zircônia hidratada, parcialmente cristalizada por meio de tratamento hidrotermal, e impregnada com Pt e WO_3, mostrou-se um catalisador eficiente frente à isomerização de n-hexano (Song *et al*., 2011).

3.3 Síntese de zircônia nanocristalina

A zircônia nanocristalina, bem como diversos outros nanomateriais, pode ser produzida por diferentes métodos, que incluem rotas realizadas em meio sólido (moagem mecânica e síntese mecanoquímica), líquido (processos hidrotermais, sol-gel) e em vapor (deposição física e química de vapor) (Sōmiya e Akiba, 1999; Tjong e Chen, 2004). Além destas, também existem rotas biológicas, nas quais os nanomateriais são sintetizados por micro-organismos ou plantas (Nath e Banerjee, 2013). Independente do método empregado, a produção dos nanomateriais pode se dar de duas formas distintas (Raab *et al*., 2011; Ju-Nam e Lead, 2008):

- Método *bottom-up*: engloba processos que geralmente ocorrem em um meio líquido, seja ele aquoso ou orgânico, e parte do princípio de que a formação dos nanomateriais se dá pela organização de íons ou moléculas para posterior nucleação e crescimento;

também incluem métodos envolvendo *templates* para a auto-organização do sistema visando à obtenção de materiais com formatos desejados (*self-assembly*);

- Método *top-down*: está relacionado, geralmente, com processos físicos, em que os nanomateriais são formados pela redução do tamanho do material original por meio de técnicas mecânicas, como moagem e polimento, além de técnicas de fotolitografia e processamento por feixe de laser entre outros.

Tendo em vista que neste trabalho serão realizadas sínteses em meio líquido, o **Quadro 1** sumariza alguns exemplos de métodos que podem ser utilizados para a produção de nanopartículas em meio aquoso ou em solventes orgânicos em comparação com o método empregado nesta tese para a síntese de zircônia nanocristalina.

Quadro 1. Exemplos de rotas de síntese de nanopartículas em meio líquido.

Método	Exemplo	Referência
Precipitação	Sal inorgânico + NaOH (KOH ou NH_4OH), em água à temperatura ambiente, seguida ou não de digestão sob refluxo a 100°C	Chuah *et al*., (1998)
Combustão de gel de citrato	Sal inorgânico + ácido cítrico em água, evaporação a 60°C + calcinação	Bojari *et al*. (2014)
Método Pechini	Sal inorgânico + ácido cítrico, glicerol, polietilenoglicol em água, 1 h à temperatura ambiente seguida de aquecimento a 400°C + calcinação	Lin *et al*. (2007)
Microemulsões	Sal inorgânico + NaOH + álcool + surfactante à temperatura ambiente	Rashad e Baioumy (2008)
Sol-gel	Alcóxidos metálicos dissolvidos em alcoóis, reações de hidrólise e policondensação de cadeias	Shukla *et al*. (2003)
Hidrólise forçada	Sais inorgânicos (nitratos, cloretos), solúveis em água, em meio ácido sob refluxo	Marković e Milonjić (2006)
Hidrotermal	Sais, metais ou óxidos metálicos + álcalis + água, a temperaturas > 100°C em autoclaves	Sōmiya e Roy (2000)
Rota de síntese investigada	ZrW_2O_8 (óxido metálico) + NaOH em água a temperaturas entre 60 e 100°C	Este trabalho

Comparando-se a rota de síntese que será utilizada neste trabalho com as demais elencadas no **Quadro 1**, pode-se dizer que o procedimento utilizado assemelha-se aos processos de digestão sob refluxo (em temperaturas próximas a 100°C) que são geralmente utilizados como pós-tratamento de zircônia amorfa. De um modo geral, esses processos de digestão têm por objetivo principal desenvolver cristalinidade à zircônia amorfa, possibilitando obter zircônia nanocristalina de elevada área superficial específica e

porosidade. Além disso, esse pós-tratamento, seguido ou não de calcinação, pode ser realizado para complementar a síntese de zircônia obtida por processos de precipitação (Chuah *et al*., 1998; Dell'Agli *et al*., 2008) e sol-gel (Štefanić *et al*., 2000; Aguila *et al*., 2006).

Analisando-se a síntese utilizada neste trabalho em termos do precursor não-usual empregado, o óxido bimetálico denominado de tungstato de zircônio (ZrW_2O_8), também pode-se comparar essa rota de síntese com os processos hidrotermais, em que é possível produzir nanopartículas a partir de sais solúveis, metais e óxidos (Pozhidaeva *et al*., 2002; Kanade *et al*., 2008; Behbahani *et al*., 2012). Neste tipo de síntese, porém, utiliza-se água sob pressão (de 10^5 Pa até superiores a 10^8 Pa) e temperaturas superiores a 100°C, fazendo-se necessário o uso de autoclaves ou bombas (Sõmiya e Roy, 2000).

Denkewicz Jr. *et al*. (1990), por meio da síntese hidrotermal de zircônia a partir de soluções de $ZrO(NO_3)_2$ e KOH, formularam uma proposta de mecanismo para a cristalização das fases tetragonal e monoclínica na zircônia hidratada dependendo do pH do meio (**Figura 7**). Na região de pH ácido, predominam espécies tetraméricas dos íons Zr^{4+} que, em uma condição de supersaturação em uma solução homogênea, dão origem a monocristais com formatos bem definidos, que não se aglomeram e que tendem a se cristalizar como zircônia monoclínica.

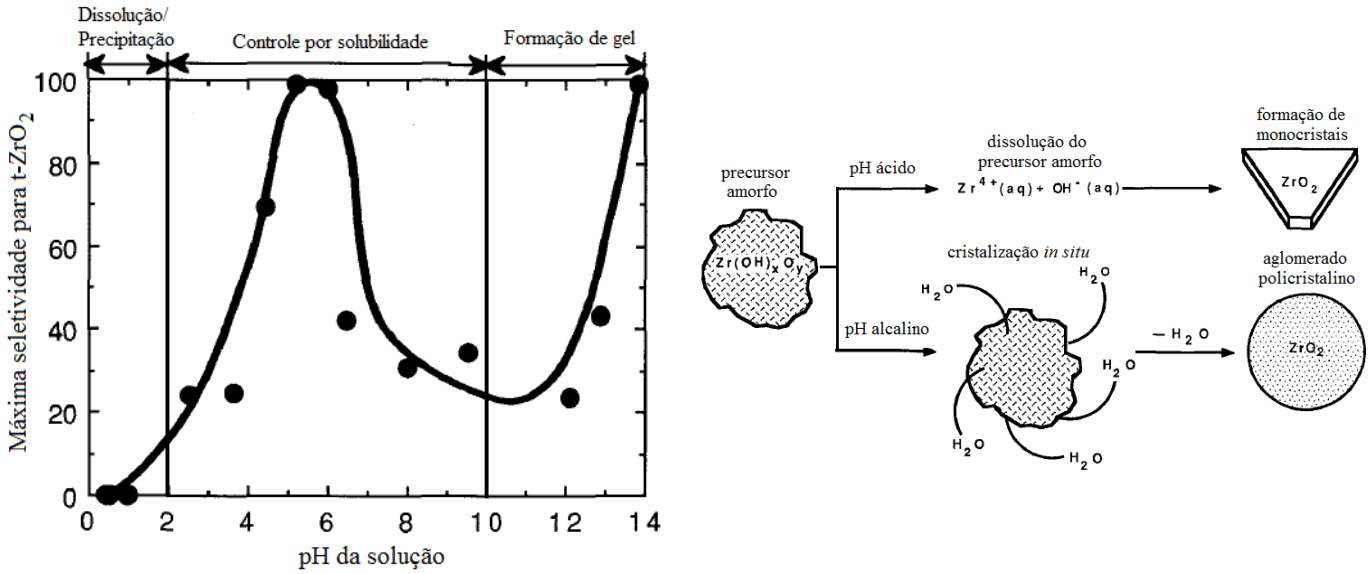


Figura 7. Mecanismos de formação de partículas na cristalização hidrotermal da zircônia. Adaptado de Denkewicz Jr. *et al.* (1990, p. 2704).

Na região de pH intermediário, à medida que a solubilidade dos íons Zr^{4+} diminui, aumenta a tendência à formação de zircônia tetragonal, que geralmente ocorre por meio de cristalização *in situ*; o aumento da solubilidade com o aumento do pH pela formação de íons complexos torna a favorecer a cristalização a partir da solução e, portanto, a obtenção de zircônia monoclínica (Denkewicz Jr. *et al*., 1990). Portanto, em valores de pH intermediários geralmente obtém-se uma mistura de fases tetragonal e monoclínica. Já na região de pH acima de 10, a formação de íons complexos favorece a formação de zircônia hidratada sob a forma de um gel que, por apresentar-se em um estado energético elevado, favorece reações *in situ* para a cristalização da zircônia na forma tetragonal; nessa condição, obtêm-se aglomerados policristalinos (Denkewicz Jr. *et al*., 1990).

Além disso, de acordo com Mamott *et al*. (1991), se o processo de polimerização dos íons complexos para a formação da zircônia hidratada for rápido, uma grande quantidade de pequenos núcleos bi/tridimensionais ordenados podem ser formados e a presença de regiões ordenadas favorece a cristalização da zircônia em menor temperatura. Dessa forma, como já comentado anteriormente, mudanças nas condições experimentais podem acarretar em diferentes características da zircônia hidratada. E, tendo em vista que a zircônia hidratada é o precursor para a cristalização da zircônia *bulk*, alterações em suas características cristalográficas, morfológicas, químicas e térmicas certamente afetarão as da zircônia obtida após tratamento térmico em temperaturas superiores a 500°C.

Até o momento não foram encontrados trabalhos na literatura que visem avaliar de que forma os parâmetros experimentais (concentração de NaOH, tempo e temperatura) afetam as características da zircônia hidratada produzida a partir do ZrW_2O_8. Igualmente, ainda não haviam sido explorados os efeitos dessas condições experimentais visando o entendimento do mecanismo de formação da zircônia hidratada a partir desse precursor que não é solúvel em meio aquoso.

3.3.1 Tungstato de zircônio como precursor da zircônia

O tungstato de zircônio (ZrW_2O_8), usado neste trabalho como precursor para a produção de zircônia, é um óxido misto de $ZrO_2.2WO_3$ cristalizado a temperaturas próximas à 1200°C e rapidamente resfriado para reter metaestavelmente a fase cúbica (fase α) à temperatura ambiente. Caso contrário, o material se decompõe nos seus óxidos constituintes a temperaturas abaixo de 1105°C (**Figura 8**) (Vural, 2011; Lind, 2012).

Sendo assim, por meio do resfriamento rápido, o α-ZrW_2O_8, à pressão e temperatura ambiente, apresenta uma estrutura que pode ser descrita como um arranjo tridimensional de octaedros de ZrO_6 e tetraedros de WO_4 que compartilham os vértices (**Figura 9**). Em cada tetraedro de WO_4, um dos átomos de oxigênio não está ligado ao átomo de zircônio vizinho (oxigênios terminais), o que confere à estrutura do ZrW_2O_8 um elevado grau de flexibilidade que pode ter relação com o fenômeno da expansão térmica negativa (Chaplot, 2005).

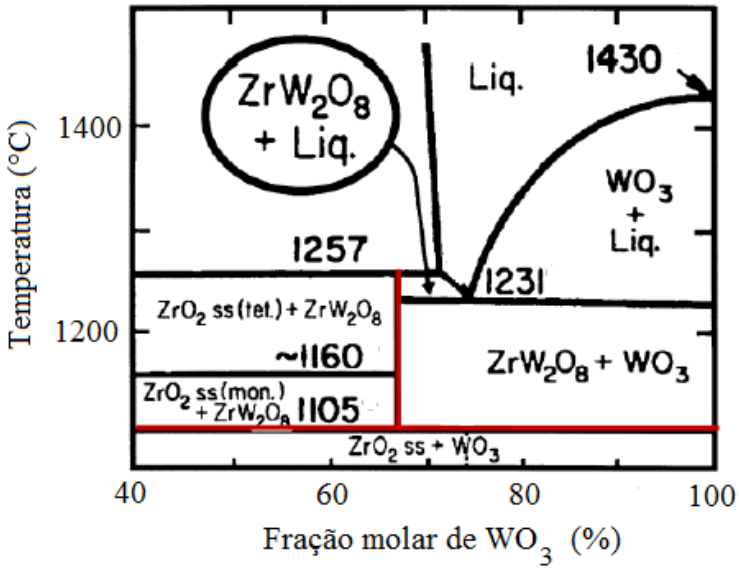


Figura 8. Diagrama de fases do sistema ZrO_2-WO_3 (adaptado de Vural, 2011).

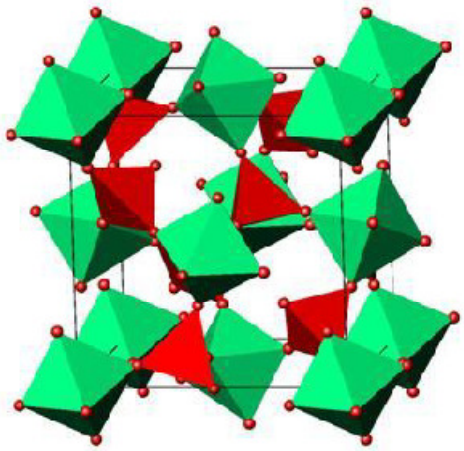


Figura 9. Estrutura cristalina do ZrW_2O_8 cúbico com tetraedros de WO_4 em vermelho e octaedros de ZrO_6 em verde. As esferas em vermelho representam os oxigênios (Vural, 2011).

O ZrW_2O_8 é um material cerâmico reconhecido por apresentar expansão térmica negativa (-8,7 x 10^{-6} K^{-1}), isotrópica, em uma ampla faixa de temperatura (de -272,7°C a 777°C) (Chaplot, 2005; Lind, 2012). Em função dessa propriedade, as suas aplicações se concentram na obtenção de compósitos de ZrW_2O_8-metal (Yan *et al*., 2008), ZrW_2O_8-cerâmica (Sun e Kwon, 2009), ZrW_2O_8-polímeros (Wu *et al*., 2013) em que se deseja controlar a expansão térmica desses materiais para uso, por exemplo, em revestimentos para barreira térmica, dispositivos eletrônicos entre outros (Vural, 2011).

Existem poucos trabalhos na literatura envolvendo a síntese de zircônia a partir do ZrW_2O_8, mas em nenhum deles foram exploradas diferentes condições de síntese e nem o mecanismo de formação de zircônia. No primeiro deles, Perottoni (2000) produziu zircônia ao tentar remover o excesso de WO_3 que não havia reagido na síntese do ZrW_2O_8. Neste trabalho, acreditava-se que o material formado era amorfo. Posteriormente, no entanto, Somavilla (2013) caracterizou a zircônia produzida na reação entre o ZrW_2O_8 e o NaOH por meio de diversas técnicas e verificou tratar-se de nanopartículas de zircônia hidratada, de fórmula $ZrO_2.2H_2O$, que possuía uma estrutura tetragonal e tamanho de domínio inferior a 2 nm. Além disso, verificou-se que a amostra apresentava aglomerados densos transparentes à luz visível (Somavilla, 2013), o que suscitou a possibilidade de obtenção de zircônia transparente por meio da ultracentrifugação controlada de suspensões contendo partículas dispersas no momento da síntese.

3.3.1.1Comportamento do ZrW_2O_8 e dos íons zircônio e tungstato em meio aquoso

Não existem muitos estudos na literatura quanto ao comportamento do ZrW_2O_8 em meio aquoso. Um dos poucos trabalhos encontrados foi o de Attallah *et al*. (2011), em que se avaliou a dissolução desta cerâmica em meio aquoso e em diferentes condições de pH a 25°C e quantificou-se a presença de Zr e W totais no sobrenadante por meio de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente. Os autores verificaram que o ZrW_2O_8 sintetizado por eles, em meio aquoso, era insolúvel em água, pouco solúvel em meio ácido (HNO_3 0,1 mol L^{-1}) (tanto Zr quanto W foram detectados) e que em meio alcalino (NaOH 0,1 mol L^{-1}) apenas W foi detectado no sobrenadante. Como não foram realizadas análises de difração de raios X nos materiais particulados após os ensaios de solubilização, não é possível afirmar, no entanto, que as amostras tratadas em diferentes valores de pH permaneceram sendo ZrW_2O_8.

Em relação ao zircônio, Mompean *et al*. (2005) afirmam que este elemento existe em solução aquosa no estado de oxidação igual a 4+. Inicialmente, acreditava-se que a espécie predominante em meio aquoso seria o íon zirconila (ZrO^{2+}). No entanto, Clearfield e Vaughan (1956), ao avaliarem a estrutura cristalina de brometos e cloretos de zirconila, verificaram que a estrutura predominante tanto em meio aquoso quanto no estado sólido era formada por complexos do tipo $[Zr_4(OH)_8.16H_2O]^{8+}$.

Segundo Mompean *et al*. (2005), o íon Zr^{4+} tem uma forte tendência a hidrolisar e polimerizar tendo em vista a sua elevada carga e pequeno tamanho de íon (72 pm em coordenação octaédrica com o oxigênio). Dessa forma, o íon Zr^{4+} livre somente é estável em condições extremamente ácidas, como pode ser observado na **Figura 10**. De acordo com Lehto e Hou (2011), a formação de coloides e precipitados ocorre em baixas concentrações de zircônio, uma vez que a solubilidade do $Zr(OH)_4$ é muito baixa (10^{-8} mol L^{-1}).

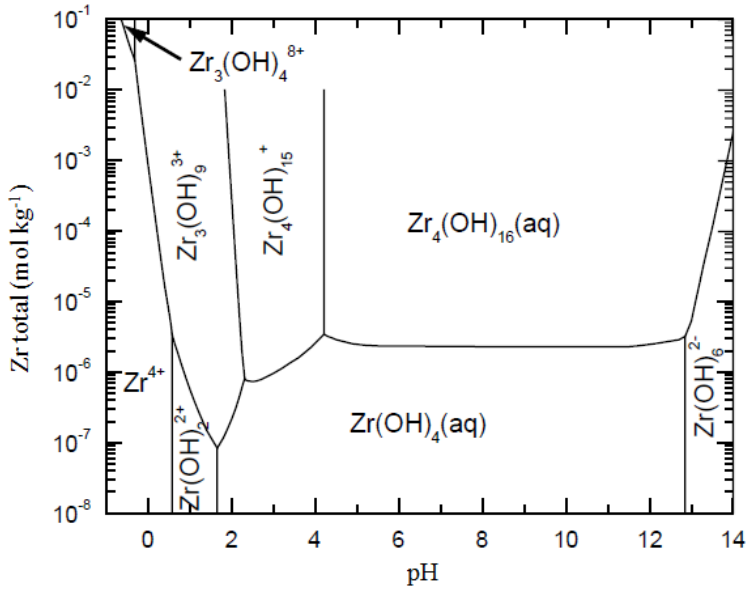


Figura 10. Regiões de estabilidade de monômeros e polímeros resultantes da hidrólise pelo íon Zr^{4+} em um meio contendo $NaClO_4$ 1 mol L^{-1}. Adaptado de Mompean *et al*. (2005, p. 118).

Já em relação aos íons tungstato (WO_4^{2-}), Meyer (2004) afirma que estes podem ser formados quando trióxidos de tungstênio são dissolvidos em meio alcalino. Se a solução for acidificada fortemente, são obtidos precipitados amarelos de ácido túngstico ($WO_3.2H_2O$). Em contrapartida, em valores intermediários de pH, diversos poliânions podem ser formados (**Figura 11**), devido a reações de condensação que podem levar semanas para chegar ao

equilíbrio. Além disso, essas reações podem ser afetadas por diversos fatores, tais como concentração, temperatura, contra-íon e taxa de acidificação (Meyer, 2004).

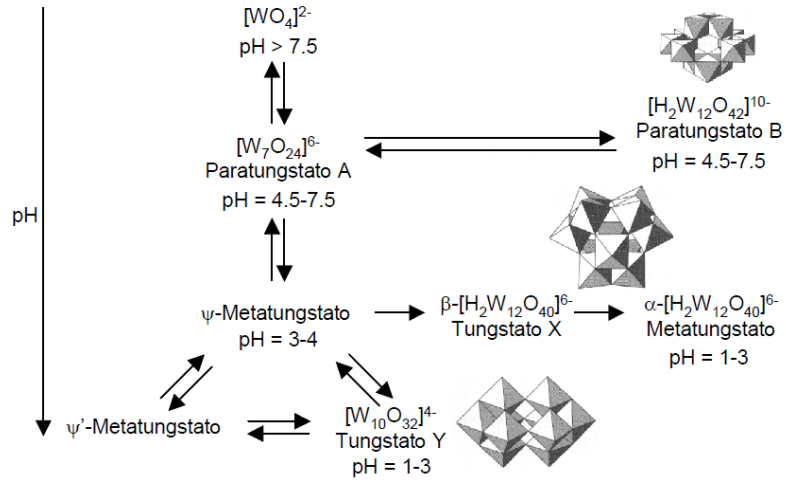


Figura 11. Equilíbrio químico de espécies de tungstato formadas em meio aquoso quando uma solução contendo íons WO_4^{2-} (0,1 a 1 mol L^{-1}) é acidificada. Adaptado de Vlies (2002, p. 5) e Finlayson (2006, p. 19).

3.4 Dispersão de nanopartículas de zircônia

Uma desvantagem das sínteses realizadas em meio aquoso é que estes processos geralmente são acompanhados pela formação de *clusters* ou agregados, especialmente nos casos em que o material ainda apresente muitos grupos hidroxila em sua superfície. Isso ocorre já que as partículas coloidais formadas (tamanhos entre 1 nm e 1 µm) apresentam uma elevada área superficial específica e, portanto, uma elevada energia superficial que é diminuída quando ocorre a aglomeração entre elas, na maioria das vezes por meio de forças atrativas de van der Waals e ligações de hidrogênio (Shaw, 1975; Oliveira *et al*., 2000).

Como consequência, a formação desses aglomerados afeta a reologia das suspensões, bem como a microestrutura do material conformado. Por exemplo, um sistema com partículas aglomeradas conduz à formação de corpos porosos com propriedades mecânicas inferiores, enquanto que uma dispersão coloidal estável proporciona a obtenção de compactos com alta densidade a verde e microestrutura homogênea, devido ao melhor empacotamento das partículas (Oliveira *et al*., 2000). No caso deste trabalho, deseja-se produzir uma dispersão coloidal estável de partículas de zircônia de modo que seja possível consolidá-las por ultracentrifugação para a obtenção de corpos de zircônia transparentes de forma controlada.

Dessa forma, para minimizar e ou evitar a formação de aglomerados é necessário que as forças repulsivas entre as partículas excedam as forças atrativas. As forças de repulsão podem se originar basicamente por meio de três mecanismos: eletrostático, estérico e eletroestérico. O impedimento eletrostático está relacionado ao fato de que a maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando em contato com um meio polar. Essa carga superficial influencia a distribuição dos íons próximos a ela. Íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície, enquanto que íons de carga de mesmo sinal (co-íons) são repelidos para longe da superfície. Esse fato, somado à tendência à mistura provocada pela agitação térmica, leva à formação de uma dupla camada elétrica, constituída por uma superfície carregada (camada de Stern) e por uma camada difusa em que se distribuem os contra-íons (em excesso para manter a neutralidade elétrica) e co-íons (Shaw, 1975).

A espessura da dupla camada elétrica e, portanto, a distância entre as partículas pode ser manipulada por meio da força iônica do meio (Oliveira *et al*., 2000): quanto menor a concentração de íons em solução ou quanto menor a sua carga elétrica, maior será a tendência de esses íons estarem presentes na dupla camada elétrica das partículas e, portanto, maior será a distância entre elas, favorecendo a sua dispersão. O pH também auxilia na dispersão das partículas: quanto mais afastado estiver o pH do meio em relação ao pH do ponto isoelétrico do material (pH_{PIE}), menor é a tendência à aglomeração, já que a superfície do material apresentará um excesso de cargas positivas ($pH < pH_{PIE}$) ou negativas ($pH > pH_{PIE}$), aumentando a repulsão entre as partículas.

O impedimento estérico ocorre quando há a adsorção superficial de espécies orgânicas que dificultem a aproximação das partículas por impedimento mecânico. Essas espécies orgânicas adsorvidas aumentam a afinidade partícula-solvente, o que auxilia na sua dispersão (Shaw, 1975; Oliveira *et al*., 2000). Nesse tipo de mecanismo, o potencial elétrico na camada de Stern e a força iônica do meio não interferem na estabilização das partículas (Oliveira *et al*., 2000).

Já o mecanismo eletroestérico está relacionado à adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas, no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico (Oliveira *et al*., 2000). A adsorção dessas moléculas modifica as características originais da superfície da partícula e, com isso, os íons presentes no meio líquido são

influenciados pelo potencial elétrico resultante do recobrimento superficial da partícula (Oliveira *et al*., 2000).

No caso da síntese da ZrO_2 a partir do ZrW_2O_8, optou-se pela utilização da trietanolamina (TEOA) (**Figura 12**) como surfactante, no momento da produção de zircônia, a fim de fornecer uma barreira eletrostática à formação de aglomerados. Essa substância foi escolhida por ser solúvel em água, por apresentar uma cadeia carbônica pequena (1,24 nm) (Xu *et al*., 2010), e por já se conhecer o seu potencial de dificultar a aglomeração das partículas de zircônia nanocristalina devido a outros trabalhos existentes na literatura (Chen *et al*., 2009; Wang *et al*., 2013).

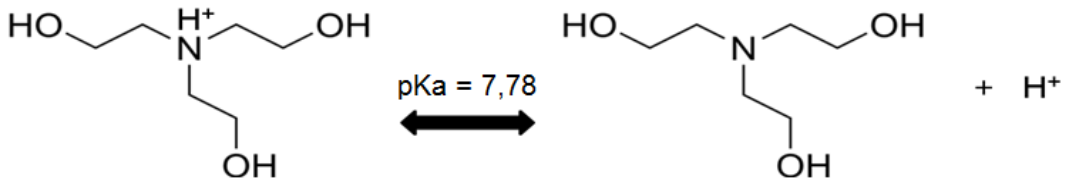


Figura 12. Trietanolamina (TEOA) na sua forma ácido-base conjugada (adaptado de Kishore *et al*., 2004).

3.5 Consolidação de dispersões coloidais de zircônia

A formação de um corpo cerâmico a partir de soluções/suspensões coloidais pode ocorrer de diversas formas como sumarizado no **Quadro 2**. No entanto, de um modo geral, a formação do sólido pode ocorrer de três formas: pela remoção do fluido, pelo fluxo de partículas e por processos de gelificação (Lewis, 2000).

Como os processos em que o mecanismo de consolidação se dá pela remoção de fluido e por gelificação necessitam de um alto teor de sólidos na solução/suspensão coloidal, tais processos são limitados em relação à consolidação de dispersões coloidais mais diluídas (Trunec e Misak, 2014) (teor volumétrico de sólidos inferior a 20 %). Sendo assim, neste trabalho optou-se pela consolidação das partículas coloidais produzidas e dispersas por meio de ultracentrifugação, na qual a utilização de uma força centrípeta (141000 g) acelera o processo de sedimentação das partículas independente do teor de sólidos da amostra.

Uma desvantagem do método de consolidação por centrifugação está relacionada com a sedimentação diferencial, devido às diferenças no tamanho das partículas, suas densidades e diferentes fases. No entanto, existem formas de se evitar a sedimentação diferencial, tais

como: usar suspensões fracamente floculadas (Lange, 1986) ou coaguladas (Velamakanni *et al.*, 1990); ou utilizar suspensões com altas frações volumétricas de sólidos, em que as partículas estejam se repelindo, ou seja, dispersas (Huisman *et al*., 1994).

Quadro 2. Principais métodos de conformação de soluções/suspensões coloidais classificados pelo seu mecanismo de consolidação (adaptado de Lewis, 2000, p. 2351).

	Método de conformação	**Mecanismo de consolidação**	**Formato**
Remoção do fluido	*Slip casting*	O fluido flui para os poros de um molde devido à capilaridade.	Complexo, 3D e com paredes finas.
	Filtração com pressão	O fluido flui através de um filtro poroso devido à aplicação de pressão.	Simples, 3D.
	Consolidação osmótica	O fluido flui através de uma membrana semipermeável devido a uma diferença de pressão osmótica.	
	Tape casting	O fluido é removido por evaporação.	Simples, 2D e camadas finas.
	Robocasting		Complexo, 3D.
Fluxo de partículas	Consolidação por centrifugação	As partículas fluem devido à força gravitacional.	Complexo, 3D.
	Deposição eletroforética	As partículas fluem devido à aplicação de um campo elétrico.	Simples, 2D ou 3D.
Gelificação	Moldagem por injeção em meio aquoso	Um gel orgânico físico se forma como resposta a uma mudança de temperatura.	Complexo, 3D.
	Gelcasting	Uma rede orgânica com ligações cruzadas se forma devido a reações químicas.	
	Direct coagulation casting	Um gel coloidal se forma devido à floculação.	
	Robocasting		

Trabalhos envolvendo a consolidação de partículas nanométricas de zircônia por centrifugação são escassos na literatura. Como exemplo pode ser citado o trabalho de Rhodes (1981), em que um pó de zircônia estabilizada com ítria (12,5 nm) foi inicialmente suspenso em água a um pH de 1,2 com HCl; a suspensão foi deixada sedimentar por 72 h para que então o sobrenadante fosse removido e centrifugado por 1429 g, aproximadamente, por

180 min. Os autores verificaram que o pó disperso proporcionou a obtenção de um sólido com densidade relativa muito próxima à teórica em uma temperatura inferior (1100°C, densidade relativa próxima a 100 %) à do pó aglomerado (1500°C, densidade relativa de 95 %).

Já Yoshikawa e Ikeda (1986) prepararam uma dispersão de zircônia parcialmente estabilizada (30-50 nm) por meio de moagem, ultrassom, acidificação do pH e diluição e realizaram etapas intermediárias de centrifugação para a remoção de parte do pó que não havia sido desaglomerado. Ao final, o sobrenadante foi ultracentrifugado a 200000 g e o compacto de zircônia obtido foi seco e sinterizado a 1300°C por 4 h. Mesmo com todo esse procedimento, o sólido obtido, apesar de ser pouco poroso, ainda apresentou microtrincas devido à existência de partículas com diferentes tamanhos que sinterizaram com taxas distintas. Além disso, o compacto obtido apresentou semitransparência quando foi adicionado álcool polivinílico (PVA) na dispersão.

Recentemente, Trunec e Misak (2014) produziram compactos de zircônia parcialmente estabilizada com ítria semitransparentes a partir de uma suspensão aquosa comercial (5 % em volume) de partículas de 10-15 nm, estabilizadas em meio ácido, e pré-concentrada por osmose para que se obtivesse um teor volumétrico de sólidos de 14 %. A suspensão concentrada foi centrifugada a 54500 g por 30 min. Uma vez que a consolidação permitiu um empacotamento regular e com poucos defeitos e poros, foi possível obter um corpo de zircônia com maior transparência após prensagem isostática a quente do corpo consolidado e pré-sinterizado.

O diferencial da consolidação das partículas neste trabalho refere-se ao fato de que o material de partida é a própria solução coloidal obtida na síntese por meio da adição de TEOA e purificada por diálise para a remoção de impurezas. Dessa forma, a dispersão do material está realizada de modo a dificultar a formação de agregados rígidos das partículas primárias. Em contrapartida, os demais estudos presentes na literatura partem de um pó de zircônia que é então disperso para ser centrifugado, como verificado nos exemplos acima, o que permite eliminar aglomerados secundários, mas dificulta a eliminação de aglomerados primários.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram α-ZrW_2O_8 (WAH CHANG CO., Albany - OR, USA), TEOA (99 %, QUIMEX), NaOH (97 %, VETEC), HCl (37 %, MERCK), KOH (85 % NUCLEAR) e HNO_3 (65 %, VETEC). Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

4.2 Síntese de zircônia sem adição de trietanolamina

Para a avaliação da influência dos parâmetros experimentais na produção de zircônia a partir do ZrW_2O_8, foram realizados os seguintes ensaios (**Figura 13**), mantendo-se constante a massa de tungstato de zircônio utilizada nas sínteses (0,2 g para 100 mL de solução de NaOH):

- Efeito da concentração da solução de NaOH (1, 2, 3, 4 e 5 mol L^{-1}), a 80°C por 5 h;
- Efeito do tempo de reação (5 e 10 min; 1, 3, 5, 8 e 10 h), a 80°C e com NaOH 1 mol L^{-1}; e
- Efeito da temperatura (60, 70, 80, 90 e 100°C)[4], por 5 h e com NaOH 2 mol L^{-1}.

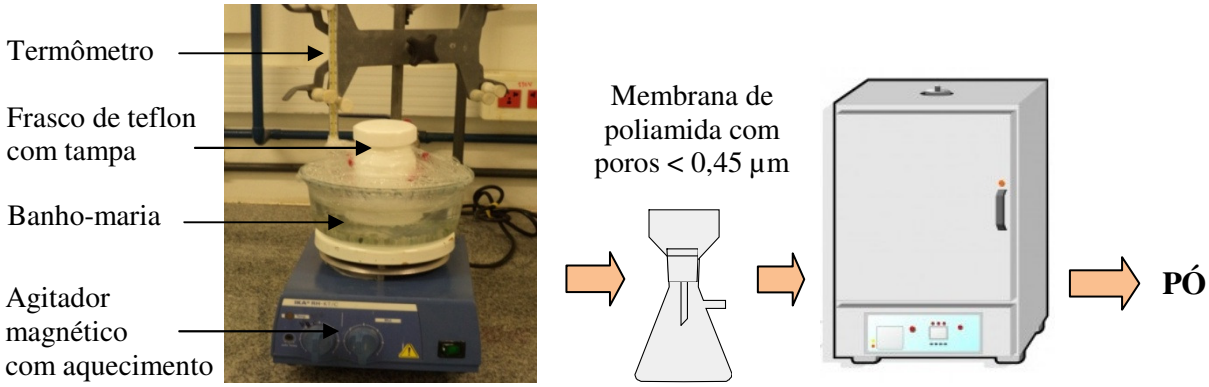


Figura 13. Materiais utilizados para a realização dos ensaios de produção de zircônia a partir do tungstato de zircônio.

[4] Para a síntese a 100°C, a solução de NaOH foi aquecida diretamente sobre a chapa de aquecimento, até a ebulição, em uma caneca de aço inoxidável com revestimento interno de Teflon, e mantida sob refluxo com auxílio de um vidro de relógio posicionado sobre a abertura da caneca.

Todos os ensaios foram realizados em frascos de Teflon fechados, sob agitação magnética e em banho-maria, sendo que o tungstato de zircônio somente era adicionado ao frasco reacional quando a solução de NaOH atingisse a temperatura desejada. Após o tempo de reação desejado, as suspensões eram retiradas do banho-maria e mantidas no frasco de Teflon por 20 min para que esfriassem. Em seguida, as suspensões eram filtradas a vácuo e os pós retidos na membrana eram lavados com água deionizada até pH neutro e secos em estufa a 120°C por 12 h para posterior caracterização.

4.3 Síntese de zircônia com adição de trietanolamina

4.3.1 Efeito da temperatura

Foram realizados ensaios com adição de 0,2 g de ZrW_2O_8 a 100 mL de uma solução contendo TEOA 3,38 mol L^{-1} e NaOH 1 mol L^{-1} à temperatura ambiente (por 24 h), e à 60°C e 80°C por 5 h, sob agitação magnética em béqueres de vidro.

4.3.2 Efeito da concentração de TEOA

Este teste foi realizado com o objetivo de se determinar qual a concentração de TEOA necessária para manter a maior quantidade de material disperso ao final de 5 h de processo. Para tal, foram realizados ensaios a 80°C (em banho-maria) adicionando-se 0,2 g de ZrW_2O_8 a 100 mL de uma solução contendo NaOH 1 mol L^{-1} e TEOA nas seguintes concentrações: 0,338; 3,38; 3,75; 4,5 e 7,125 mol L^{-1}, sob agitação magnética em béqueres de vidro. Os precipitados formados foram lavados com água deionizada até pH neutro, por filtração a vácuo, secos em estufa a 120°C por 12 h e pesados em balança analítica.

4.3.3 Consolidação das partículas por ultracentrifugação

As soluções coloidais foram preparadas da seguinte forma: utilizaram-se 100 mL de uma solução contendo NaOH 1 mol L^{-1} e TEOA 3,75 mol L^{-1}, que foram aquecidas em banho-maria até 80°C em frascos de Teflon e, em seguida, adicionou-se ZrW_2O_8 em pó

(0,2 g) sob agitação magnética. O sistema foi deixado sob agitação, nessa temperatura, por um período de 5 h.

Em seguida, as soluções foram dialisadas contra água deionizada até que o pH das mesmas diminuísse de ~14 para ~10, utilizando-se membranas de diálise Spectra/Por 7 (MWCO: 1000 Da), trocando-se o dialisado a cada 2 h. O potencial hidrogeniônico (pH) e a condutividade elétrica (σ, em mS cm^{-1}) das soluções coloidais foram medidos utilizando-se o equipamento WTW inoLab 720.

Para a consolidação das partículas por ultracentrifugação, foi ajustado o pH das soluções coloidais retidas pela membrana de diálise para 10, 8 e 6 com uma solução de HCl 3 mol L^{-1} e as soluções resultantes foram passadas por um filtro de seringa com membrana de acetato de celulose possuindo poros de 200 nm de diâmetro. Em seguida, foi realizada a ultracentrifugação dessas soluções por 24 h, a 28000 rpm (141000 g) e a 20°C, utilizando-se uma ultracentrífuga OPTIMA L-100XP da BECKMAN COULTER no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) operando com um rotor do tipo *swinging-bucket*. Os sobrenadantes foram retirados aos poucos e os sólidos formados foram secos ao ar em lamínulas de vidro para posterior caracterização (**Figura 14**).

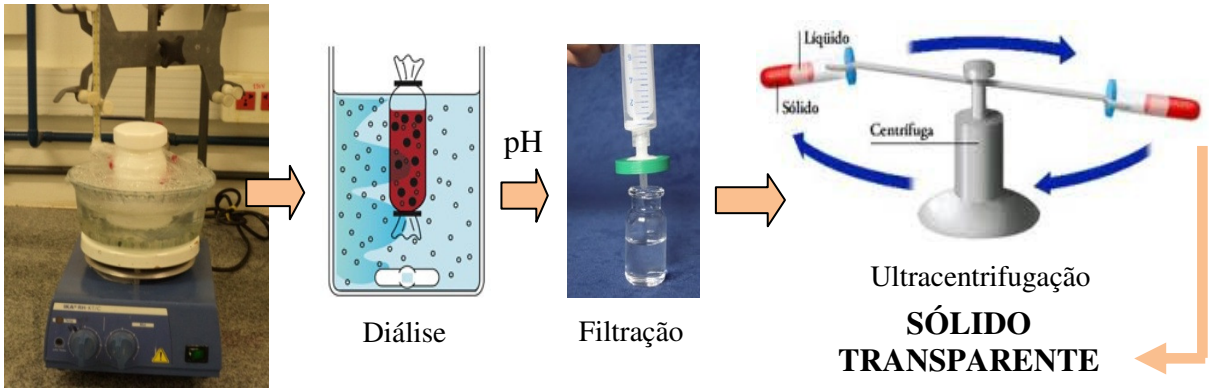


Figura 14. Etapas para a produção do sólido transparente com a adição de TEOA na síntese da zircônia.

O tempo de 24 h de ultracentrifugação a 28000 rpm foi calculado de acordo com a lei de Stokes modificada para o caso de processos de sedimentação acelerados pelo uso de centrífugas (**Equação 1**). Essa lei admite que as partículas são esféricas e atingirão uma velocidade terminal em um fluxo não turbulento (Jillavenkatesa *et al*., 2001).

$$t = \frac{18\eta_L \ln\left(\frac{r_t}{r_o}\right)}{d^2(\rho_P - \rho_L)\omega^2}$$ **Equação 1**

Na **Equação 1**, t é o tempo de centrifugação (s); η_L é a viscosidade do líquido (g $m^{-1}s^{-1}$); r_0 e r_t são as posições radiais das partículas antes e após a centrifugação (m); d é o diâmetro da partícula (m); ρ_P e ρ_L são as densidades da partícula e do líquido, respectivamente (g m^{-3}); ω é a velocidade angular ($\omega = 2\pi$ RPM/60; em rad s^{-1}). Para o cálculo, considerou-se que as partículas apresentariam diâmetros iguais a 2 nm e que elas necessitariam percorrer uma distância de 8 cm de coluna líquida para sedimentar no fundo do frasco da centrífuga.

4.3.4 Efeito da massa de ZrW_2O_8 e do tempo de síntese

De um modo geral, a quantidade de material obtido ao final da ultracentrifugação era muito pequena (inferior a 10 mg) e, além disso, a resistência mecânica dos corpos era muito baixa. Dessa forma, visando aumentar esses dois parâmetros, realizaram-se sínteses empregando maiores massas de ZrW_2O_8 (em torno de 0,27 g) em 100 mL de solução contendo NaOH 2 mol L^{-1} e TEOA 3,75 mol L^{-1}, a 80°C, por 1 h e 10 h. Em seguida, as soluções coloidais foram dialisadas até pH ~10, acidificadas até pH 6, passadas através de uma membrana de poros de 200 nm e ultracentrifugadas a 28000 rpm por 24 h.

4.4 Caracterização dos materiais produzidos

O **Quadro 3** sumariza as técnicas de caracterização que foram utilizadas para cada tipo de material produzido, bem como quais as informações obtidas sobre os materiais em cada uma delas.

Quadro 3. Técnicas de caracterização realizadas para os diferentes materiais produzidos neste trabalho.

Características	Técnicas	Amostra	
		Pó sem TEOA	***Sólido consolidado****
Cristalográficas (fases, cristalinidade)	Difração de raios X	X	X
	Microscopia eletrônica de transmissão	X	X#
	Espectroscopia Raman	X	X
Morfológicas (forma, tamanho, aglomeração, área superficial específica, densidade)	Microscopia óptica		X
	Microscopia eletrônica de varredura	X	X
	Microscopia eletrônica de transmissão	X	X#
	Adsorção de gás nitrogênio	X	
	Picnometria a gás hélio	X	
Químicas (estruturais e de superfície)	Espectroscopia de energia dispersiva	X	X
	Fluorescência de raios X	X	
	Espectroscopia de infravermelho	X	X
	Potencial zeta	X	X#
Térmicas (perdas de massa, transições de fase)	Análise térmica simultânea	X	X

* Consolidado na ultracentrífuga após adição de TEOA.
# As imagens de microscopia eletrônica de transmissão e o potencial zeta das amostras com TEOA foram avaliados em relação às soluções coloidais obtidas e não ao sólido consolidado por ultracentrifugação.

4.4.1 Análise elementar semiquantitativa

O objetivo principal da utilização de técnicas de análise elementar foi conferir se as condições experimentais empregadas promoviam a remoção completa do tungstênio e, também, identificar a presença de impurezas. Para tanto, optou-se pela espectroscopia de energia dispersiva acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (*energy dispersive spectroscopy* – EDS) e pela espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (*energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry* – EDXRF) para a análise elementar de todas as amostras de pó produzidas. Complementarmente, foram realizadas imagens de mapeamento dos elementos tungstênio e zircônio nas amostras de pó produzidas por 5 min e 10 h com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C por meio da técnica de microfluorescência de raios X.

Os espectros de EDS dos materiais particulados e dos sólidos consolidados por ultracentrifugação foram obtidos em um microscópio eletrônico de varredura SSX-550 da SHIMADZU, operando a 15 kV, com um tempo de aquisição de 15 min e com uma distância de trabalho de 16 mm, no Laboratório Central de Microscopia "Professor Israel Baumvol"

(LCMicro) da UCS. Já a semiquantificação dos elementos Zr e W nas amostras de pó foi realizada em um espectrômetro EDX-7000 da SHIMADZU no IMC; para tanto, as amostras sem tratamento-prévio foram transferidas a porta-amostras contendo filmes de Mylar e excitadas por meio de raios X emitidos por um tubo de ródio operando a 50 kV. A semiquantificação foi realizada empregando-se o método de Parâmetros Fundamentais, com um tempo de aquisição de 100 s e fenda de 3 mm; esta técnica foi a que se mostrou mais adequada para a semiquantificação desses elementos com base em análises realizadas com um material de referência (ZrW_2O_8).

A análise de microfluorescência de raios X foi realizada em parceria com a empresa BRUKER, na Alemanha, utilizando-se o espectrômetro M4 Tornado. Para tal análise, as amostras de pó (~ 25 mg) foram utilizadas sem tratamento prévio e colocadas entre dois filmes de Teflon (transparentes aos raios X) nos porta-amostras e excitadas por meio de raios X emitidos por um tubo de ródio operando a 50 kV e 600 µA. As imagens de mapeamento foram realizadas em uma área de 1,2 mm^2.

No caso dos sólidos obtidos por ultracentrifugação, a semiquantificação elementar foi realizada em termos de ZrO_2 e WO_3, e foi obtida por meio de uma curva de calibração confeccionada a partir da simulação de espectros de energia dispersiva utilizando o software DTSA-II Gemini do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) (http://www.cstl.nist.gov/div837/837.02/epq/dtsa2/) (**Figuras 15** e **16**).

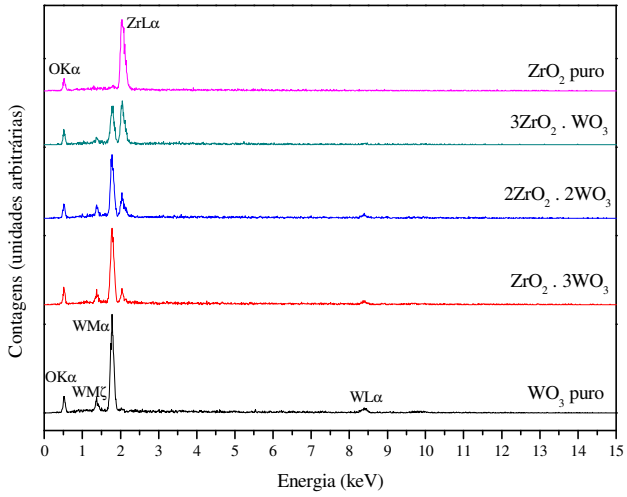


Figura 15. Simulação de espectros de EDS para amostras contendo diferentes teores de ZrO_2 e WO_3.

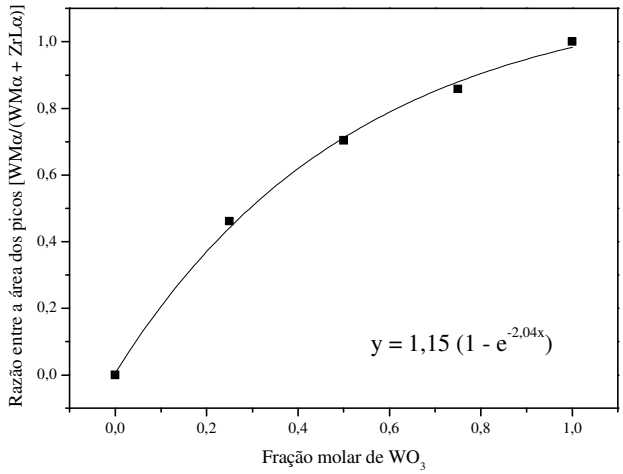


Figura 16. Curva de calibração obtida por simulação de Monte Carlo.

As simulações de Monte Carlo foram realizadas utilizando-se uma tensão de aceleração de 15 kV, sonda de Si(Li), 1 nA.s e um ângulo de incidência de 0°, condições semelhantes às utilizadas para as medidas experimentais. A integração dos picos referentes às energias do ZrLα e WMα foi realizada utilizando-se o software FitYK (http://fityk.nieto.pl/).

4.4.2 Microscopia óptica e microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão

As imagens de microscopia óptica (*optical microscopy* – OM) dos sólidos consolidados por ultracentrifugação foram obtidas utilizando-se o microscópio USB AIGO, com uma magnificação de 180 vezes, no IMC. Já as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy* – SEM) do ZrW_2O_8 e dos pós produzidos com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C por 5 min, 5 h e 10 h; NaOH 5 mol L^{-1} por 5 h a 80°C; e NaOH 2 mol L^{-1} por 5 h a 60°C e 100°C foram realizadas em um microscópio com emissão de campo Mira3 LM da TESCAN no LCMicro da UCS, operando com uma tensão de aceleração de 15 kV com metalização prévia de ouro.

Anteriormente à aquisição das imagens de SEM, os pós foram suspensos em água (no caso do ZrW_2O_8) ou em solução de HCl 0,01 mol L^{-1} (no caso das amostras de ZrO_2) com uso de ponteira ultrassônica por 4 min, depositados no porta-amostra de alumínio e secos em estufa. Também foram realizadas imagens para mapeamento dos elementos Zr e W nas amostras de pó. Já as micrografias eletrônicas de varredura dos sólidos obtidos na ultracentrifugação foram obtidas em um microscópio SSX-550 da SHIMADZU, no LCMicro da UCS, com uma tensão de aceleração de 5 kV, sem metalização prévia.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy* – TEM) da amostra produzida com NaOH 1 mol L^{-1} por 1 h a 80°C foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) em um microscópio JEOL JEM-2010 operando com uma tensão de aceleração de 200 kV. Para esta análise, o pó foi disperso em acetonitrila com o uso de ultrassom e um filme fino dessa suspensão foi depositado em um *grid* de cobre coberto com filme de carbono.

Já em relação às amostras contendo TEOA, as imagens obtidas por TEM referem-se às soluções coloidais em pH 10 (após diálise e sem filtrar) e em pH 6 (após filtração) de uma amostra produzida com 0,2 g de ZrW_2O_8 em 100 mL de NaOH 2 mol L^{-1} e TEOA 3,75 mol L^{-1} por 5 h a 80°C. As soluções coloidais, sem tratamento prévio, foram depositadas sobre o *grid* de cobre coberto com filme de carbono e analisadas em um microscópio JEOL JEM-2010 operando com uma tensão de aceleração de 200 kV no CETENE. A análise das imagens para determinação do tamanho dos cristalitos e das distâncias interplanares foi realizada utilizando-se o software Image J (http://imagej.nih.gov/ij/docs/examples/tem/).

4.4.3 Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X (*X ray diffraction* – XRD) de todos os materiais produzidos foram obtidos em um difratômetro LABX XRD-6000 da SHIMADZU utilizando-se a radiação do $Cu_{K\alpha}$ (λ = 0,15418 nm) no LCMicro da UCS. As análises dos pós obtidos sem adição de TEOA foram realizadas com um passo de 0,05°, tempo de integração de 2 s, com o uso de fendas de divergência e espalhamento de 1° e recebedora de 0,15 mm e com uma rotação de 10 rpm entre 2θ igual a 5° e 65°. Já os sólidos consolidados por ultracentrifugação foram analisados com um passo de 0,05°, tempo de integração de 10 s, com o uso de fendas de divergência e espalhamento de 1° e recebedora de 0,30 mm, sem rotação, entre 2θ igual a 15° e 40°.

O tamanho do cristalito das amostras de pó foi calculado levando-se em consideração apenas o pico de difração mais intenso (2θ = 30,2°). Para tal, foi realizado o ajuste de uma função pseudo-Voigt ao padrão de difração com o auxílio do software GnuPlot (http://www.gnuplot.info/) e o tamanho do cristalito foi obtido pelo método da largura integral proposto por Keijser (*apud* Young, 1993) (**Equações 2** a **5**), descontando-se a contribuição instrumental para o alargamento dos picos. De acordo com esse método, é possível separar a contribuição do tamanho do cristalito e das microtensões residuais para o alargamento dos

picos. Para fins de comparação com a literatura (ver **Figura 24**), no entanto, também se obteve o tamanho de cristalito de acordo com a equação de Scherrer (**Equação 6**) descontando-se a contribuição instrumental para o alargamento dos picos.

$$\beta = \frac{\pi\Gamma}{2[\eta + (1-\eta)\sqrt{\pi \ln 2}]} \qquad \textbf{Equação 2}$$

$$\frac{\beta_L}{\beta} = 0{,}017475 + 1{,}500484\eta - 0{,}534156\eta^2 \qquad \textbf{Equação 3}$$

$$\beta_S = \beta_{L\,amostra} - \beta_{L\,instrumental} \qquad \textbf{Equação 4}$$

$$< D >_V = \frac{\lambda}{\beta_S cos\theta} \qquad \textbf{Equação 5}$$

$$< D >_V = \frac{0{,}9\lambda}{\Gamma cos\theta} \qquad \textbf{Equação 6}$$

Nas expressões acima, β é a largura integral (área/amplitude) (rad); Γ é a largura a meia altura (rad); η é o fator de ponderação (unidade adimensional); β_L é a largura integral em relação ao ajuste Lorentziano (rad); β_S é a largura integral descontando a contribuição instrumental (rad); $<D>_V$ é o tamanho médio (ponderado pelo volume) do cristalito (nm); λ é o comprimento de onda da radiação (nm); θ é o semi-ângulo de espalhamento (grau).

4.4.4 Análise térmica simultânea

As análises térmicas por termogravimetria (*thermogravimetry* – TG) e por calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry* – DSC) dos pós (15 mg) e dos sólidos obtidos por ultracentrifugação (5 mg) foram realizadas simultaneamente utilizando-se o equipamento STA 449 da NETZSCH no IMC. Em relação às amostras de pó, foram avaliadas aquelas produzidas com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C por 5 e 10 min e 1, 3, 5, 8 e 10 h; com NaOH 1, 2 e 5 mol L^{-1} a 80°C por 5 h; e com NaOH 2 mol L^{-1} por 5 h a 60, 80 e 100°C.

A análise dos pós foi realizada em duas etapas no próprio equipamento de análise térmica. Na primeira etapa, as amostras, em cadinhos de platina, foram tratadas a vácuo a 80°C por 1 h para remoção de água fracamente ligada e então resfriadas à temperatura ambiente sob vácuo. Na segunda etapa, as amostras foram aquecidas até 1000°C, em atmosfera de argônio (fluxo de 40 mL min^{-1}), com uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1}.

Os gases liberados durante o aquecimento das amostras foram analisados em um espectrômetro de massas quadrupolar QMS 403 da NETZSCH acoplado ao equipamento de análise térmica.

Para a análise dos sólidos obtidos na ultracentrifugação, foi utilizado nitrogênio como gás de proteção (fluxo de 20 mL min^{-1}) e como gás de purga (fluxo de 40 mL min^{-1}) até 600°C com uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1}. Em seguida, a atmosfera foi trocada para ar sintético e o aquecimento continuou, nessa mesma taxa, até 1000°C.

4.4.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho de todas as amostras de pó, previamente secas a 120°C por 24 h, foi realizada por refletância difusa (*diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy* – DRIFTS), enquanto que os sólidos consolidados na ultracentrífuga foram analisados em pastilha de KBr (1% m/m). Essas análises foram realizadas em um espectrômetro Spectrum 400 da PERKIN-ELMER no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMat) da UCS. As varreduras foram realizadas de 4000 a 450 cm^{-1}, com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

4.4.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman de todas as amostras foram obtidos em um espectrômetro LabRAM HR Evolution 800 da HORIBA, equipado com um laser de He-Ne (λ = 632,8 nm) no IMC. Para análise dos pós, a varredura foi realizada de 100 a 1000 cm^{-1}, com 10 acumulações de 100 s, com rede de difração de 600 linhas mm^{-1}, fenda de 50 µm e utilizando-se a lente objetiva com ampliação de 50 vezes. Nesta análise, foram avaliadas todas as amostras de pó produzidas e as amostras tratadas termicamente a 1000°C em atmosfera de argônio, ou seja, amostras provenientes da análise de STA-QMS. Já para os sólidos obtidos na ultracentrifugação, a varredura foi realizada de 10 a 4000 cm^{-1}, com 10 acumulações de 10 s, rede de 600 linhas mm^{-1}, com a mesma fenda e lente objetiva que para os pós.

4.4.7 Área superficial específica, porosidade e densidade

As amostras avaliadas quanto à área superficial específica, porosidade e densidade foram evacuadas, à temperatura ambiente, por pelo menos 10 h antes da realização das análises. A área superficial específica do ZrW_2O_8 (0,55 g) e de amostras de zircônia (0,25 g) produzidas por diferentes tempos (5 min, 5 e 10 h) com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C foi determinada por meio de adsorção de nitrogênio, a 77 K, a uma pressão de saturação (P_o) de, aproximadamente, 715 mmHg, utilizando-se um analisador Gemini III 2375 da MICROMERITICS no Laboratório de Processos Cerâmicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

Aplicou-se o método proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET) em cinco pontos na região de pressões relativas (P/P_o) entre 0,05 e 0,2, em que P é a pressão absoluta em mmHg; a área de seção transversal do nitrogênio usada para fins de cálculo foi de 0,162 nm^2 (Sing *et al*., 1985). A área específica obtida pelo método BET (a_{BET}) pode ser considerada como sendo a área superficial específica total de amostras não-porosas, macroporosas e mesoporosas, ou seja, inclui a superfície externa e interna da amostra que são acessíveis ao adsorvato.

O diâmetro dos poros foi calculado usando o software do equipamento Gemini III 2375 levando-se em consideração o procedimento proposto por Barrett, Joyner e Halenda (BJH) (Barrett *et al*., 1951). Para tal, considerou-se que a espessura da monocamada de nitrogênio (t_{N2}, em nm) era equivalente à proposta por Halsey (*apud* Rouquerol *et al*., 2014) (**Equação 7**):

$$t_{N_2} = 0{,}354\left(\frac{5}{\ln\left(\frac{P_o}{P}\right)}\right)^{1/3} \qquad \textbf{Equação 7}$$

A determinação das curvas de distribuição de volume de poros seguiu o procedimento proposto por Barrett *et al*. (1951) e recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC) (Sing *et al*., 1985). O volume total de poros foi considerado como sendo o volume adsorvido quando a pressão relativa aproximou-se de 1.

A determinação da presença de microporos nas amostras de zircônia foi realizada pelo método empírico proposto por Sing (*apud* Sing e Williams, 2005) (α_S-plot), por meio da

construção de um gráfico de V_{ads} (em cm³ g^{-1}) em função de α_S (adimensional), em que V_{ads} corresponde ao volume de nitrogênio adsorvido pela amostra nas condições padrão de temperatura e pressão; e α_S corresponde à razão entre o volume de nitrogênio adsorvido em uma determinada pressão relativa (V_{ref}) e o volume adsorvido na pressão relativa de 0,4 ambos para uma amostra padrão ($V_{ref\,0,4}$).

O intercepto (V_{ads}) e a inclinação (s) da reta obtida na região linear da curva de V_{ads} em função de α_S quando se extrapola os dados para α_S = zero podem fornecer informações quanto, respectivamente, ao volume de microporos (V_{micro} em $cm^3\ g^{-1}$) (Tsotsas e Mujumbar, 2009) (**Equação 8**) e à área específica externa aos microporos da amostra ($a_{ext\text{-}micro}$ em $m^2\ g^{-1}$), sendo esta calculada de acordo com a **Equação 9** (Rouquerol *et al*., 2014), onde a_{ref} corresponde à área superficial específica (em $m^2\ g^{-1}$) do material de referência obtida por BET.

$$V_{micro} = V_{ads} 1{,}545.10^{-3} \qquad \textbf{Equação 8}^5$$

$$a_{ext-micro} = \frac{a_{ref}}{V_{ref\ 0,4}} s \qquad \textbf{Equação 9}$$

Utilizando-se as **Equações 8** e **9** para a região da formação de multicamadas (porção final da isoterma de adsorção que deve ser praticamente constante), foi possível calcular o volume total de poros (V_{total}) e a área superficial específica remanescente após a adsorção em todos os meso e macroporos ($a_{ext\text{-}meso}$), conforme procedimento descrito por Marczewski (2002). Para a construção do α_S-plot foram utilizados, como referência, o ZrW_2O_8 e uma amostra de zircônia comercial estabilizada com 3 % mol Y_2O_3 (TOSOH-3Y)[6].

Já a densidade real (ρ em g cm^{-3}) do ZrW_2O_8 e das amostras de zircônia produzidas por diferentes tempos (5 min, 5 e 10 h) com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C foi determinada por picnometria a hélio no Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana (FEI), em São Paulo, em um picnômetro AccuPyc II 1340 da MICROMERITICS. De posse das informações quanto à área superficial específica (a_{BET}) e da densidade das amostras, foi possível estimar o seu tamanho (d), por meio da **Equação 10** (Rouquerol *et al*., 2014) considerando-se que as partículas são esféricas:

[5] O fator $1{,}545.10^{-3}$ é usado para converter o volume de gás adsorvido nas condições padrão de temperatura e pressão (STP = *standard temperature and pressure*) para volume de líquido que está preenchendo os poros do material nessas mesmas condições e que, portanto, equivale ao volume do poro.

[6] Verificou-se, no entanto, que a amostra de zircônia comercial não possibilitou obter resultados satisfatórios para a construção do α_S-*plot* e, portanto, apenas serão apresentados os resultados utilizando-se o ZrW_2O_8 como referência.

$$d = \frac{6}{\rho a_{BET}}$$ **Equação 10**

4.4.8 Potencial zeta

O potencial zeta das amostras de pó produzidas com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C por 5 min e 10 h foi medido por meio de mobilidade eletroforética. Para a análise dos pós, as amostras (5 mg) foram suspensas em água ultrapura (10 mL) e parcialmente desaglomeradas com o uso de ponteira ultrassônica por 10 min e analisadas, a 25°C, no equipamento Delsa Nano C da BECKMAN COULTER no IMC. Foi possível construir uma curva de potencial zeta em função do pH para suspensões tituladas com KOH e HNO_3 1.10^{-3} mol L^{-1} de modo a determinar o ponto isoelétrico das amostras. Os valores de potencial zeta apresentados no trabalho correspondem à média de 10 medições sucessivas para cada valor de pH.

Já em relação às amostras produzidas com TEOA, somente foi possível avaliar o potencial zeta da solução coloidal em pH 10, sem nenhum tratamento prévio, utilizando o equipamento SZ-100 da HORIBA, na empresa Horiba Instruments, em Irvine na Califórnia (Estados Unidos). Os valores apresentados no trabalho correspondem à média do potencial zeta de duas soluções produzidas em épocas diferentes do ano e, portanto, com tempos de estocagem diferentes, sendo cada uma delas avaliada com 6 medições sucessivas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese de zircônia sem adição de trietanolamina

5.1.1 Análise elementar semiquantitativa

Todos os pós obtidos na reação entre o ZrW_2O_8 e o NaOH foram caracterizados por EDS e EDXRF e apenas os produzidos por 5 min e 10 h (com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C) foram analisados por microfluorescência de raios X. Em relação à análise de EDS, todas as amostras avaliadas apresentaram um espectro semelhante ao da **Figura 17b**. Comparando-se este espectro com o do ZrW_2O_8 (**Figura 17a**), foi possível verificar que a reação química entre o ZrW_2O_8 e o NaOH possibilitou remover quase que completamente o tungstênio dos materiais produzidos, fazendo com que os mesmos sejam compostos majoritariamente por átomos de Zr e O.

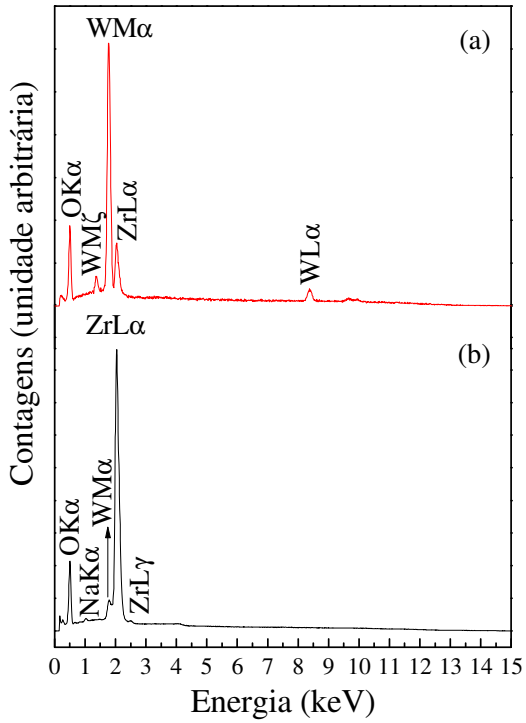


Figura 17. Espectros de energia dispersiva do *(a)* ZrW_2O_8 e do *(b)* pó obtido na síntese com NaOH 2 mol L^{-1} por 5 h a 80°C.

Por meio da análise elementar semiquantitativa realizada por EDS (**Figura 18**) foi possível verificar que, com exceção das amostras produzidas com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C por

5 min a 1 h, todas as demais apresentaram o elemento sódio como impureza remanescente. Estes íons possivelmente estão adsorvidos na superfície da zircônia formada, tendo em vista que no pH altamente alcalino da síntese (pH > 13) a superfície do óxido deve estar negativamente carregada.

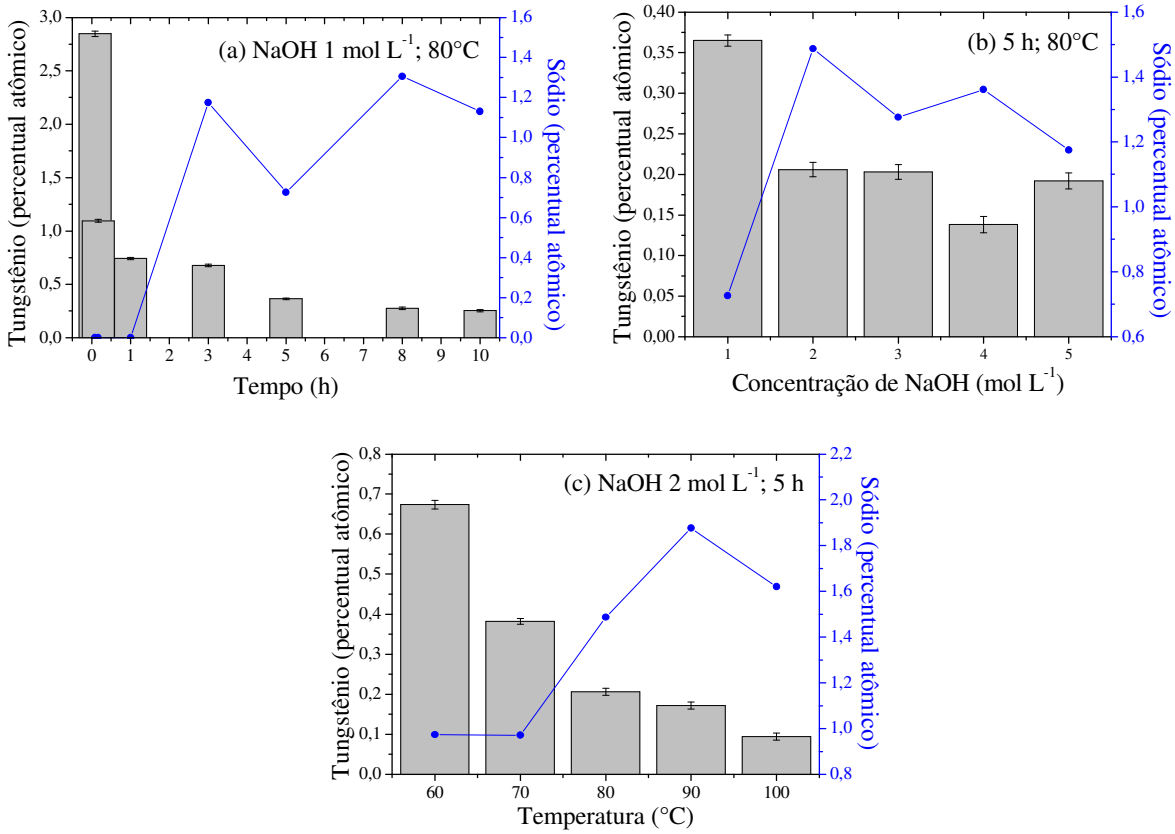


Figura 18. Efeito das condições experimentais na concentração dos elementos tungstênio e sódio obtida por meio das técnicas de EDXRF e EDS respectivamente.

Já a semiquantificação dos elementos zircônio e tungstênio, realizada por EDXRF, permitiu verificar que o teor de tungstênio nas amostras (**Figura 18**) foi dependente da condição experimental empregada, sendo que a sua concentração tende a diminuir com o aumento do tempo de reação, da concentração de NaOH e da temperatura utilizada na síntese. Comparando-se os resultados apresentados na **Figura 18**, pode-se verificar que as amostras que contêm mais tungstênio em sua composição são as que apresentam menos sódio adsorvido. Isso parece indicar que a reação entre o ZrW_2O_8 e o NaOH, com a possível substituição dos tetraedros de WO_4 por grupos OH, seguida da deprotonação das hidroxilas, é um processo que facilita a interação dos íons sódio com o material.

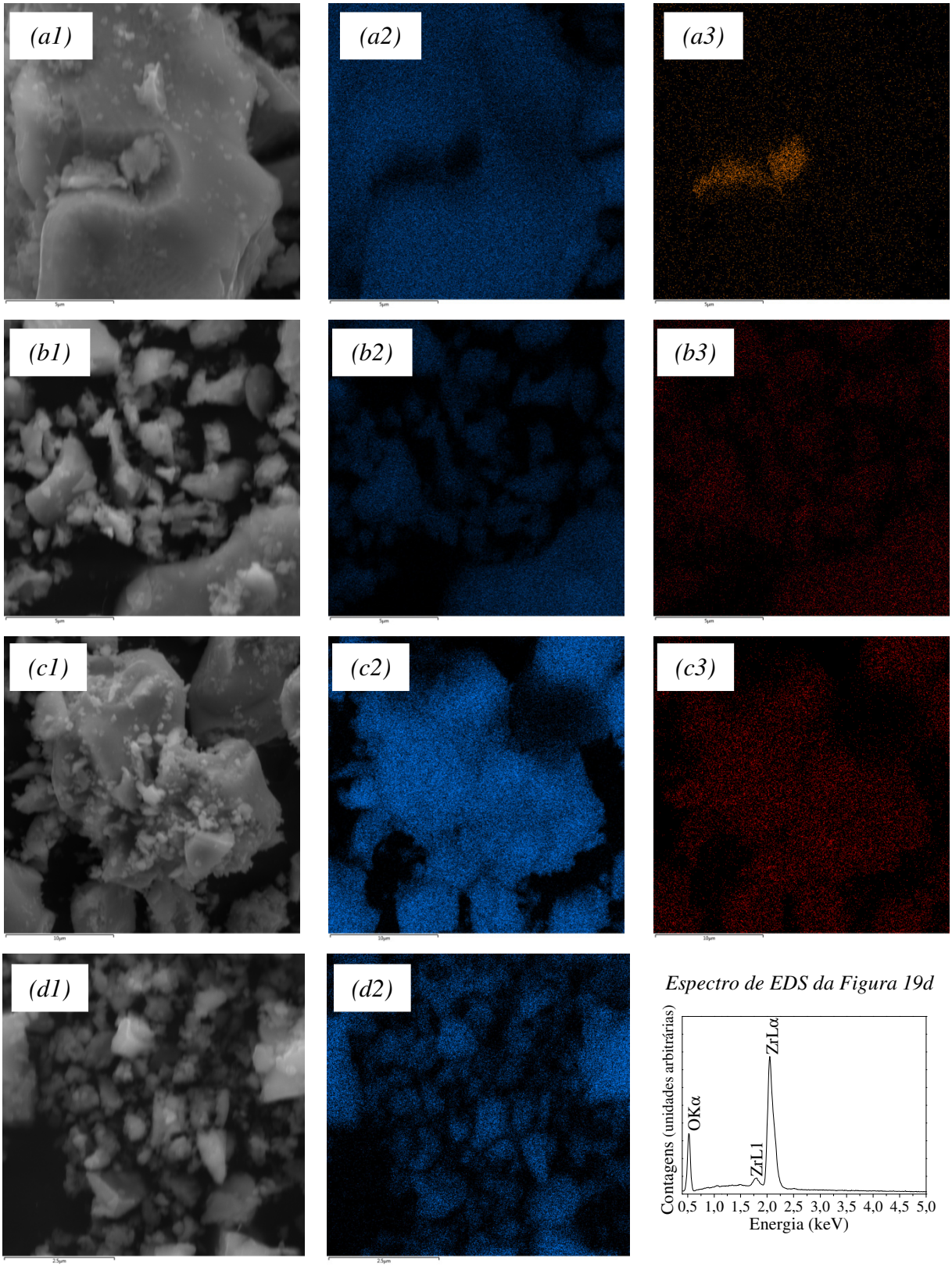


Figura 19. Imagens de mapeamento para as amostras sintetizadas por *(a-b)* 5 min e *(c-d)* 5 h com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C. *(1)* micrografia; *(2)* zircônio; *(3)* tungstênio.

Por meio de imagens de mapeamento de EDS da amostra produzida por apenas 5 min (**Figura 19a-b**), foi possível observar partículas ricas em tungstênio e pobres em zircônio e, ao mesmo tempo, a distribuição homogênea de ambos os elementos no restante do material. Resultado semelhante pode ser evidenciado pelas imagens de mapeamento realizadas por microfluorescência de raios X (**Figura 20a**).

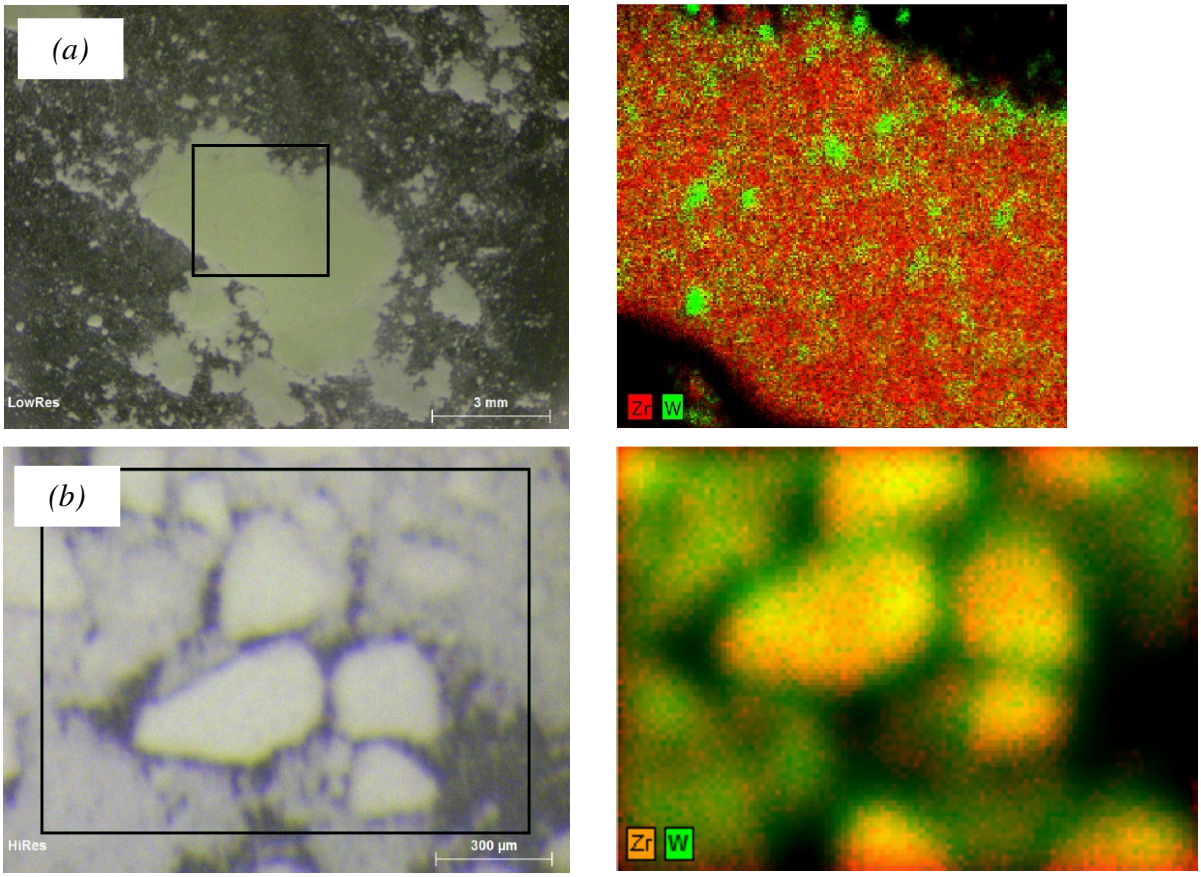


Figura 20. Imagens de mapeamento obtidas por microfluorescência de raios X das amostras produzidas por *(a)* 5 min e *(b)* 10 h com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C.

Já as amostras produzidas por 5 h (**Figura 19c-d**) e por 10 h (**Figura 20b**), no entanto, apresentaram uma distribuição homogênea de tungstênio ao longo de todo o material. Uma constatação importante no caso da amostra produzida por 5 h com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C, em contrapartida, foi a identificação de uma porção de aglomerados menores que não apresentaram tungstênio em sua composição (**Figura 19d**), como confirmado pelo espectro de EDS dessa porção da amostra (ao lado das imagens de mapeamento).

5.1.2 Difração de raios X

A **Figura 21** apresenta os padrões de XRD de algumas amostras produzidas com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C por diferentes tempos em comparação com o ZrW_2O_8. Verificou-se que a amostra produzida por 5 min apresentou um padrão de XRD com picos característicos de materiais bem cristalinos sobre um halo amorfo. Os picos cristalinos presentes nesta amostra (**Figura 21b**) podem ser atribuídos à presença de trióxido de tungstênio e zircônia monoclínica e tetragonal/cúbica, segundo comparação com padrões de XRD presentes em bancos de dados cristalográficos internacionais (*Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD). Comparando-se o padrão de XRD da amostra produzida por 5 min com o do ZrW_2O_8, observou-se que a presença dessas fases mais cristalinas parece ser devida ao próprio material precursor que pode apresentar esses óxidos como impurezas (**Figura 21b**).

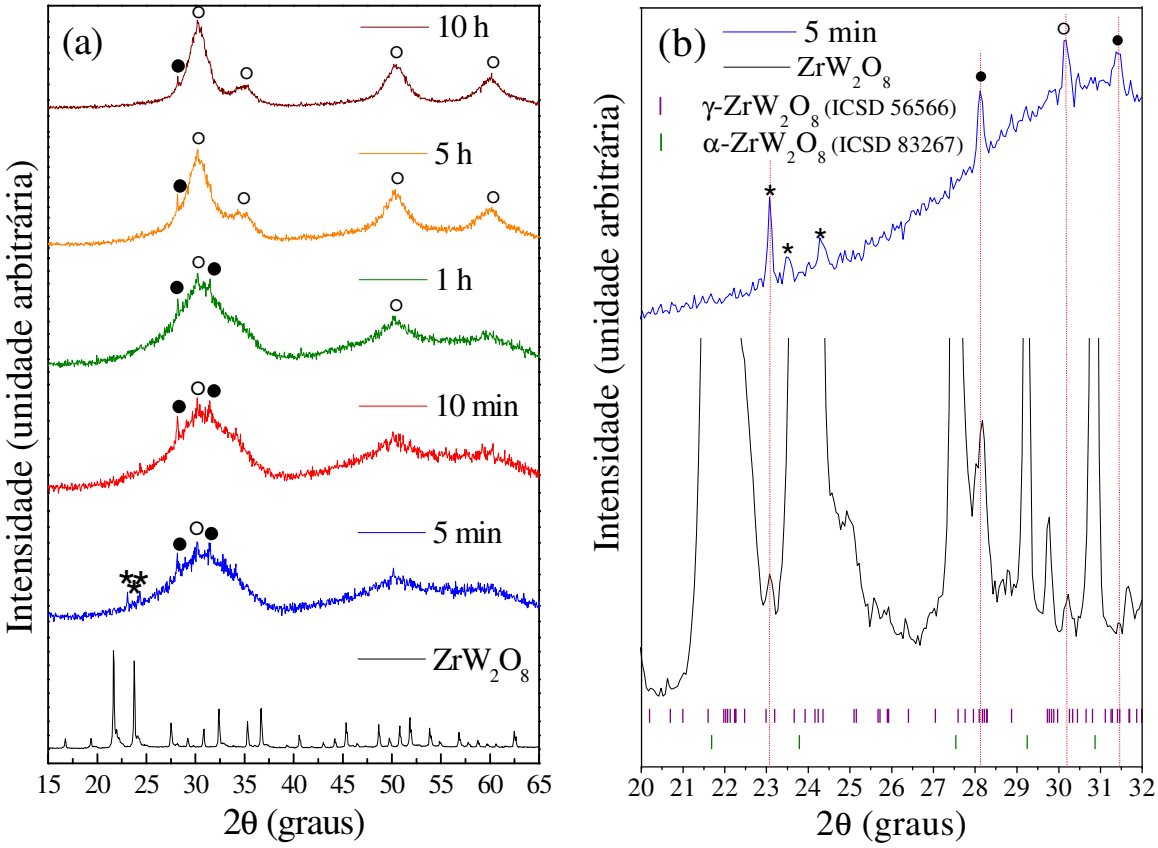


Figura 21. *(a)* Padrões de XRD das amostras produzidas na síntese com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C, por diferentes tempos, em comparação com o ZrW_2O_8 original; *(b)* evidência da presença de trióxido de tungstênio (✶ = ICSD 1620), zircônia monoclínica (● = ICSD 41572) e tetragonal/cúbica (○ = ICSD 97004 / 89429) no ZrW_2O_8 e na amostra produzida por apenas 5 min.

Verificou-se que os picos característicos do WO_3 (2θ = 24,4°, 23,3° e 23,8º), no entanto, já não existem mais na amostra produzida por 10 min (**Figura 21a**), o que parece indicar a sua transformação em íon tungstato (WO_4^{2-}) que é solúvel em meio alcalino. Já o pico característico da fase monoclínica da ZrO_2 (2θ = 28,2°) permaneceu mesmo após 10 h de processo. Em contrapartida, os demais picos que são característicos tanto da fase tetragonal quanto cúbica da zircônia vão sendo melhor definidos com o aumento do tempo de processo.

Dessa forma, a análise de XRD corroborou as imagens de mapeamento de EDS e de microfluorescência de raios X, tendo em vista que as partículas ricas em tungstênio e pobres em zircônio devem estar relacionadas à existência de WO_3 residual na amostra produzida por apenas 5 min. A distribuição homogênea de tungstênio nas amostras restantes e a falta de picos de XRD característicos de WO_3 parecem indicar que o tungstênio remanescente encontra-se dissolvido na rede cristalina da zircônia ou então em sua superfície.

A **Figura 22** apresenta o padrão de XRD para a amostra produzida com NaOH 2 mol L^{-1}, por 5 h a 80°C, bem como o ajuste da função pseudo-Voigt para o cálculo do tamanho dos cristalitos. Informações quanto aos parâmetros obtidos no ajuste para todas as amostras produzidas encontram-se resumidas no **Apêndice 1**.

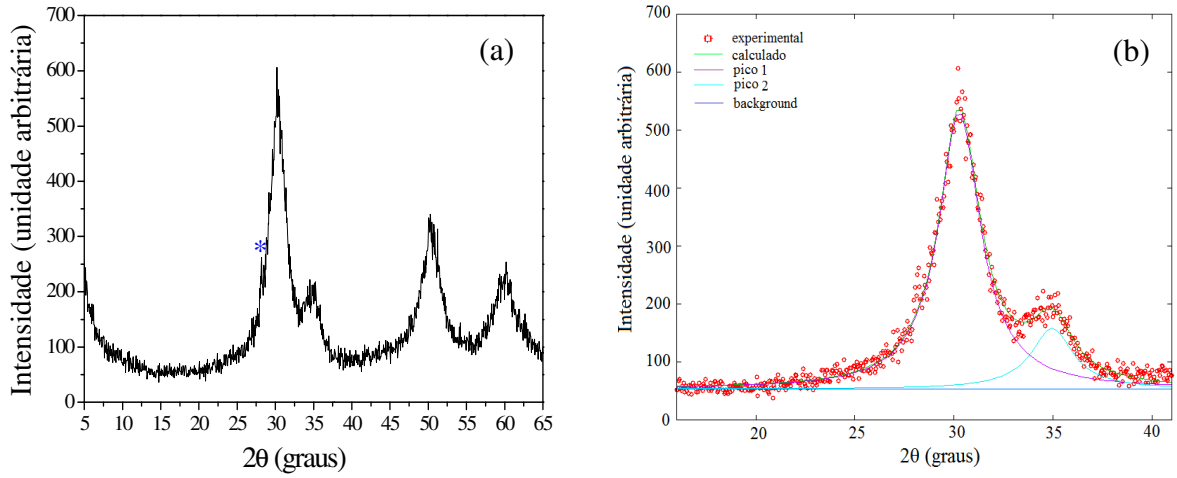


Figura 22. *(a)* Padrão de difração da amostra obtida na síntese com NaOH 2 mol L^{-1} por 5 h a 80°C; *(b)* ajuste da função pseudo-Voigt aos dados experimentais.

Observou-se que, independente dos parâmetros experimentais utilizados na síntese, as amostras apresentaram picos de Bragg em posições correspondentes à fase cúbica ou tetragonal da ZrO_2, com uma pequena contribuição da fase monoclínica (*) (2θ = 28,2°). Além disso, a largura deste pico sugere que o tamanho do cristalito da fase monoclínica é

superior à da cúbica ou tetragonal e parece não influenciar significativamente no alargamento do pico desta fase (2θ = 30,2°).

Verificou-se que o tamanho do cristalito, calculado a partir da largura integral do pico de difração mais intenso (**Figura 22b**), sofreu alterações dependendo da condição experimental utilizada na síntese, como resumido na **Figura 23**. A linha tracejada indica a condição experimental de separação entre os valores de η (fração de perfil Lorentziano) maiores e menores do que 1 obtidos no cálculo do tamanho de cristalito (ver **Apêndice 1**). Valores de η superiores a 1 correspondem a um perfil super-Lorentziano para o padrão de difração, o que, de acordo com a literatura (Langford *et al*., 2000; Balzar e Popa, 2002), sugere uma distribuição multimodal de tamanho de cristalito.

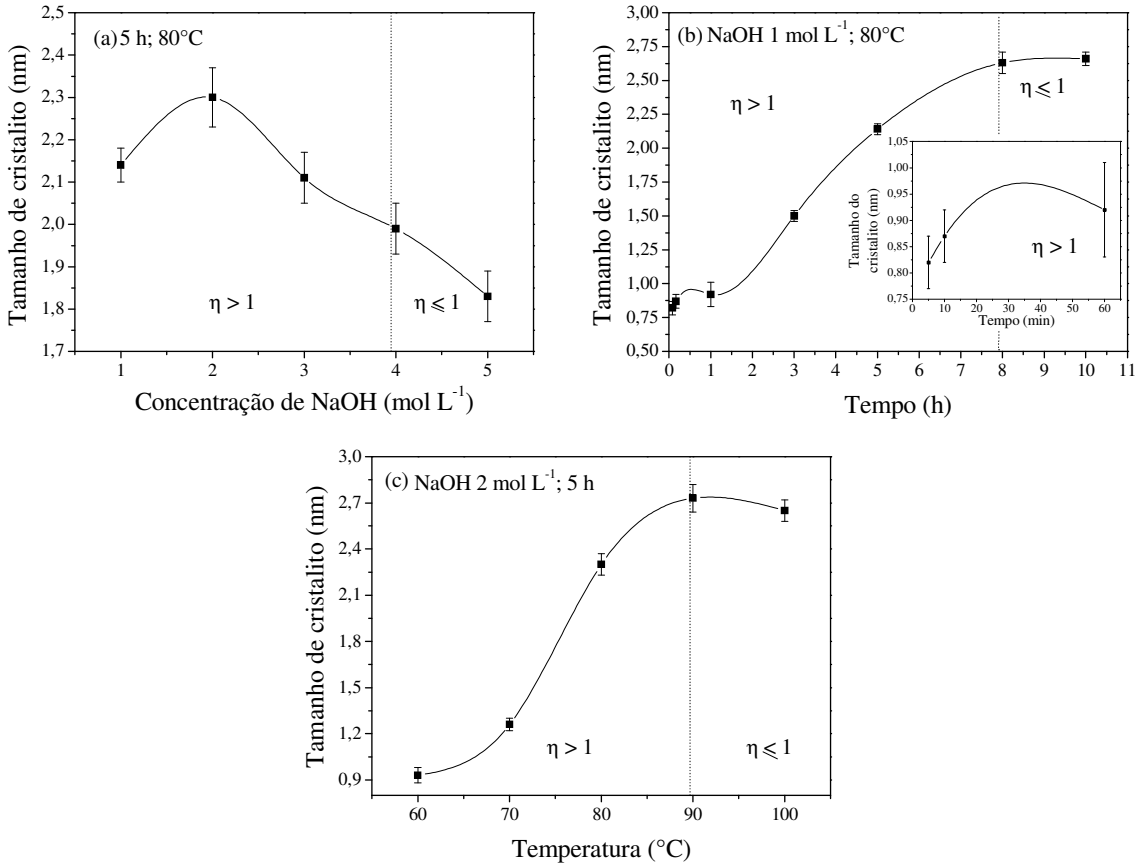


Figura 23. Influência das condições experimentais no tamanho do cristalito: *(a)* concentração de NaOH; *(b)* tempo; *(c)* temperatura.

Com relação à influência da concentração de NaOH na síntese (**Figura 23a**), verificou-se que, levando-se em consideração a incerteza do ajuste matemático, este parâmetro não afetou significativamente o tamanho do cristalito, apesar de haver uma

tendência à sua diminuição com o aumento da concentração de NaOH, devido à rápida cristalização e consequente formação incompleta de ligações Zr-O-Zr. Comportamento semelhante foi observado por Dell'Agli *et al*. (1999) e por Wang *et al*. (2007) ao avaliar a síntese de zircônia nanocristalina com a utilização de diferentes concentrações de bases.

À medida que o tempo de síntese aumentou, o tamanho do cristalito também aumentou até atingir um valor máximo de 2,6 nm em 8 h de processo que se mantém praticamente inalterado após 10 h de síntese (**Figura 23b**). Foi possível observar que para uma concentração de NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C, até um período de 5 h de síntese ainda existe uma distribuição multimodal de tamanho de cristalito, o que pode ser um indicativo de que ainda possa estar ocorrendo rearranjo dos cristalitos (formação de núcleos cristalinos com posterior crescimento).

Em relação ao efeito da temperatura na síntese (**Figura 23c**), verificou-se que o tamanho dos cristalitos também aumentou com o aumento desse parâmetro, possivelmente por ele facilitar a formação de ligações Zr-O-Zr por meio da condensação de grupos hidroxila e liberação de H_2O. Para temperaturas de até 80°C, a distribuição de tamanho de cristalito é multimodal (rearranjo de cristalitos em curso), enquanto que acima de 80°C o tamanho se mantém praticamente constante (2,7 nm).

A **Figura 24** apresenta a comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com a literatura, no que diz respeito ao tamanho de cristalito obtido em diferentes sínteses de zircônia, em meio aquoso, com o uso de NaOH e sem calcinação do pó obtido. Verificou-se que foi possível obter zircônia com tamanhos de cristalito bem inferiores no presente estudo em comparação com outros trabalhos. Isso se deve provavelmente ao fato de que neste estudo foram utilizados tempos e temperaturas inferiores em comparação com a literatura.

Além disso, a estabilização do sistema para este tamanho de cristalito (inferior a 3 nm) possivelmente também esteja atrelado à presença de tungstênio remanescente no material, bem como de sódio (Cortés-Jácome *et al*., 2002; Lara-García *et al*., 2014). A existência dessas espécies químicas residuais possivelmente deve diminuir a energia de superfície dos cristalitos, desfavorecendo seu crescimento, e, além disso, contribuir para a estabilização da fase tetragonal/cúbica da zircônia como efeito da nanoescala.

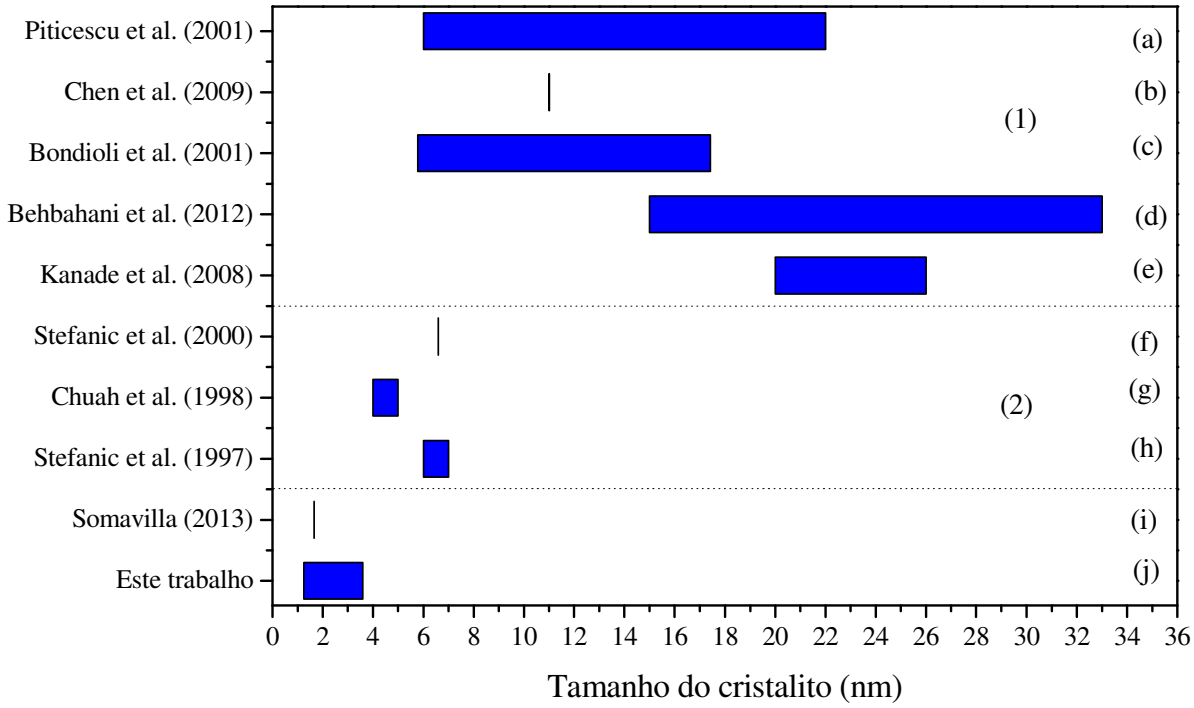


Figura 24. Tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer para diferentes estudos em que se realizaram sínteses de zircônia, em meio aquoso, com NaOH sem etapa de calcinação a 500°C.

Método: *(1)* hidrotermal; *(2)* digestão sob refluxo. Condições experimentais: *(a)* $ZrCl_4$, $NaOH/H_2O_2$ de concentrações não informadas, 125-200°C, 1-4 h; *(b)* $ZrOCl_2$, NaOH 4 mol L^{-1}, 110°C, 4h; *(c)* $ZrOCl_2$, NaOH 0,5 e 1 mol L^{-1}, 194°C, 2 h; *(d)* ZrO_2 comercial, NaOH 10 mol L^{-1}, 150°C, 85 h; *(e)* ZrO_2 comercial, NaOH 10 mol L^{-1}, 120°C, 70 h; *(f)* n-propóxido de zircônio, isopropanol, NaOH 1,5 mol L^{-1}, 2 h, 100°C; *(g)* $ZrCl_4$, NaOH 5 mol L^{-1}, 100°C, 12-192 h; *(h)* $ZrO(NO_3)_2$, NaOH (concentração não informada), 95°C, 7-24 h, tratamento a 400°C; *(i)* ZrW_2O_8, NaOH 1 mol L^{-1}, 100°C, 5 h; *(j)* ZrW_2O_8, NaOH 1-5 mol L^{-1}, 60-100°C, 5 min a 10 h.

5.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A **Figura 25** apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão da amostra produzida com NaOH 1 mol L^{-1}, por 1 h a 80°C. Não foi possível observar nanopartículas individuais, mas sim partículas de tamanho micrométrico, de natureza policristalina, como indicado pelo padrão de difração de elétrons (**Figura 25c**), constituídas por cristalitos muito pequenos, inferiores a 5 nm.

A orientação aleatória dos cristalitos, bem como as diferentes tonalidades nas micrografias parecem indicar que essas partículas micrométricas se tratam, na realidade, de aglomerados. Também pode ser verificada a presença de alguns poros entre os cristalitos, como indicado pelas setas na **Figura 25a**.

A distância interplanar calculada por meio do software Image J para a região demarcada na **Figura 25c** e avaliada pela transformada rápida de Fourier foi de 0,295 nm. Este valor é semelhante ao esperado para o ângulo de espalhamento em 2θ = 30,3°, obtido para esta amostra por XRD (utilizando a radiação do CuKα), que pode ser correspondente tanto à fase tetragonal como cúbica da zircônia.

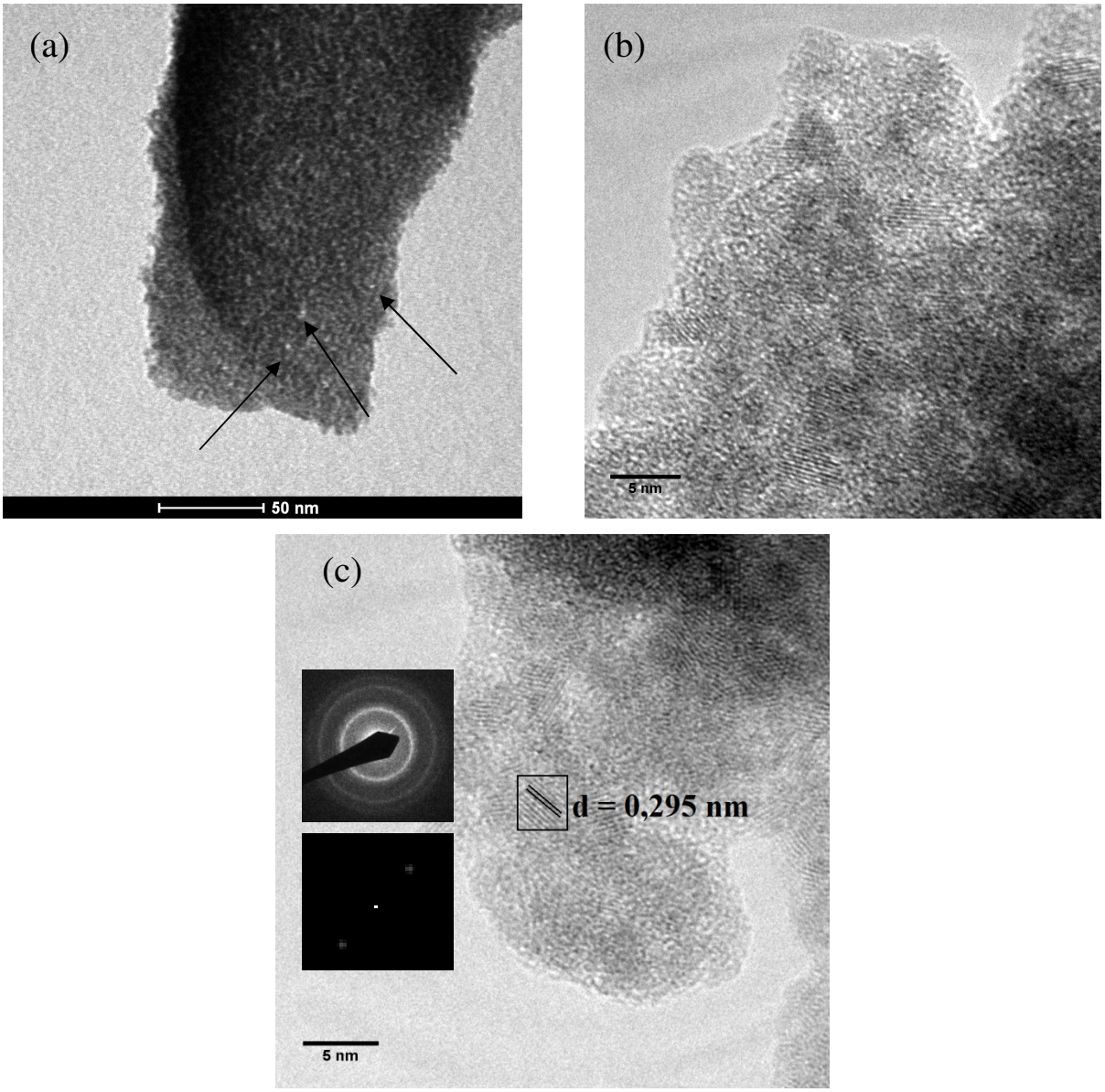


Figura 25. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra produzida com NaOH 1 mol L^{-1}, por 1 h a 80°C: *(a)* baixa resolução = as setas indicam a presença de poros; *(b) e (c)* alta resolução. Os *insets* na figura *(c)* representam o padrão de difração de elétrons da imagem e a transformada rápida de Fourier da região demarcada, com ajuste de contraste.

5.1.4 Espectroscopia Raman

Tendo em vista a inabilidade em distinguir a presença das fases tetragonal ou cúbica, ou mesmo da mistura de ambas, por XRD em amostras de zircônia nanocristalina, optou-se pela espectroscopia Raman para este fim. A fase tetragonal da zircônia apresenta 6 modos Raman ativos ($1A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$), caracterizados pela presença de picos em 145 cm^{-1} (E_g) e 260 cm^{-1} (E_g) (Tang e Zheng, 2004). Já a fase cúbica é caracterizada pela presença de uma banda larga entre 530 e 670 cm^{-1} (Tahir *et al*., 2007). Em contrapartida, a fase monoclínica apresenta 18 modos Raman ativos ($9A_g + 9B_g$), e os picos utilizados para a sua identificação são os situados em 175 cm^{-1} (A_g) e 190 cm^{-1} (A_g) (Tang e Zheng, 2004).

A **Figura 26** apresenta os espectros Raman das amostras produzidas em diferentes condições experimentais. Verificou-se que, independente da condição experimental utilizada, o espectro Raman de todas as amostras produzidas apresentaram linhas base com a presença de uma banda larga entre 500 e 600 cm^{-1}, o que, portanto, evidencia que o material se constitui de zircônia cúbica nanocristalina. A presença da fase tetragonal pode ser evidenciada nas amostras produzidas com concentrações de NaOH 3 e 4 mol L^{-1} (por 5 h e a 80°C) (**Figura 26a**); com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C por 3 h (**Figura 26b**); e a 90 e 100°C (por 5 h com NaOH 2 mol L^{-1}) (**Figura 26c**). Nessas amostras estão presentes os picos em ~142 cm^{-1}, relacionado à deformação angular das ligações O-Zr-O e Zr-O-Zr, e em ~258 cm^{-1}, característico do estiramento da ligação Zr-O (Tang e Zheng, 2004).

Os picos característicos da fase monoclínica foram evidenciados em todas as amostras, independente da condição experimental utilizada, e são referentes aos modos de vibração relacionados ao átomo de zircônio (~173 e ~186 cm^{-1}). Nas amostras produzidas por maiores tempo, temperatura e com o uso de maiores concentrações de NaOH também são mais evidentes os modos de vibração atribuídos ao átomo de oxigênio (entre 300 e 470 cm^{-1}), indicando uma melhor cristalização da fase monoclínica nesses materiais (Kim e Hamaguchi, 1997; Daramola *et al*., 2010). Dessa forma, apesar de haver zircônia monoclínica na amostra como impureza presente no material precursor, também pode estar ocorrendo a cristalização dessa fase no material e/ou o aumento no seu tamanho de domínio coerente. A formação de fase monoclínica pode, além disso, ser facilitada em porções da amostra que apresentem menos tungstênio em sua composição.

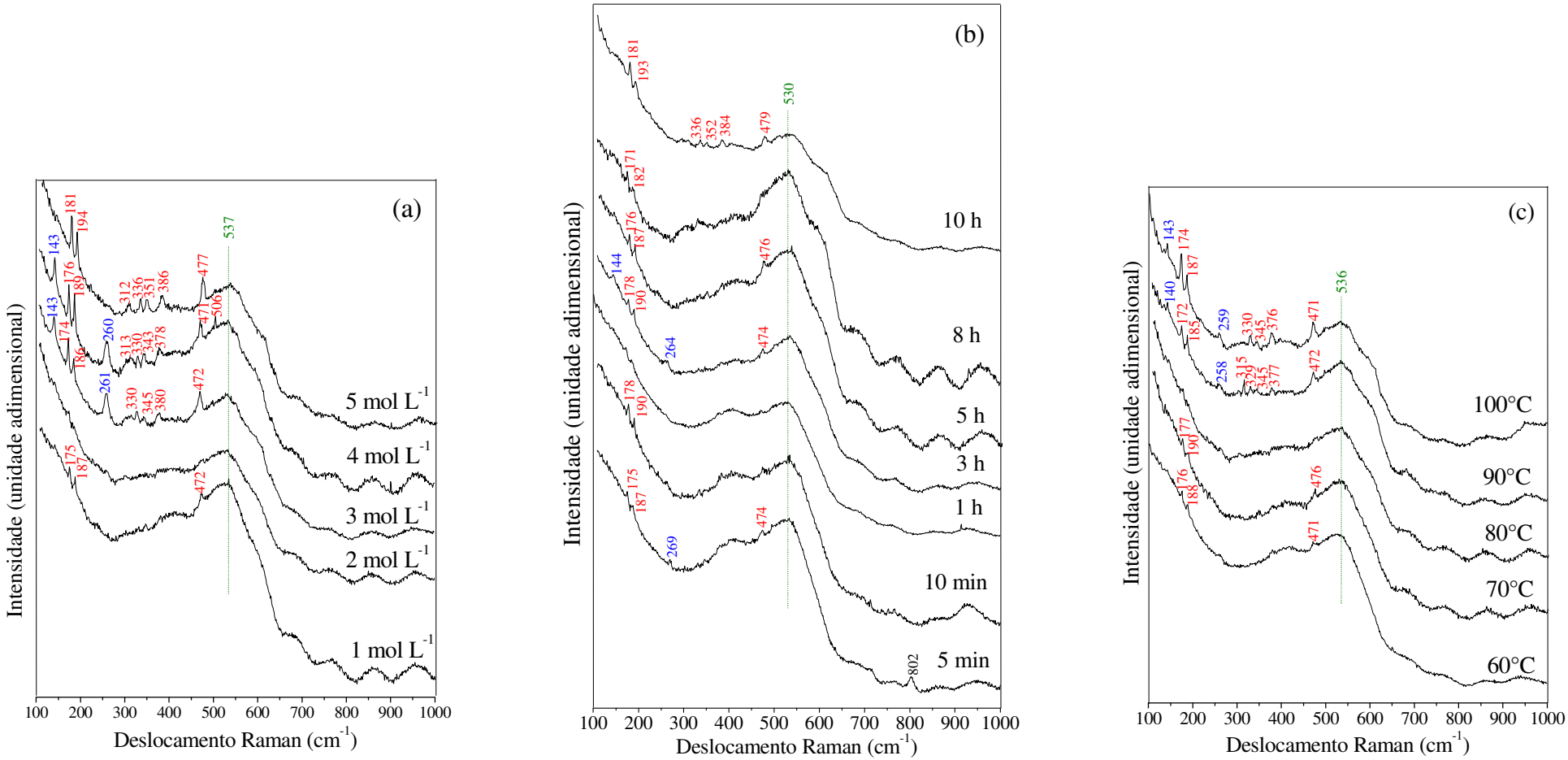


Figura 26. Espectros Raman de amostras produzidas em diferentes condições experimentais: *(a)* efeito da concentração de NaOH a 80°C por 5 h; *(b)* efeito do tempo de reação com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C; e *(c)* efeito da temperatura da síntese com NaOH 2 mol L^{-1} por 5 h. Em azul = *t*-ZrO_2; em vermelho = *m*-ZrO_2; em verde = *c*-ZrO_2; em preto = *m*-WO_3.

Apenas o espectro Raman da amostra produzida por 5 min a 80°C com NaOH 1 mol L^{-1} (**Figura 26b**) apresentou uma banda por volta de 802 cm^{-1}. Esta pode ser atribuída à presença de trióxido de tungstênio no material (Ross-Medgaarden e Wachs, 2007), confirmando os resultados obtidos por XRD.

Para concluir, a espectroscopia Raman permitiu verificar que algumas amostras apresentaram uma mistura das fases cúbica e tetragonal. Isso pode ser justificado em função do tamanho dos cristalitos obtidos neste estudo, que possuem valores próximos aos esperados para a transição de fase cúbica → tetragonal em zircônia nanocristalina (em torno de 2 nm) como verificado por Tsunekama *et al*. (2003). No entanto, ter o tamanho de cristalito adequado, mas não apresentar uma razão O:Zr esperada para a transição de fase (Tsunekama *et al*., 2003), pode causar a estabilização da fase cúbica em detrimento da fase tetragonal.

Cortés-Jácome *et al*. (2002) verificaram a existência de fase tetragonal e de uma fase mais simétrica, por refinamento Rietveld, em amostras de zircônia dopadas com tungstênio. Logo, a existência de tungstênio remanescente nas amostras produzidas, como já comentado anteriormente, parece de fato ser um fator que também auxilia na estabilização da fase cúbica da zircônia nanocristalina produzida.

5.1.5 Espectroscopia de infravermelho por refletância difusa

Todas as amostras produzidas apresentaram espectros de infravermelho por refletância difusa semelhantes ao apresentado na **Figura 27**. Dessa forma, verificou-se que, independente da condição de síntese, o material apenas seco a 120°C ainda tem uma quantidade significativa de água física e quimicamente ligada como verificado em função da existência da banda larga em ~3360 cm^{-1} (estiramento da ligação O-H) e da banda em ~1637 cm^{-1} (deformação angular da ligação H-O-H).

O espectro de infravermelho também pode fornecer informações quanto à estrutura cristalina da zircônia, por meio de bandas na porção final do espectro (em números de onda inferiores a 600 cm^{-1}). A inexistência de bandas bem definidas nessa região, para todas as amostras, é um forte indício de que a superfície da zircônia ainda encontra-se fortemente hidroxilada (Sato, 2002) para permitir a identificação de sua estrutura por essa técnica espectroscópica.

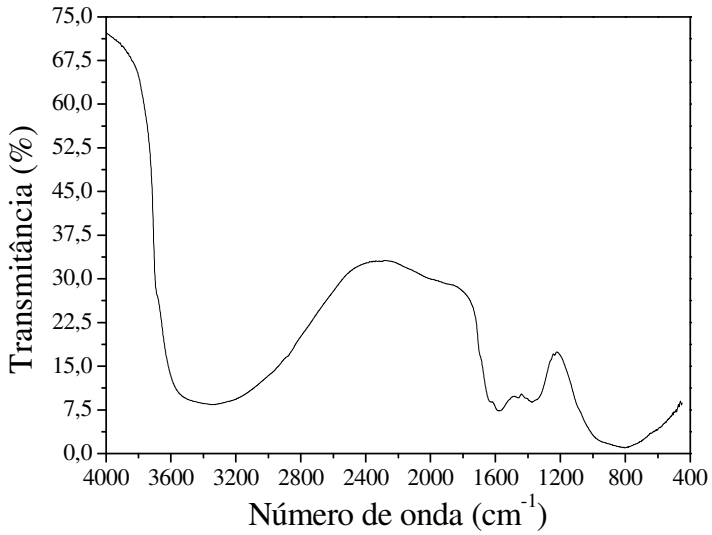
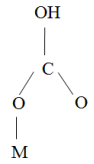
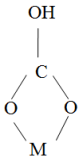
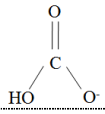
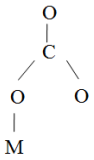
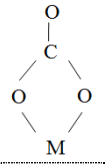
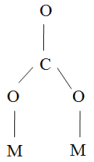
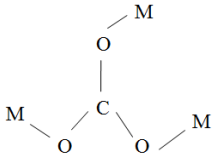


Figura 27. Espectro de infravermelho por refletância difusa da amostra de zircônia produzida com NaOH 1 mol L^{-1} por 5 h a 80°C.

De acordo com a literatura, uma análise mais minuciosa da região compreendida entre 4000 e 3400 cm^{-1} permite verificar a existência de hidroxilas superficiais características da zircônia, permitindo saber se as bandas relacionam-se a hidroxilas terminais (3760-3780 cm^{-1}); hidroxilas ligadas duplamente (3730-3750 cm^{-1}); hidroxilas ligadas triplamente (3650-3690 cm^{-1}) (Bachiller-Baeza *et al*., 1998); ou hidroxilas associadas por meio de ligações de hidrogênio (banda larga em região abaixo de 3500 cm^{-1}). O restante do espectro, de caráter mais complexo, é comumente analisado em termos da existência de dióxido de carbono presente na superfície da zircônia (Bachiller-Baeza *et al*., 1998; Pokrovski *et al*., 2001; Köck *et al*., 2013) (**Tabela 2**).

De acordo com Morterra e Orio (1990), o dióxido de carbono é uma molécula capaz de sondar a superfície da zircônia, permitindo revelar a sua heterogeneidade superficial bem como modificações que ocorreram durante a síntese, além de ser sensível à polaridade e grau de hidratação da superfície do óxido metálico. Por exemplo, quando a superfície da zircônia está totalmente desidratada e/ou desidroxilada, é possível verificar a presença de sítios ácidos de Lewis (íons Zr^{4+}), devido ao aparecimento de bandas na região entre 2400 e 2300 cm^{-1} no espectro de infravermelho, típicas da presença de CO_2 molecular adsorvido. A facilidade com que essas bandas diminuem em intensidade, quando as amostras são tratadas termicamente, permite identificar se o CO_2 estava adsorvido em um sítio ácido formado pela remoção de água fisicamente ligada (adsorção de CO_2 mais fraca) ou pela remoção de hidroxilas (adsorção de CO_2 mais forte), conforme estudos conduzidos por Morterra e Orio (1990).

Tabela 2. Espécies químicas formadas pela adsorção de CO_2 em óxidos metálicos de acordo com a literatura.

Tipo de (bi)carbonato		Números de onda (cm^{-1}) característicos	
		Pokrovski *et al.* (2001)[1]	Köck *et al.* (2013)[2]
Bicarbonato monodentado		n.d.	1674, 1395, 1220
Bicarbonato bidentado		1620, 1225	1660-1650, 1430-1413, 1220
Bicarbonato ionizado		1695, 1435	n.d.
Carbonato monodentado		1375, 1355	n.d.
Carbonato bidentado		1595-1555, 1335-1315	1600, 1570, 1370
Carbonato *bridged*		n.d.	1600, 1320, 1306, 1293, 1640, 1300
Carbonato polidentado		1450, 1430	1500

n.d. = não determinado

[1] Superfície parcialmente hidratada: a zircônia, seca a 100°C, foi avaliada em diferentes temperaturas de calcinação, desde 25°C até 250°C em atmosfera de O_2.

[2] Superfície desidratada e desidroxilada: as amostras foram pré-tratadas a 900°C em ar. Os números de onda obtidos na adsorção correspondem às bandas existentes nos espectros da ítria (Y_2O_3) e da zircônia estabilizada com 8% mol de ítria, já que nessas condições não ocorre adsorção de carbonatos na zircônia pura.

Bachiller-Baeza *et al.* (1998) afirmam que as moléculas de CO_2 adsorvem preferencialmente em sítios básicos de Lewis presentes na superfície da zircônia, auxiliando na obtenção de informações quanto à existência de hidroxilas terminais e centros O^{2-} e de pares ácido-base (Zr^{4+}-O^{2-}). Além disso, por meio da análise de espectroscopia de

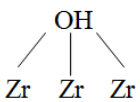
infravermelho em conjunto com técnicas de dessorção de CO_2 em temperatura programada, Bachiller-Baeza *et al.* (1998) e Pokrovski *et al.* (2001) puderam verificar que a área superficial específica, a textura e a estrutura cristalina da zircônia influenciam na quantidade de sítios de adsorção de CO_2, bem como na espécie de carbonato formado e na sua estabilidade térmica.

Com base nisso, os espectros das amostras foram divididos em duas regiões para análise mais detalhada: entre 4000 e 3400 cm^{-1} e entre 1800 e 450 cm^{-1} (esta região foi subdividida em dois gráficos para melhor visualização). Os resultados encontram-se sumarizados nos itens a seguir.

Efeito da concentração de NaOH

Os espectros DRIFTS de todas as amostras apresentaram um ombro em 3695 cm^{-1} (**Figura 28 canto esquerdo**) que pode ser atribuído à presença de hidroxilas ligadas a três íons zircônio[7](Bachiller-Baeza *et al.*, 1998), que são menos reativas e menos propensas à associação por meio de ligações de hidrogênio do que as hidroxilas terminais e as ligadas duplamente. Assim, independente da concentração de NaOH utilizada, 5 h a 80°C é uma condição suficiente para promover reações de olação no sistema com eliminação de água.

Verificou-se que o espectro de infravermelho da amostra produzida com NaOH 1 mol l^{-1} apresentou um ombro por volta de 1700 cm^{-1}, o que não ocorreu com as demais (**Figura 28 centro**). Essa banda, característica da vibração da ligação C=O (Silverstein *et al.*, 1991), pode estar relacionada à presença do ânion HCO_3^- livre presente na zircônia (Pokrovski *et al.*, 2001). As demais amostras não apresentaram esse ombro, possivelmente devido ao fato de que quanto mais hidroxilas existirem no meio, devido ao aumento da concentração de NaOH, menor é a concentração de bicarbonato em comparação com a de carbonato, tendo em vista que o equilíbrio $HCO_{3\,(aq)}^- \leftrightarrow H^+_{(aq)} + CO_{3\,(aq)}^{2-}$ é deslocado para produto.

[7] Hidroxilas ligadas triplamente = 

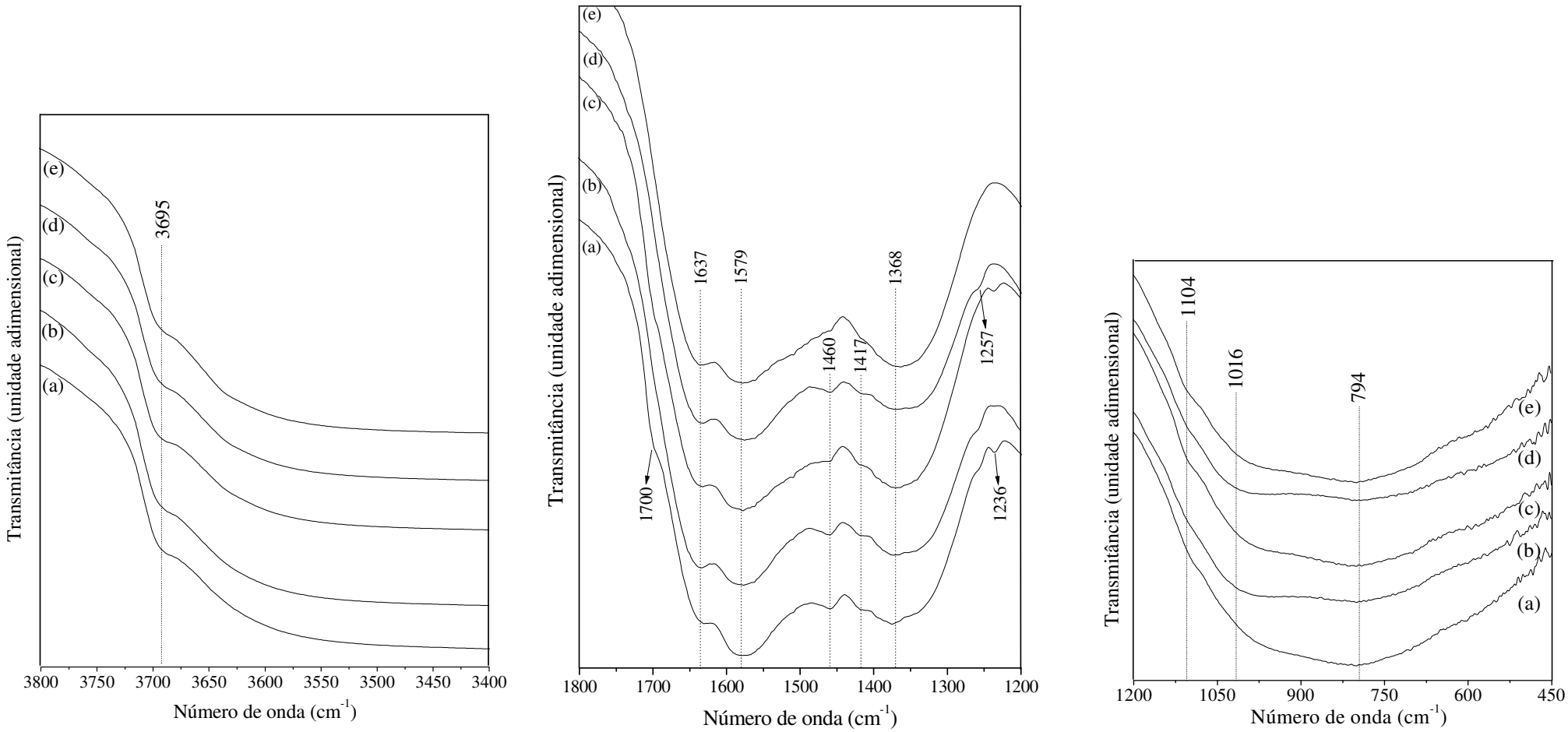


Figura 28. Espectros de infravermelho por refletância difusa de amostras de zircônia produzidas com diferentes concentrações de NaOH por 5 h e a 80°C: *(a)* 1 mol L^{-1}; *(b)* 2 mol L^{-1}; *(c)* 3 mol L^{-1}; *(d)* 4 mol L^{-1}; *(e)* 5 mol L^{-1}.

A amostra produzida com NaOH 5 mol L^{-1} foi a única que não apresentou bandas bem definidas na região de 1460 e 1417 cm^{-1} (**Figura 28 centro**), que podem ser atribuídas a espécies de carbonato polidentado (Pokrovski *et al*., 2001). Isso parece sugerir que, com o aumento da concentração de NaOH, a condensação do sistema ocorreu muito rapidamente, dificultando a entrada de CO_3^{2-} entre os centros Zr^{4+}-O^{2-} para formar espécies de carbonato polidentado.

Apenas as amostras produzidas em NaOH 1 e 3 mol L^{-1} (**Figura 28 centro e canto direito**) apresentaram uma banda em 1236 e 794 cm^{-1}, esta bem larga, atribuídas à deformação do grupo OH (Bachiller-Baeza *et al*., 1998; Silverstein *et al*., 1991), e em 1016 cm^{-1}, que pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-OH (Palmer e Eldik, 1983). Todas essas bandas parecem caracterizar a presença de bicarbonato ligado a essas amostras.

As demais amostras não apresentaram bandas de bicarbonato. De acordo com Morterra e Orio (1990), a ausência de bicarbonatos em um material hidratado indica que a formação dessa espécie de carbonato implica que, na superfície da zircônia precisam existir, simultaneamente, hidroxilas terminais e um sítio ácido de Lewis próximo capaz de atuar como primeiro centro de coordenação, como demonstrado no esquema da **Figura 29**.

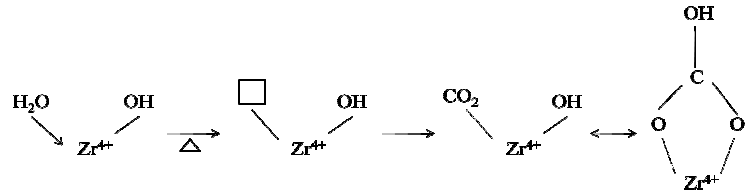


Figura 29. Possível mecanismo para a formação de espécies de bicarbonato na zircônia (Morterra e Orio, 1990).

As bandas em 1579 e 1368 cm^{-1}, presentes em todas as amostras (**Figura 28 centro**), podem ser atribuídas à presença de carbonato bidentado (Köck *et al*., 2013). Palmer e Eldik (1983) afirmam que a banda em 1257 cm^{-1} também pode ser atribuída à presença de carbonato mono ou bidentado. Já a banda por volta de 1104 cm^{-1} (**Figura 28 canto direito**) pode ser atribuída à ligação Zr-O-C (Zhao *et al*., 2000); essa banda é mais evidente em amostras que possivelmente tenham menos água adsorvida fisicamente (amostra produzida com NaOH 3 mol L^{-1}), o que possibilitaria a interação direta entre os íons (bi)carbonato e os sítios básicos superficiais da zircônia sem o intermédio de ligações de hidrogênio.

Efeito da temperatura

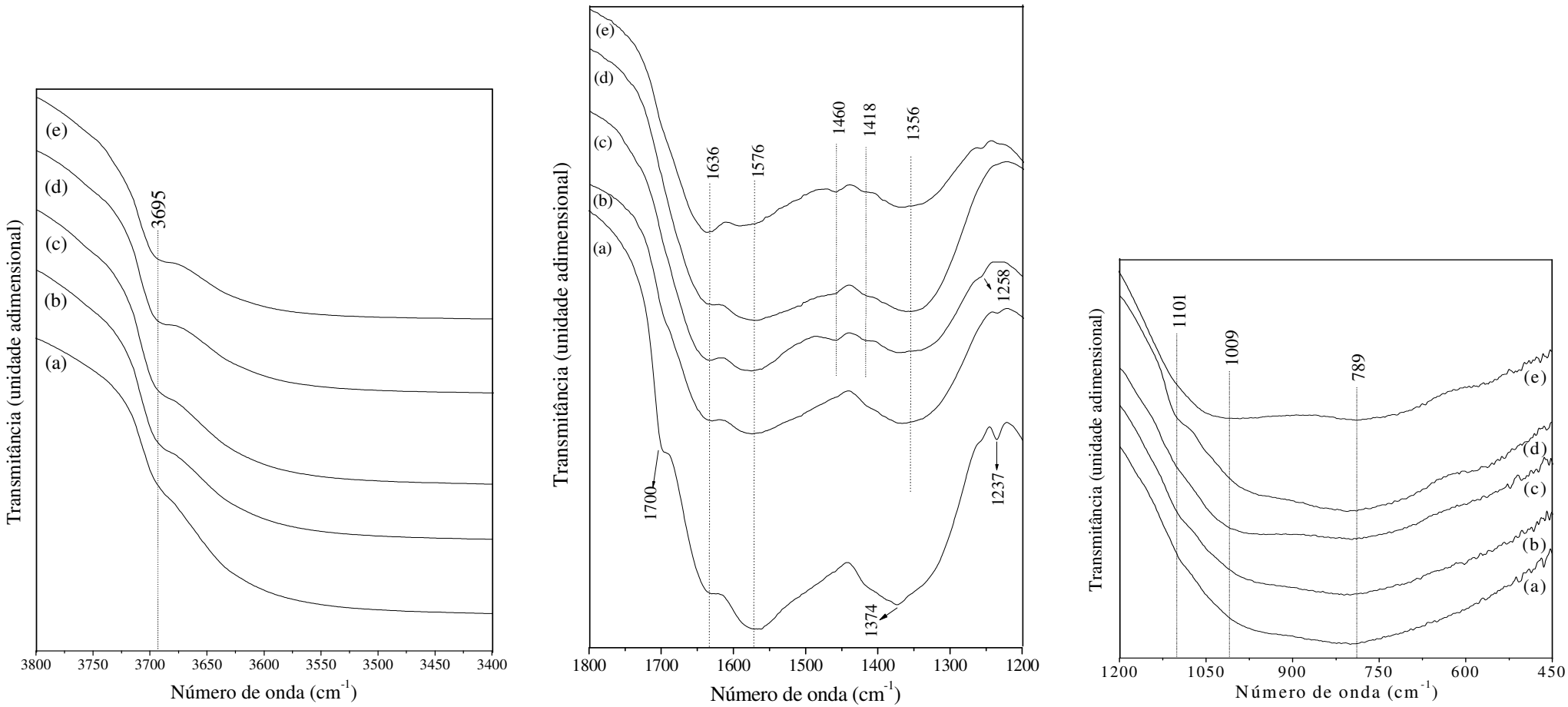


Figura 30. Espectros de infravermelho por refletância difusa de amostras de zircônia produzidas em diferentes temperaturas, durante 5 h, com NaOH 2 mol L^{-1}: *(a)* 60°C; *(b)* 70°C; *(c)* 80°C; *(d)* 90°C; *(e)* 100°C.

Em relação ao ombro em 3695 cm^{-1} (**Figura 30 canto esquerdo**), característico de hidroxilas ligadas triplamente (Bachiller-Baeza *et al*., 1998), verificou-se que o mesmo ficou melhor definido com o uso de maiores temperaturas na síntese. Isso parece indicar que a temperatura é um fator que favorece as reações de olação no sistema, que consiste na formação de hidroxilas ligadas a mais de um íon zircônio com liberação de molécula de água que estava adsorvida.

Apenas a amostra produzida a 60°C apresentou, mais evidentemente, bandas características da existência de bicarbonato na amostra, tais como 1237 (δ_{OH}), 1009 ($\upsilon_{C\text{-}OH}$) e 789 cm^{-1} (δ_{OH}) (Palmer e Eldik, 1983; Silverstein *et al*., 1991; Bachiller-Baeza *et al*., 1998) (**Figura 30 centro e canto direito**). Isso parece indicar que, de fato, a temperatura favorece o desaparecimento de hidroxilas terminais, responsáveis pela formação de bicarbonatos (Bachiller-Baeza *et al*., 1998), em detrimento da formação de hidroxilas ligadas dupla e triplamente. Além disso, apenas essa amostra de zircônia apresentou uma banda por volta de 1700 cm^{-1}, característica da presença de íon bicarbonato livre (Pokrovski *et al*., 2001).

Verificou-se que todas as amostras apresentaram bandas em 1576 e ~1356 cm^{-1} (**Figura 30 centro**), que podem ser atribuídas à presença de carbonato bidentado (Pokrovski *et al*., 2001; Köck *et al*., 2013), bem como a banda em 1258 cm^{-1} (Palmer e Eldik, 1983). De um modo geral, parece haver uma diminuição na intensidade das bandas características da existência de carbonato bidentado no material com o aumento da temperatura, especialmente a 100°C. Isso pode ser um indicativo de que a quantidade de CO_2 adsorvido é menor nessa amostra em comparação com as produzidas com diferentes concentrações de NaOH e por diferentes tempos, possivelmente devido ao fato de que a solubilidade desse gás diminui com o aumento da temperatura.

Pode-se observar que, com o aumento da temperatura a partir de 80°C, as amostras passaram a apresentar bandas definidas na região de 1460 e 1418 cm^{-1} (**Figura 30 centro**), que podem ser atribuídas a espécies de carbonato polidentado (Pokrovski *et al*., 2001). Isso parece sugerir que, com o aumento da temperatura, a condensação do sistema permitiu a aproximação de centros Zr^{4+}-O^{2-} capazes de adsorver os íons carbonato. Por fim, a banda por volta de 1101 cm^{-1} (**Figura 30 canto direito**) pode ser atribuída à ligação Zr-O-C (Zhao *et al*., 2000) e é mais evidente em amostras que possivelmente tenham menos água adsorvida fisicamente (amostra produzida a 90°C).

Efeito do tempo

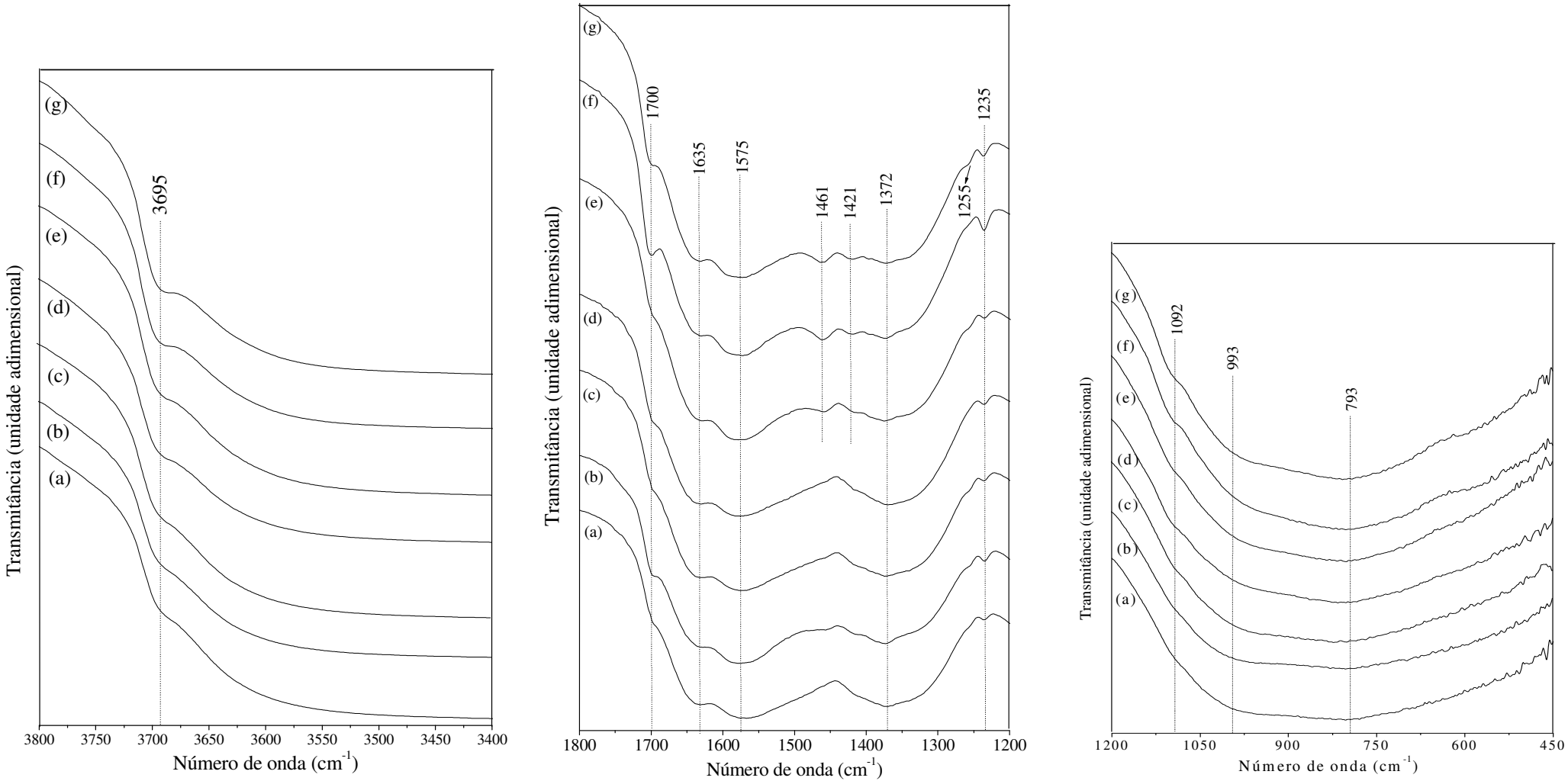


Figura 31. Espectros de infravermelho por refletância difusa de amostras de zircônia produzidas em diferentes tempos a 80°C e com NaOH 1 mol L^{-1}: *(a)* 5 min; *(b)* 10 min; *(c)* 1 h; *(d)* 3 h; *(e)* 5 h; *(f)* 8 h; *(g)* 10 h.

Verificou-se que, com o aumento do tempo de reação entre o tungstato de zircônio e o NaOH, o ombro em 3695 cm^{-1} (**Figura 31 canto esquerdo**), característico de hidroxilas ligadas triplamente (Bachiller-Baeza *et al*., 1998), ficou melhor definido. Isso parece ser um indicativo de que as reações de olação também são dependentes do tempo de síntese.

No entanto, também se pode constatar que, independente do tempo de reação utilizando-se uma solução de NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C, a zircônia produzida ainda tem uma quantidade de hidroxilas terminais capazes de dar origem a espécies de bicarbonato, o que ficou evidenciado devido à presença de bandas em 1235 (δ_{OH}), 993 ($\upsilon_{C\text{-}OH}$) e 793 cm^{-1} (δ_{OH}) (Palmer e Eldik, 1983; Silverstein *et al*., 1991; Bachiller-Baeza *et al*., 1998) (**Figura 31 centro e canto direito**). Além disso, todas as amostras também apresentaram uma banda por volta de 1700 cm^{-1}, característica da presença de íon bicarbonato (Pokrovski *et al*., 2001).

A partir de 5 h de reação química, ocorreu o surgimento de bandas em 1461 e 1421 cm^{-1} (**Figura 31 centro**), que podem ser atribuídas à presença de carbonatos polidentados (Pokrovski *et al*., 2001). Isso parece indicar que, com o aumento do tempo, há um aumento da condensação do sistema, o que aproxima centros Zr^{4+}-O^{2-} e favorece a formação dessa espécie de carbonato.

Verificou-se que todas as amostras apresentaram bandas em 1575 e 1372 cm^{-1} (**Figura 31 centro**), que podem ser atribuídas à presença de carbonato bidentado (Pokrovski *et al*., 2001; Köck *et al*., 2013), bem como a banda em 1255 cm^{-1} (Palmer e Eldik, 1983). Já a banda por volta de 1092 cm^{-1} (**Figura 31 canto direito**) pode ser atribuída à ligação Zr-O-C (Zhao *et al*., 2000) e é mais evidente em amostras que possivelmente tenham menos água adsorvida fisicamente (amostras produzidas por 8 e 10 h).

5.1.6 Análise térmica simultânea acoplada ao espectrômetro de massas quadrupolar

Verificou-se que as amostras, de um modo geral, apresentaram uma perda significativa de massa no pré-tratamento a vácuo a 80°C, correspondente à eliminação de água e CO_2 fracamente ligados ao material (12,3 ± 2,2 %), seguida de uma menor perda no segundo aquecimento até 1000°C (7,6 ± 1,0 %). A perda de massa total foi, em média, de 19,8 ± 2,3 %.

A análise térmica simultânea (STA) foi complementada, nesse estudo, por meio de espectrometria de massa quadrupolar (QMS) dos produtos voláteis eliminados das amostras de zircônia. Os resultados corroboraram inúmeros trabalhos existentes na literatura, em que se

verificou a presença de dióxido de carbono adsorvido no material (Morterra e Orio, 1990; Bachiller-Baeza *et al*., 1998; Pokrovski *et al*., 2001; Köck *et al*., 2013), bem como confirmaram aqueles obtidos por espectroscopia de infravermelho por refletância difusa.

Como será verificado nos itens a seguir, a existência de várias temperaturas de eliminação de CO_2 indica, de acordo com Wang *et al*. (2007), que existem diversos sítios superficiais de carbonato energeticamente diferentes na zircônia nanocristalina. Espécies de bicarbonato bem como CO_2 interagindo por ligações de hidrogênio com água física e quimicamente ligadas são eliminadas até por volta de 450°C, junto com a eliminação de água, enquanto que espécies de CO_2 ligadas diretamente à estrutura da zircônia (carbonatos bidentados e polidentados) são eliminadas em temperaturas acima de 500°C (Wang *et al*., 2007), como será verificado para todas as amostras nos itens a seguir.

Além disso, a existência de vacâncias de oxigênio também implica em adsorções de CO_2 mais fortes. Mudanças na textura, área superficial e quantidade de fases distintas também afetam a temperatura de dessorção de espécies de carbonato (Bachiller-Baeza *et al*., 1998; Pokrovski *et al*., 2001), como já mencionado na seção anterior.

A forma de exposição dos planos cristalográficos das diferentes estruturas cristalinas presentes na zircônia nanocristalina também afeta a sua energia de superfície, facilitando a adsorção de água para tornar o material termodinamicamente mais estável. Dessa forma, dependendo dos sítios superficiais disponíveis e das estruturas cristalinas existentes, a eliminação de água também pode ocorrer em diferentes temperaturas (de valores inferiores a 50°C até superiores a 700°C), como avaliado por meio dos estudos conduzidos por Piskorz *et al.* (2011) e Piskorz *et al*. (2012).

Dessa forma, nos itens a seguir estão apresentados os resultados referentes às análises de STA e QMS das amostras, além dos espectros Raman das mesmas após seu tratamento térmico a 1000°C sob atmosfera de argônio, visando analisar o efeito das condições de síntese na estabilidade térmica das amostras. Para uma análise mais minuciosa dos resultados de perda de massa obtidos, as curvas de perda de água (m/z = 18) e de CO_2 (m/z = 44) foram deconvoluídas utilizando-se ajustes gaussianos (Wang *et al*., 2007), como mostrado na **Figura 32**, e a contribuição percentual de cada pico foi calculada com base em suas áreas. Não foi possível calcular a contribuição individual de água e de CO_2 em relação à perda de massa total, tendo em vista que não há perda de água sem perda de CO_2 envolvido, embora o contrário possa ter acontecido para a maioria das amostras.

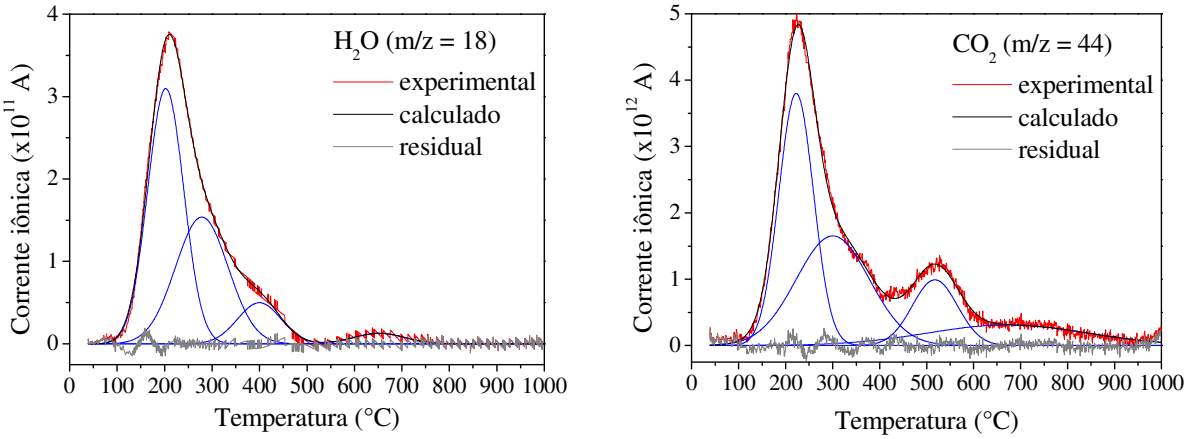


Figura 32. Ajuste de função gaussiana aos picos referentes à eliminação de água e de CO_2 na amostra de zircônia produzida com NaOH 1 mol L^{-1}, a 80°C por 1 h.

Efeito da concentração de NaOH

As **Figuras 33** e **34** apresentam, respectivamente, os resultados para as análises de STA-QMS e de espectroscopia Raman (amostras secas ao ar a 120°C e tratadas a 1000°C em atmosfera inerte) para as amostras de zircônia produzidas com diferentes concentrações de NaOH a 80°C por 5 h. Amostras com mais de um espectro Raman após o tratamento térmico evidenciam o caráter heterogêneo das partículas que compõem o material. A **Tabela 3** apresenta a contribuição percentual de cada pico de perda de massa obtido na análise de QMS dos pós.

Com relação à análise de STA (**Figura 33a**), verificou-se que a amostra produzida com NaOH 1 mol L^{-1} apresentou um pico endotérmico que se estendeu da temperatura ambiente até temperaturas próximas a 700°C acompanhada de perda de água e de CO_2. Verificou-se que após 1000°C em atmosfera inerte, a amostra passou a apresentar picos característicos das fases monoclínica e tetragonal (**Figura 34b**) e, como já verificado no item 5.1.4 e revisto na **Figura 34a**, essa amostra apresentava picos característicos da fase monoclínica em seu espectro Raman. Dessa forma, durante o tratamento térmico possivelmente ocorreu um aumento no tamanho dos cristalitos e melhor cristalização da fase monoclínica, além da transição entre a fase cúbica para fase tetragonal. Como não há nenhum pico exotérmico abrupto na curva de DSC dessa amostra, acredita-se que essas transições ocorram em um amplo intervalo de temperatura.

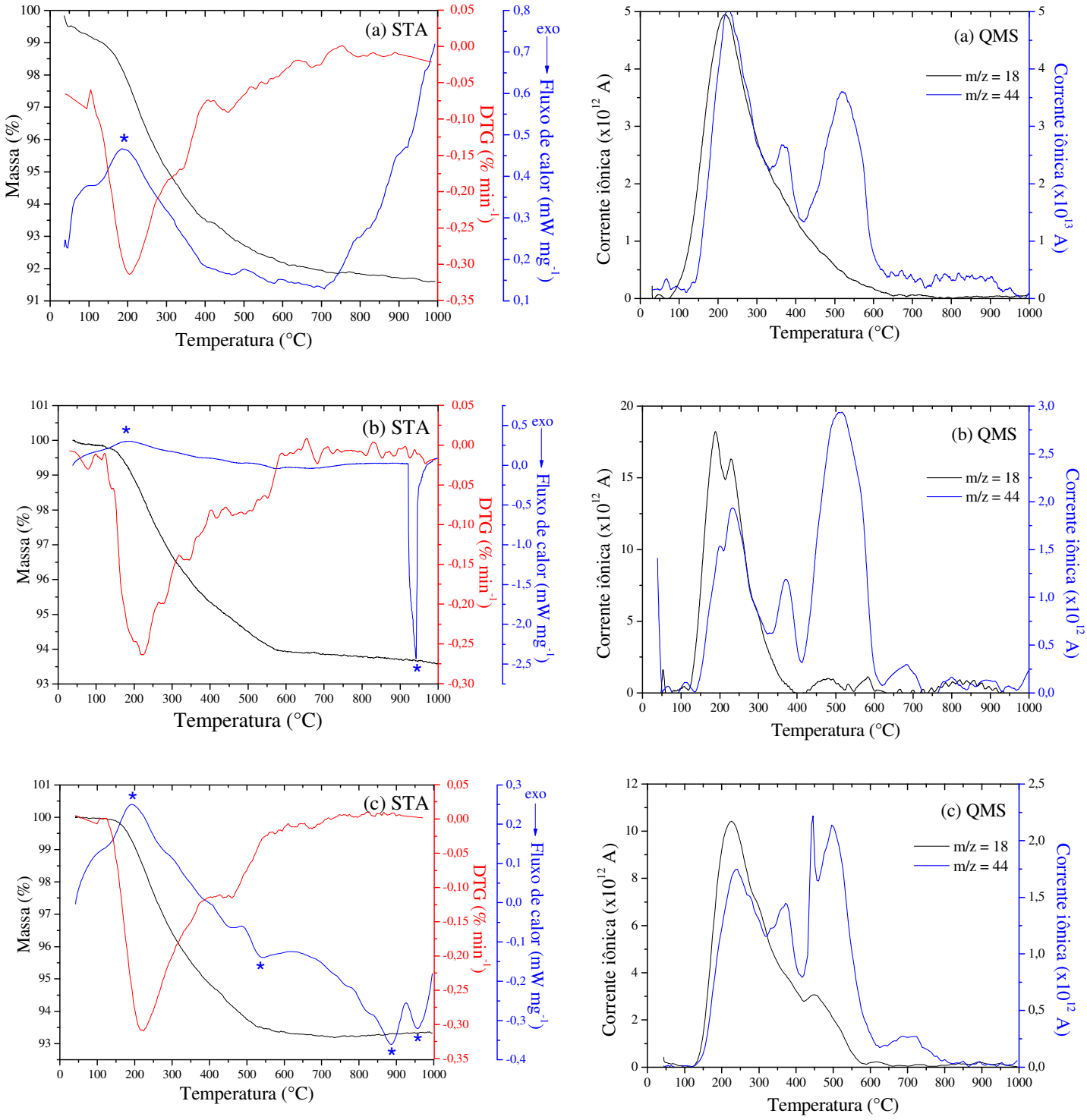


Figura 33. Influência da concentração de NaOH nas curvas de STA [TG (-), DTG (-) e DSC (-)] e de QMS [perda de (-) H_2O e de (-) CO_2] das amostras produzidas por 5 h a 80°C: *(a)* 1 mol L^{-1}; *(b)* 2 mol L^{-1}; *(c)* 5 mol L^{-1}.

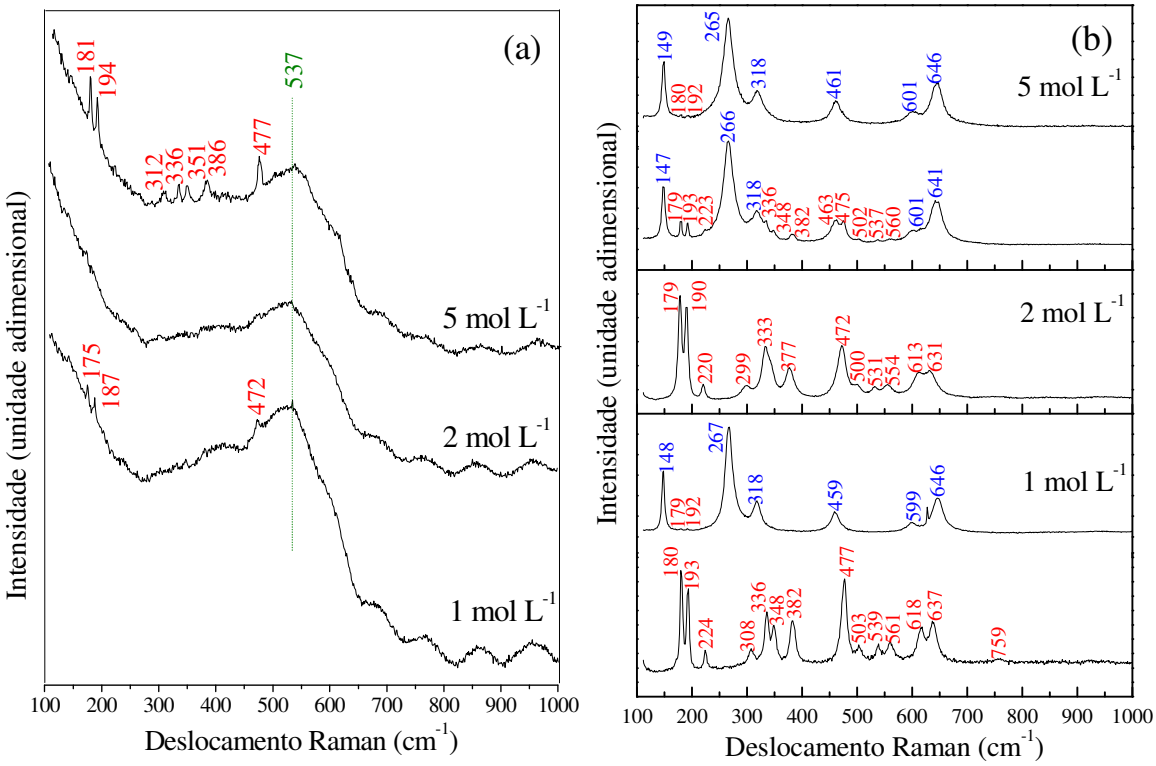


Figura 34. Espectros Raman das *(a)* amostras produzidas com diferentes concentrações de NaOH por 5 h a 80°C e *(b)* tratadas termicamente a 1000°C em atmosfera de argônio. Azul = *t*-ZrO_2; vermelho = *m*-ZrO_2; verde = *c*-ZrO_2.

Comparando-se as curvas de DSC das amostras produzidas com NaOH 1 e 2 mol L^{-1}, verificou-se que a última apresentou um pico exotérmico, sem perda de massa, em temperatura próxima a 950°C, que pode ser entendida como uma transição de fase, possivelmente da fase cúbica para monoclínica, como verificado por espectroscopia Raman (**Figura 34**). O comportamento da amostra produzida com NaOH 5 mol L^{-1} (**Figura 33c**) também foi distinto das demais. A curva de DSC dessa amostra parece apresentar um pico exotérmico, apesar de não muito bem definido, na região entre 450-550°C, em que há perda de água e de CO_2. Além disso, existem dois picos exotérmicos, sem perda de massa, por volta de 890 e 950°C que, considerando-se os resultados de espectroscopia Raman (**Figura 34**), podem estar associados às transições de fase cúbica → tetragonal → monoclínica.

A amostra produzida com maior concentração de NaOH se transforma preferencialmente na fase tetragonal com o tratamento térmico possivelmente por essa amostra se cristalizar mais rápido e, portanto, ter mais defeitos em sua estrutura, como vacâncias de oxigênio, que auxiliam na sua estabilização. Em relação aos espectros Raman, avaliando-se a meia largura a meia altura dos picos em ~148 e ~260 cm^{-1}, característicos da

fase tetragonal da zircônia, e comparando-se esses valores com os existentes no estudo conduzido por Djuraro *et al*. (2000), pode-se estimar que os cristalitos dessa fase possam ter um tamanho entre 10 e 15 nm após 1000°C.

Tabela 3. Efeito da concentração de NaOH na contribuição percentual dos picos ajustados às curvas de espectrometria de massas em função da temperatura.

	H_2O (m/z = 18)		CO_2 (m/z = 44)	
Amostra	**Temperatura (°C)**	**Contribuição (%)**	**Temperatura (°C)**	**Contribuição (%)**
1 mol L^{-1}	206	44	224	25
	285	29	318	34
	390	27	374	2
			523	31
			674	2
			826	6
2 mol L^{-1}	183	42	185	7
	236	14	236	20
	257	44	306	10
			500	50
			559	10
			675	3
5 mol L^{-1}	186	7	245	29
	223	26	362	15
	290	46	443	18
	450	21	496	32
			690	6

Em relação à perda de água (**Tabela 3**), verificou-se que com o aumento da concentração de NaOH utilizada na síntese ocorreu um aumento na temperatura dos picos de maior contribuição para a perda de massa. Como verificado por Raman, a amostra produzida com NaOH 5 mol L^{-1} foi a que apresentou bandas da fase monoclínica mais evidentes em relação às amostras produzidas com menores concentrações de NaOH (**Figura 34a**). A isso pode estar atrelada a perda de água significativa (21 %) em temperatura acima de 400°C, pois a adsorção de água nessa estrutura cristalina é mais estável do que em estruturas mais simétricas, como verificado nos estudos de modelagem de hidratação conduzidos Piskorz *et al.* (2011) e Piskorz *et al*. (2012). Pode ser que a amostra produzida com NaOH 5 mol L^{-1} apresente uma quantidade maior de hidroxilas terminais do que as demais amostras e, em função disso, apresente uma perda de água em 450°C, pela condensação de hidroxilas.

Conforme evidenciado por DRIFTS (**Figura 28**), a amostra produzida com NaOH 5 mol L^{-1} foi a que apresentou menos espécies de carbonato presentes em sua superfície, com

bandas pouco evidentes de carbonato polidentado por exemplo. Possivelmente essa seja a causa para o fato de que a região de perda de CO_2 na análise de espectrometria de massa é mais estreita (entre 245 e 690°C) comparada com as demais amostras produzidas com menores concentrações de NaOH (entre 224 e 826°C e entre 185 e 675°C para as amostras produzidas com NaOH 1 e 2 mol L^{-1} respectivamente) (**Tabela 3**).

Efeito da temperatura

As **Figuras 35** e **36** apresentam, respectivamente, os resultados para as análises de STA-QMS e de espectroscopia Raman (amostras secas ao ar a 120°C e tratadas a 1000°C em atmosfera inerte) para as amostras de zircônia produzidas em diferentes temperaturas de síntese utilizando-se NaOH 2 mol L^{-1} por 5 h. A **Tabela 4** apresenta a contribuição percentual de cada pico de perda de massa obtido na análise de QMS dos pós.

Foi possível verificar que a amostra produzida a 60°C apresentou um pico exotérmico por volta de 450°C (**Figura 35a**), com perda de água e de CO_2. De acordo com a literatura (Nawrocki *et al*., 1993; Chuah, 1999; Chen *et al*., 2009), a presença desse pico exotérmico estaria relacionado à existência de fração amorfa no material que se cristaliza na fase tetragonal nessa temperatura. No entanto, como não há evidências de que existam frações amorfas na amostra pela técnica de XRD, acredita-se que esse pico exotérmico possa estar atrelado à transição de fase cúbica → tetragonal, que ocorra possivelmente devido ao aumento no tamanho dos cristalitos proporcionado pela eliminação de água e de CO_2 que estavam auxiliando na diminuição da energia superficial das partículas.

Como verificado por espectroscopia Raman (**Figura 36b**), a fase tetragonal formada a 1000°C ainda parece ser nanocristalina e apresentar defeitos, tendo em vista a fluorescência na linha base e o alargamento dos picos característicos. De acordo com a meia largura a meia altura, a fase tetragonal formada deve apresentar um tamanho de cristalito inferior a 5 nm, conforme Djuraro *et al*. (2000).

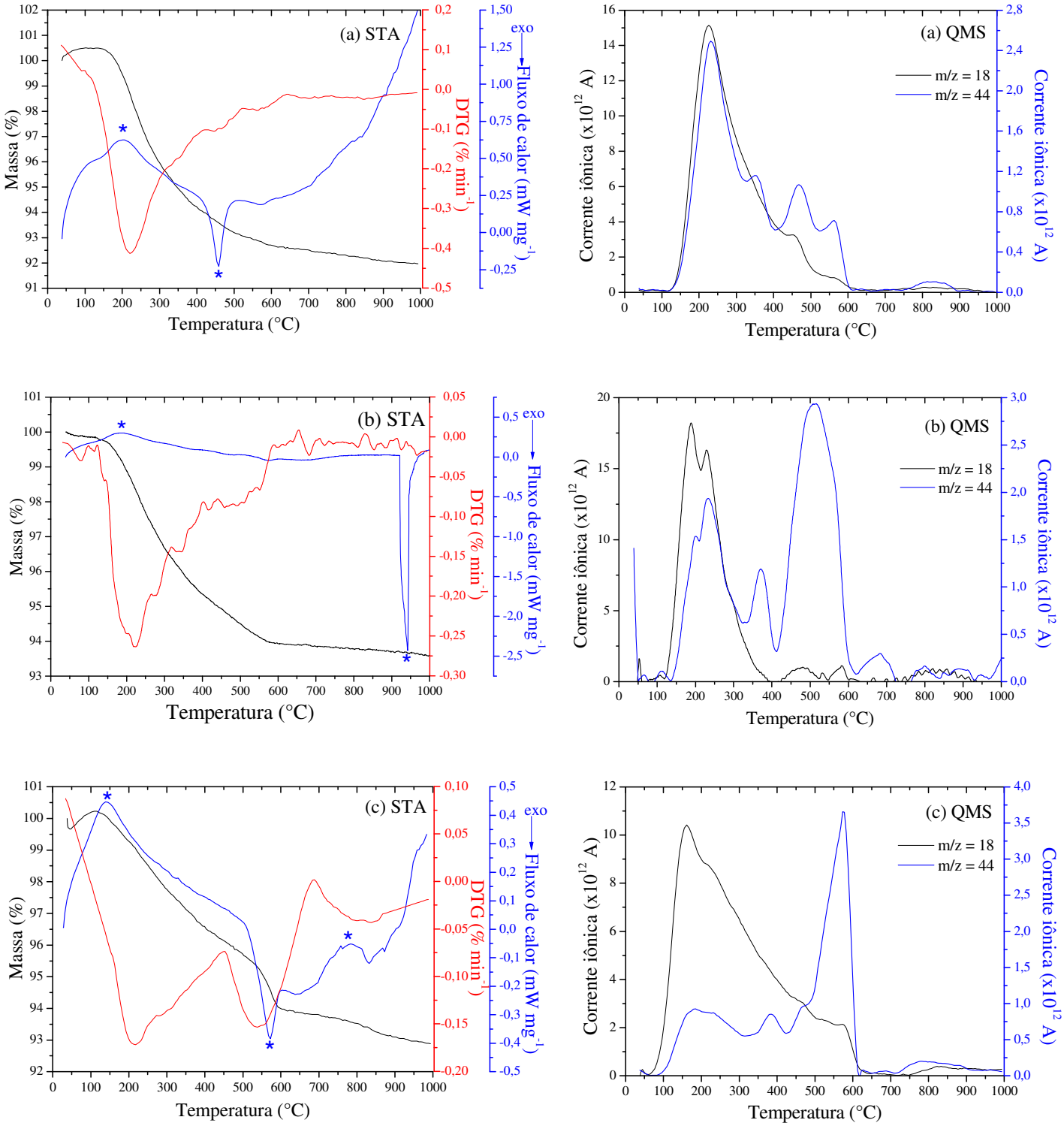


Figura 35. Influência da temperatura da síntese nas curvas de STA [TG (-), DTG (-) e DSC (-)] e de QMS [perda de (-) H_2O e de (-) CO_2] das amostras produzidas por 5 h com NaOH 2 mol L^{-1}: *(a)* 60°C; *(b)* 80°C; *(c)* 100°C.

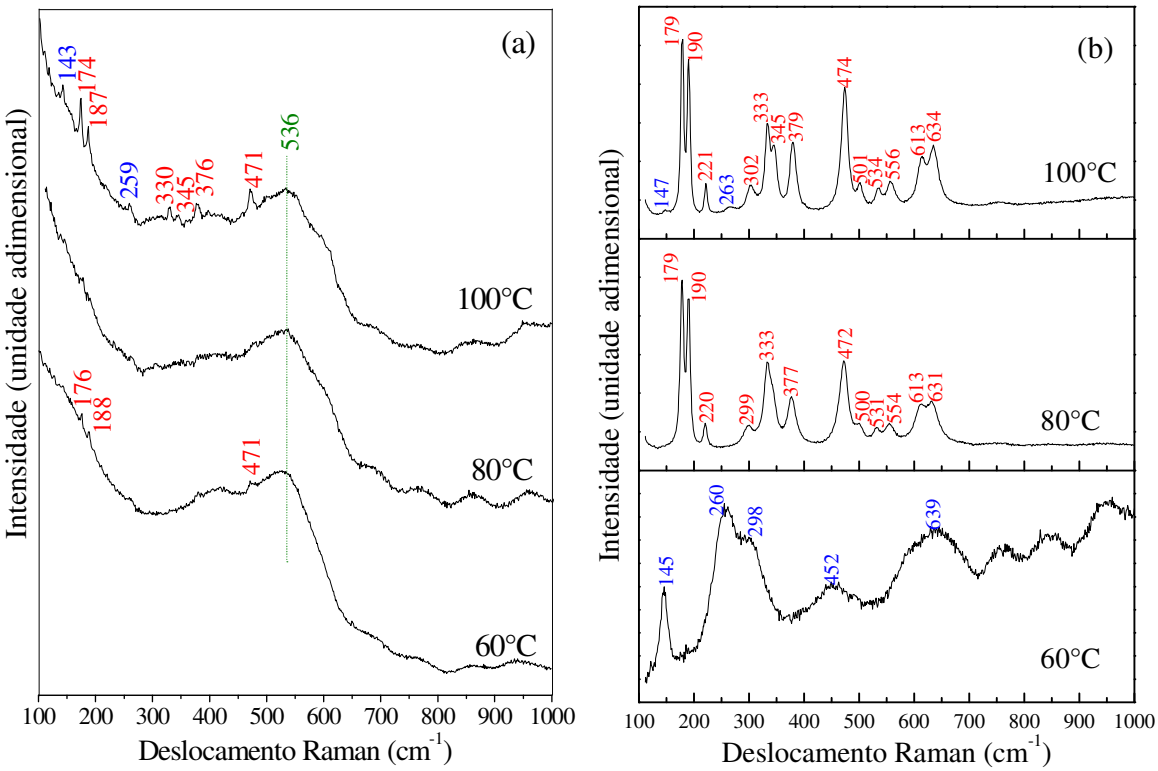


Figura 36. Espectros Raman das *(a)* amostras produzidas em diferentes temperaturas de síntese com NaOH 2 mol L^{-1} por 5 h e *(b)* tratadas termicamente a 1000°C em atmosfera de argônio. Azul = *t*-ZrO_2; vermelho = *m*-ZrO_2; verde = *c*-ZrO_2.

Em relação à amostra produzida a 80°C, seu comportamento já foi discutido no item anterior. Já em relação à amostra produzida a 100°C (**Figura 35c**), verificou-se a existência de um pico exotérmico, com perda de massa, em uma temperatura maior do que para a amostra produzida a 60°C (por volta de 580°C). Além disso, também se pode verificar que existe uma contribuição muito significativa de perda de CO_2 (**Figura 35c**) em temperatura próxima a essa, de modo que esse pico exotérmico deve estar relacionado à transição de fase cúbica → tetragonal como também tetragonal → monoclínica, tendo em vista que essa amostra apresentava originalmente ambas as fases (**Figura 36a**), e essas transições são facilitadas pela dessorção de espécies de carbonato.

Tabela 4. Efeito da temperatura da síntese na contribuição percentual dos picos ajustados às curvas de espectrometria de massas em função da temperatura.

	H_2O (m/z = 18)		CO_2 (m/z = 44)	
Amostra	**Temperatura (°C)**	**Contribuição (%)**	**Temperatura (°C)**	**Contribuição (%)**
60°C	216	39	232	47
	292	42	344	25
	430	18	472	18
	571	1	559	8
			824	2
80°C	183	42	185	7
	236	14	236	20
	257	44	306	10
			500	50
			559	10
			675	3
100°C	150	16	163	5
	214	31	226	20
	337	44	437	30
	538	9	549	28
			582	11
			823	6

Conforme resultados de DRIFTS (**Figura 30**), verificou-se que, com o aumento da temperatura utilizada na síntese, as amostras passaram a apresentar mais espécies de carbonato adsorvidas, incluindo carbonatos polidentados, que são eliminados a maiores temperaturas. Dessa forma, a amostra produzida a 60°C apresentou uma perda de CO_2 significativa (47 %) em temperaturas inferiores a 250°C, que pode ser atribuída a espécies de bicarbonato, muito mais evidentes nessa amostra do que nas demais conforme espectroscopia de infravermelho. Já a amostra produzida a 100°C foi a que apresentou picos mais evidentes de fase tetragonal no seu espectro Raman (**Figura 36a**), o que, de acordo com a literatura, é um fator que contribui para a existência de carbonatos polidentados no material (Bachiller-Baeza *et al*., 1998), proporcionando maiores perdas de CO_2 em temperaturas superiores a 500°C para essa amostra.

A perda de água também sofreu modificações. Verificou-se que à medida que a temperatura da síntese aumentou, as amostras passaram a ter maiores contribuições de perdas de massa em maiores temperaturas, o que pode ser um indicativo de que a perda de água quimicamente ligada ao material mais condensado se torna mais difícil de ocorrer.

Efeito do tempo

As **Figuras 37** e **38** apresentam, respectivamente, os resultados para as análises de STA-QMS e de espectroscopia Raman (amostras secas ao ar a 120°C e tratadas a 1000°C em atmosfera inerte) para as amostras de zircônia produzidas em diferentes tempos de síntese utilizando-se NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C. A **Tabela 5** apresenta a contribuição percentual de cada pico de perda de massa obtido na análise de QMS dos pós.

Em relação às curvas de DSC de todas as amostras avaliadas (**Figura 37**), verificou-se que as amostras produzidas por 5 min, 10 min e 1 h apresentaram picos exotérmicos com perda de massa em temperaturas por volta de 450°C que, no entanto, diminuem em intensidade (menor energia envolvida) e ocorrem em menor temperatura à medida que o tempo de reação aumenta. Isso parece indicar que, à medida que o processo de produção de zircônia progride, as hidroxilas terminais presentes na superfície da zircônia cúbica nanocristalina condensam-se, há perda de moléculas de água e de CO_2, o que facilita a transição de fase cúbica → tetragonal.

Já as amostras produzidas por 3 e 5 h não apresentaram picos exotérmicos nessa temperatura. A amostra produzida por 8 h voltou a apresentar um pico exotérmico próximo a 450°C, mas não foi possível obter um espectro de QMS para essa amostra. No entanto, a julgar pelo fato de que a partir de 5 h de síntese as amostras passam a apresentar espécies de carbonato polidentado adsorvidas, é possível que na amostra produzida por 8 h a eliminação dessas espécies favoreça a transição de fase cúbica → tetragonal. Além disso, os demais picos exotérmicos podem estar atrelados à transição tetragonal → monoclínica e ao crescimento dos cristalitos da fase monoclínica, a julgar pelo seu espectro Raman (**Figura 38b**).

As amostras produzidas por 5 e 10 h, apesar de também apresentarem espécies de carbonato polidentado adsorvidos, não apresentaram o pico de transição de fase em ~450°C, mas apresentaram partículas com fases tetragonal e monoclínica a 1000°C (**Figura 38b**). Logo, as transições de fase nessas amostras heterogêneas não são abruptas, mas sim ocorrem progressivamente com o aumento da temperatura.

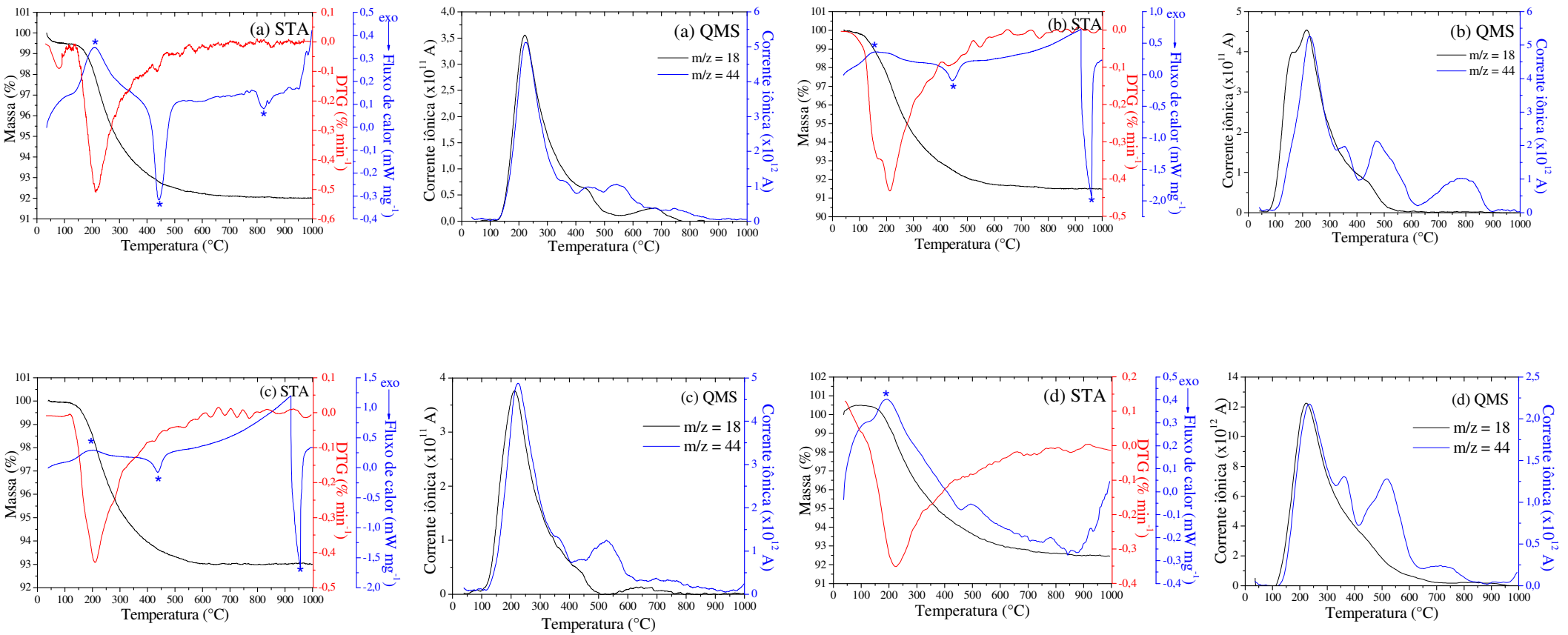


Figura 37. Influência do tempo de síntese nas curvas de STA [TG (-), DTG (-) e DSC (-)] e de QMS [perda de (-) H_2O e de (-) CO_2] das amostras produzidas com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C: *(a)* 5 min; *(b)* 10 min; *(c)* 1 h; *(d)* 3 h; *(e)* 5 h; *(f)* 8 h; *(g)*10 h (continua na próxima página).

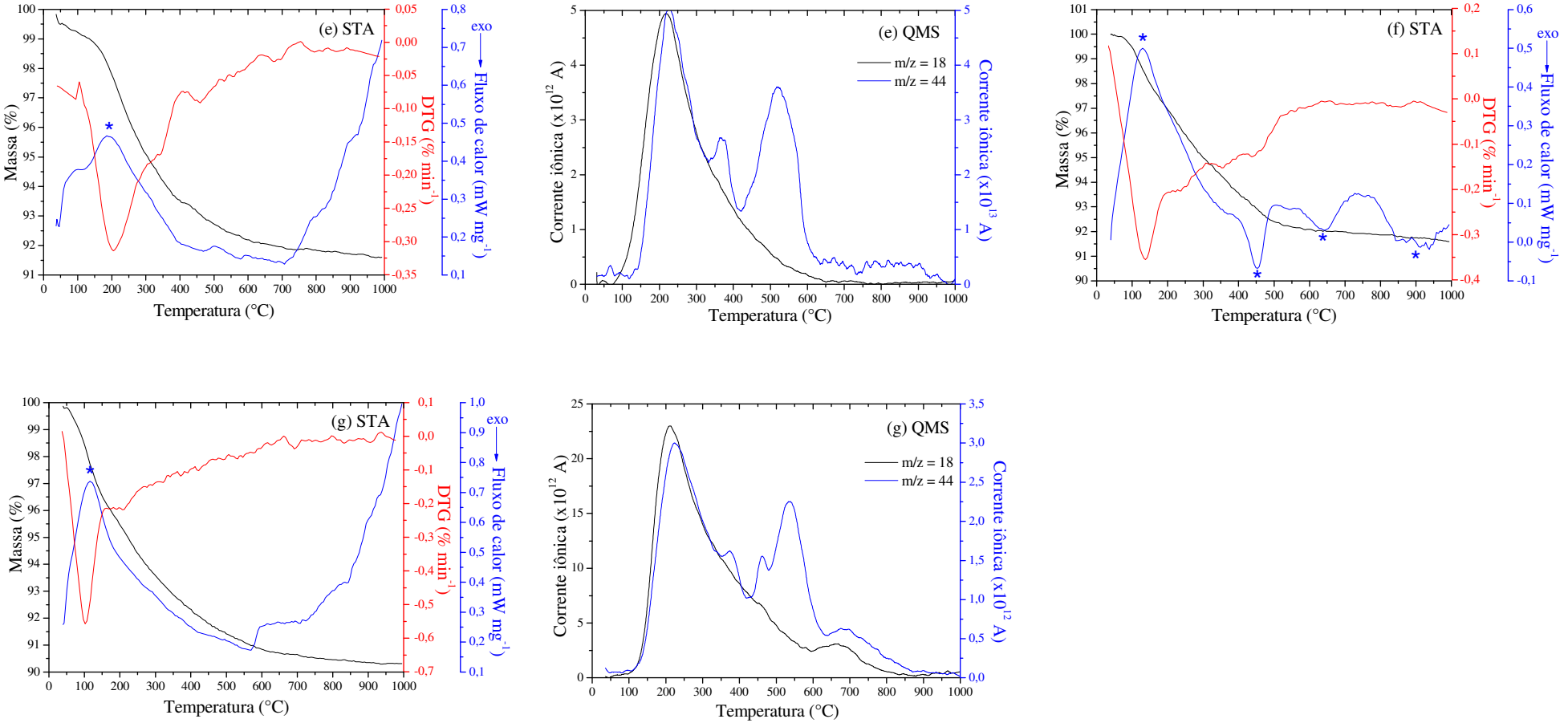


Figura 37. Influência do tempo de síntese nas curvas de STA [TG (-), DTG (-) e DSC (-)] e de QMS [perda de (-) H_2O e de (-) CO_2] das amostras produzidas com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C: *(a)* 5 min; *(b)* 10 min; *(c)* 1 h; *(d)* 3 h; *(e)* 5 h; *(f)* 8 h (não possui QMS); *(g)*10 h.

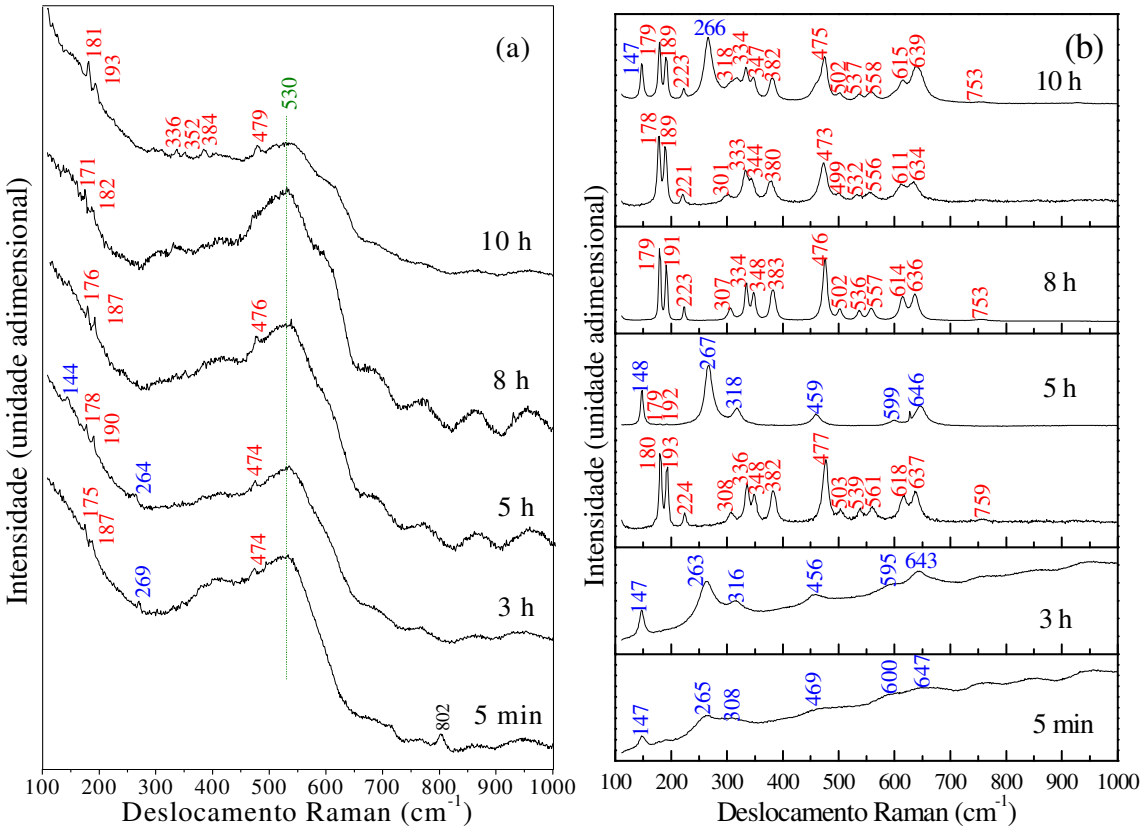


Figura 38. Espectros Raman das *(a)* amostras produzidas por diferentes tempos de síntese com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C e *(b)* tratadas termicamente a 1000°C em atmosfera de argônio. Azul = *t*-ZrO_2; vermelho = *m*-ZrO_2; verde = *c*-ZrO_2; preto = *m*-WO_3.

A amostra produzida por 5 min apresentou um pico exotérmico sem perda de massa em temperaturas acima de 800°C (**Figura 37a**), que pode estar relacionado com o crescimento de cristalitos da fase tetragonal que havia sido formada a ~450°C. O desaparecimento da banda em 802 cm^{-1} (**Figura 38a**) na amostra produzida por 5 min e aquecida a 1000°C pode estar atrelada à transição para a fase tetragonal do WO_3 (Cazzanelli *et al.*, 1999). Apenas as amostras produzidas por 10 min e 1 h apresentaram picos exotérmicos sem perda de massa por volta de 950°C, que podem estar associados à transição de fase, porém não foi possível analisar as amostras após o tratamento térmico a 1000°C para confirmar a sua estrutura cristalina.

Foi possível verificar, por meio da espectroscopia Raman (**Figura 38b**), a tendência de o material se cristalizar majoritariamente na fase monoclínica com o aumento no tempo de reação química. Isso se deve, possivelmente, ao fato de que o percentual de tungstênio tende a diminuir com o aumento do tempo de reação, dificultando a estabilização da fase tetragonal em alta temperatura.

Tabela 5. Efeito do tempo de síntese na contribuição percentual dos picos ajustados às curvas de espectrometria de massas em função da temperatura.

	H_2O (m/z = 18)		CO_2 (m/z = 44)	
Amostra	**Temperatura (°C)**	**Contribuição (%)**	**Temperatura (°C)**	**Contribuição (%)**
5 min	213	35	225	49
	271	29	291	9
	387	21	356	11
	656	15	444	7
			540	13
			698	11
10 min	148	20	150	2
	210	27	228	34
	266	41	348	14
	415	12	465	6
			523	11
			771	33
1 h	203	50	222	38
	278	37	300	35
	400	10	518	13
	652	3	672	14
3 h	117	29	144	18
	196	15	206	7
	315	11	260	31
	338	45	356	21
			485	23
5 h	206	44	224	25
	285	29	318	34
	390	27	374	2
			523	31
			674	2
			826	6
10 h	199	23	207	14
	260	27	270	34
	385	40	386	11
	663	10	458	5
			533	21
			679	15

Verificou-se por DRIFTS (**Figura 31**) que todas as amostras apresentaram bandas correspondentes a espécies de bicarbonato, que são eliminadas em baixas temperaturas (até 300°C). A partir de 5 h de reação, entretanto, as amostras passaram a apresentar carbonatos polidentados que, segundo a literatura (Bachiller-Baeza *et al*. 1998; Köck *et al*., 2013), são espécies de maior estabilidade térmica. Logo, verificou-se que, a partir deste tempo, as perdas

de CO_2 passaram a ter contribuições significativas de picos acima de 500°C, que podem ser atribuídas à eliminação dessas espécies químicas (**Tabela 5**).

Já em relação à eliminação de água, à medida que o tempo de síntese aumentou, as maiores contribuições de perda de massa também aumentaram de temperatura, passando de picos em 200-270°C (até 1 h), para 338°C (em 3 h) e 385°C (para a amostra produzida por 10 h). Isso parece evidenciar que com o aumento do tempo de reação, a existência de uma estrutura mais condensada (mais ligações Zr-O-Zr em detrimento de ligações Zr-OH) promove a formação de um material com maior estabilidade térmica. Alguns valores discrepantes parecem indicar o caráter dinâmico dessa síntese, em que a remoção de tungstênio do material pela hidroxilação da amostra modifica seus perfis de perda de água, como será melhor explicado no item 5.3.

A **Tabela 6** apresenta um resumo das modificações estruturais ocorridas nas amostras durante o tratamento térmico das mesmas. De acordo com a literatura (Blesa *et al.*, 1985), em temperaturas superiores ao pico exotérmico de formação da fase tetragonal pode ocorrer a transição de fase tetragonal-monoclínica para a zircônia nanocristalina.

Essa transição de fase não é termodinâmica, tendo em vista que se está em uma condição de não-equilíbrio. Assim, essa transição tem caráter cinético (Blesa *et al.*, 1985), de modo que a presença de diferentes fases, em quantidades distintas, a existência de impurezas (W e Na) e de água e CO_2 adsorvidos, o tamanho dos cristalitos já existentes e a própria história térmica do material (que faz com que eles reajam de formas distintas frente a uma mesma taxa de aquecimento) podem interferir no surgimento de núcleos da nova fase.

Em função da complexidade desses fatores, não foi possível estabelecer uma relação direta entre o comportamento térmico das amostras em temperaturas superiores a 600°C e as condições de síntese. Isso poderia ser melhor investigado por meio de Raman *in situ* em diferentes temperaturas. Também se observou que as curvas de DSC de todas as amostras, independente de como foram preparadas, tenderam a crescer em temperaturas próximas a 1000°C. Isso pode estar relacionado a eventos endotérmicos como à transição de fase monoclínica → tetragonal.

Tabela 6. Modificações estruturais exotérmicas ocorridas para as amostras avaliadas. As letras *m*, *t* e *c* representam as fases monoclínica, tetragonal e cúbica da zircônia.

	Mudança estrutural			
Condição experimental	***Com perda de massa***	***Sem perda de massa***	**Estrutura antes do aquecimento**	**Estrutura após 1000°C**
Efeito da concentração de NaOH (por 5 h a 80°C)				
1 mol L^{-1}	Não possui	Sem pico definido	m, c	m, t
2 mol L^{-1}	Não possui	Pico intenso em 950°C	c	m
5 mol L^{-1}	Entre 450 e 550°C	Picos moderados em 890 e 950°C	m, c	m, t (maior quantidade)
Efeito da temperatura da síntese (com NaOH 2 mol L^{-1} por 5 h)				
60°C	458°C	Sem pico definido	m, c	t
80°C	Não possui	Pico intenso em 950°C	c	m
100°C	581°C	Sem pico definido	m, t, c	m, t (menor quantidade)
Efeito do tempo de síntese (com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C)				
5 min	444°C	Sem pico definido	m, t, c	t
10 min	443°C	Pico intenso em 950°C	m, c	n.d.
1 h	437°C	Pico intenso em 950°C	C	n.d.
3 h	Não possui	Sem pico definido	m, t, c	t
5 h	Não possui	Sem pico definido	m, c	m, t
8 h	456°C	Picos moderados em 650 e 850°C	m, c	m
10 h	Não possui	Sem pico definido	m, c	m, t (menor quantidade)

n.d. = não determinado.

5.1.7 Microscopia eletrônica de varredura

Verificou-se que, independente da condição experimental utilizada na síntese (diferentes concentrações de NaOH, tempos e temperaturas), as micrografias das amostras de zircônia produzidas apresentaram uma distribuição heterogênea de tamanho de partículas e/ou aglomerados (apenas as micrografias relacionadas ao efeito do tempo estão mostradas)

(**Figura 39**). As amostras de zircônia apresentaram partículas e/ou aglomerados de tamanhos micrométricos com formatos irregulares, com a presença de cantos, semelhantes ao precursor, bem como aglomerados de partículas nanométricas.

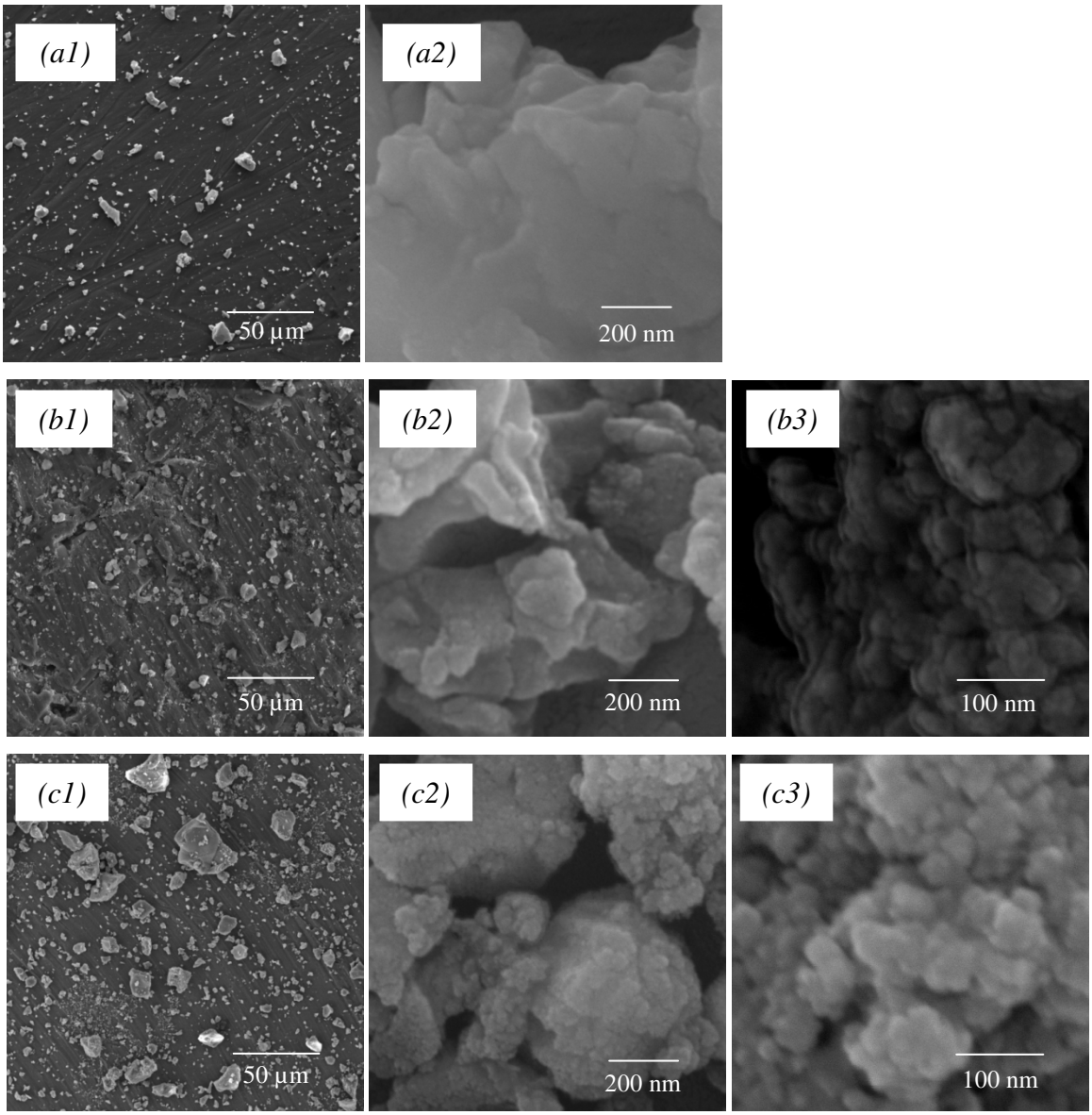


Figura 39. Micrografias eletrônicas de varredura do *(a)* ZrW_2O_8 e das amostras sintetizadas por *(b)* 5 min e *(c)* 10 h com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C em diferentes magnificações: *(1)* 1000 vezes; *(2)* 200000 vezes; *(3)* 500000 vezes.

Uma característica comum a todas as amostras produzidas é o fato de que a superfície de suas partículas e/ou aglomerados, apesar de parecerem lisas e homogêneas em baixas magnificações, é na verdade formada por nanopartículas quase esféricas e com

tamanhos inferiores a 20 nm que estão interagindo entre si (magnificações de 500000 vezes). Este comportamento é bastante diferente se comparado ao ZrW_2O_8, que possui de fato partículas com uma superfície lisa. Além disso, como pode ser visualizado na **Figura 40**, a superfície das partículas e/ou aglomerados micrométricos das amostras de zircônia parece apresentar algumas rachaduras, indicadas pelas setas, que devem contribuir para a porosidade das amostras.

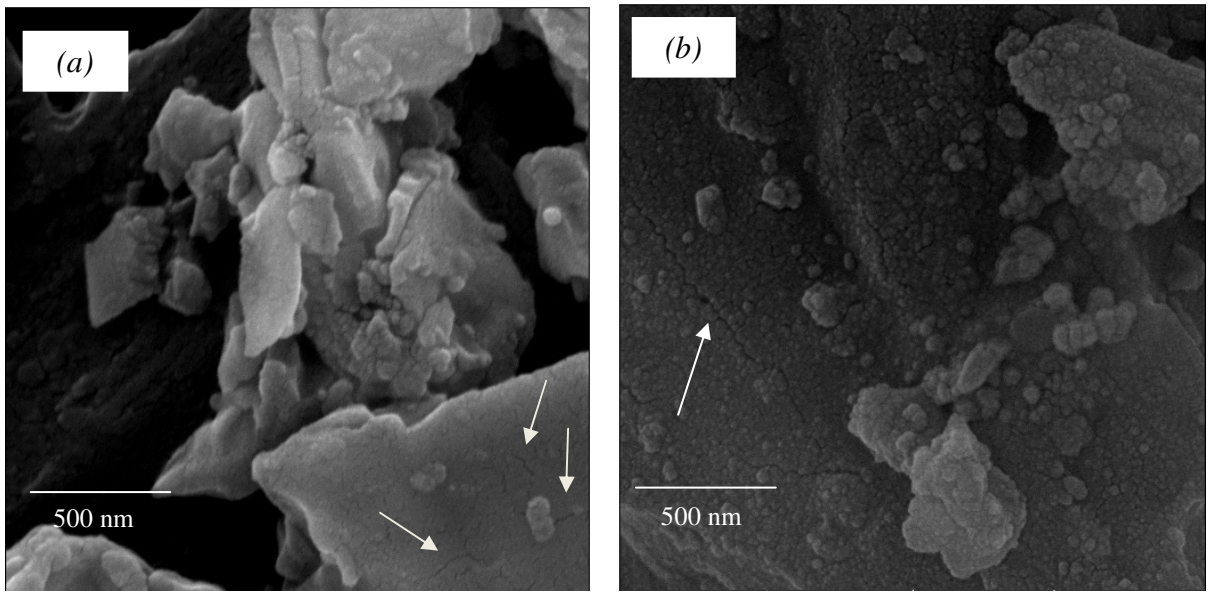


Figura 40. Micrografias eletrônicas de varredura evidenciando a presença de rachaduras em algumas partículas. Magnificação de 100000 vezes. Condições experimentais da síntese: *(a)* NaOH 1 mol L^{-1}, 5 min a 80°C; *(b)* NaOH 5 mol L^{-1}, 5 h a 80°C.

Comparando os resultados obtidos com a literatura, verificou-se que Manivasakan e Rajendran (2011) produziram nanopartículas de zircônia a partir de nitrato de zirconila por meio de precipitação, à temperatura ambiente, com NaOH 4 mol L^{-1}, em diferentes valores de pH (7, 10 e 13), seguida de secagem e calcinação a 500°C, que foram capazes de formar aglomerados de tamanhos e formatos heterogêneos, com a presença de cantos, e superfícies irregulares, resultados semelhantes aos obtidos neste estudo. Stenina *et al*. (2008), por outro lado, produziram nanopartículas esféricas de zircônia a partir da precipitação do nitrato de zirconila com hidróxido de amônio, em diferentes valores de pH (entre 3 e 10), seguida de lavagem e secagem à temperatura ambiente que se aglomeravam dando origem a estruturas contendo rachaduras (poros), como os verificados para as amostras avaliadas neste estudo. Igualmente no trabalho de Bojari *et al*. (2014), as imagens de TEM revelaram partículas

esféricas de zircônia com tamanhos da ordem de 5 nm que, quando visualizadas por SEM, eram capazes de formar aglomerados irregulares, com a presença de cantos.

Com base nisso, é possível inferir que as partículas visualizadas por SEM no presente estudo devem ser aglomerados. Sendo assim, tendo em vista o elevado grau de aglomeração do sistema e a dificuldade em se obter resultados reprodutíveis de distribuição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico da luz, optou-se por estimar o tamanho médio das partículas por meio da determinação da sua área superficial específica e da densidade do material (Rouquerol *et al*., 2014).

5.1.8 Área superficial específica, porosidade e densidade

As isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, bem como a distribuição de tamanho de poros encontram-se sumarizados nas **Figuras 41** e **42**. E, além disso, a **Tabela 7** apresenta os resultados para a determinação da área superficial específica, porosidade, densidade e tamanho médio do ZrW_2O_8 e de amostras produzidas por diferentes tempos com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C.

Constatou-se que a área superficial específica e o volume total de poros sofreram um aumento muito significativo comparando-se as amostras de zircônia produzidas em diferentes tempos em relação ao precursor (**Tabela 7**). Os valores obtidos para as amostras de zircônia estão de acordo com os obtidos para outros estudos em que também se utilizou NaOH na síntese e em que não foi realizada etapa de calcinação do pó formado (**Tabela 8**).

Verificou-se que o tungstato de zircônio apresentou uma isoterma de adsorção do tipo II (**Figura 41a**), segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (Sing *et al*., 1985), característica de materiais não-porosos ou macroporosos (poros superiores a 50 nm). Tendo em vista a presença de pequeno volume de poros e o fato de que a isoterma de adsorção cresce muito rapidamente em pressões relativas próximas a 1, pode-se inferir que o ZrW_2O_8 é macroporoso (Sing *et al*., 1985). Esse fato foi corroborado pela distribuição de tamanho de poros (**Figura 42a**), em que o maior volume de poros encontra-se próximo a 50 nm. A existência dos poros pode estar relacionada à presença de algumas trincas no material.

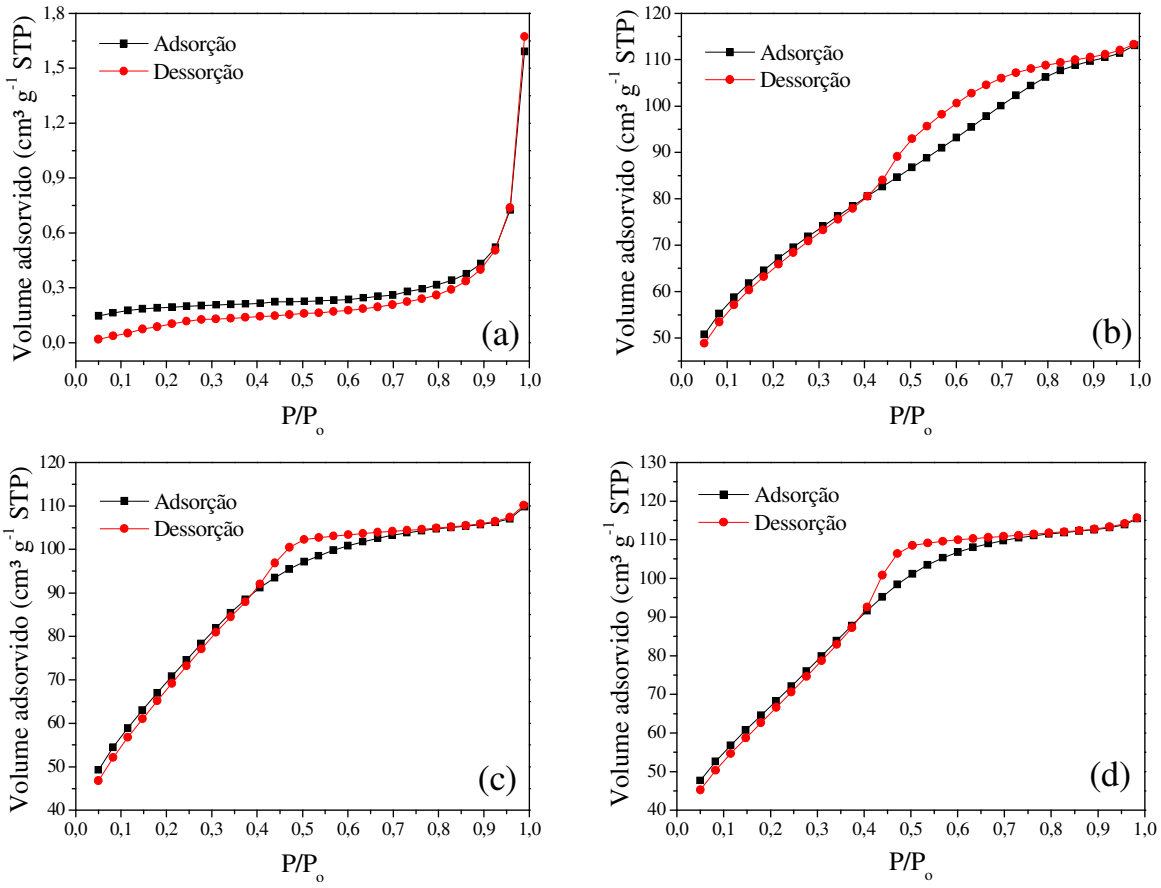


Figura 41. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K nas amostras de *(a)* ZrW_2O_8 e de zircônia produzida em diferentes tempos, com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C: *(b)* 5 min; *(c)* 5 h; *(d)* 10 h.

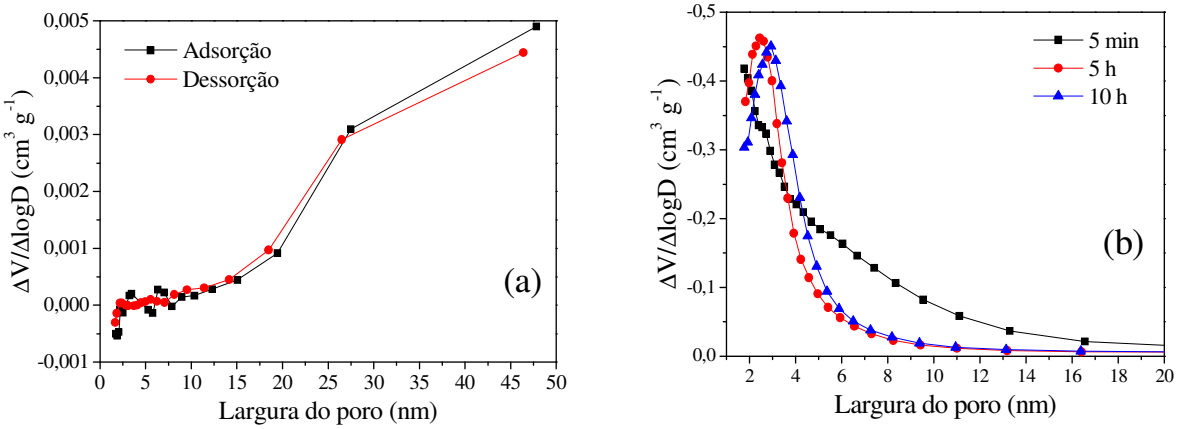


Figura 42. Distribuição do tamanho de poros no *(a)* ZrW_2O_8 e nas *(b)* amostras produzidas em diferentes tempos (com base nas isotermas de adsorção).

Tabela 7. Resultados relacionados à determinação da área superficial específica, porosidade, densidade e tamanho médio do ZrW_2O_8 e de amostras produzidas por diferentes tempos com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C.

	BET			α_S-plot*				BJH		
Amostra	a_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_m ($cm^3\ g^{-1}$)	**C**	$a_{ext\text{-}micr}$ ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3\ g^{-1}$)	$a_{ext\text{-}mes}$ ($m^2\ g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3\ g^{-1}$)	ρ ($g\ cm^{-3}$)	**Diâmetro das partículas (nm)**
ZrW_2O_8	0,710	0,163	130	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0026	5,09	1660
5 min	238	54,8	141	198	0,015	1,60	0,17	0,18	5,09	4,9
5 h	253	58,2	71,4	232	0,0016	2,43	0,16	0,17	5,05	4,7
10 h	244	56,0	73,3	219	0,0034	1,48	0,17	0,18	5,14	4,8

*Os *α_S-plot* estão no **Apêndice 2**.
a_{BET} = área superficial específica obtida pelo método BET.
V_m = volume máximo de N_2 adsorvido, nas condições padrão de temperatura e pressão, para a formação de uma monocamada.
C = constante de BET (adimensional).
$a_{ext\text{-}micr}$= área residual após o preenchimento de microporos (poros inferiores a 2 nm).
V_{micro}= volume de microporos.
$a_{ext\text{-}mes}$= área residual após o preenchimento de todos os meso e macroporos.
V_{total} = volume total de poros.
ρ = densidade real obtida por picnometria a hélio.
n.d. = não determinado.

Tabela 8. Comparação da área superficial específica e volume de poros com outros estudos.

Precursor da zircônia	**Método**	**Área BET em N_2 ($m^2\ g^{-1}$)**	**Volume de poros ($cm^3\ g^{-1}$)**	**Preparo das amostras**	**Referência**
ZrW_2O_8	Reação com NaOH 1 mol L^{-1}, por 5 min, 5 h e 10 h a 80°C	238-253	0,17-0,18	Vácuo à temperatura ambiente por 10 h	Este trabalho
$ZrCl_4$	Precipitação com NH_3 + tratamento hidrotermal a 110°C por 7 dias com NaOH 0,01 a 3 mol L^{-1}	95-274	n.d.	Secagem a 60°C	Dell'Agli *et al*. (1999)
ZrO_2 hidratada comercial	Digestão sob refluxo a 100°C por 9 h com NaOH	167,3	0,22	Vácuo a 200°C por 1,5 h	Aguila *et al*. (2006)
Isopropóxido de zircônio	Sol-gel com isopropanol e água a 70°C por 12 h seguido de digestão sob refluxo a 100°C por 9 h com NaOH	242,5	0,44		
$ZrOCl_2.8H_2O$	Precipitação com NaOH 2 mol L^{-1}, lavagem e secagem a 120°C	250	n.d.	n.d.	Rashad e Baioumy (2008)

n.d. = não determinado.

Em 5 min de síntese, o material formado já apresenta um comportamento distinto do precursor. Todas as amostras de zircônia avaliadas apresentaram isotermas de adsorção do tipo IV (**Figura 41b-d**) que apresentam histerese característica de materiais mesoporosos (poros com tamanho entre 2 e 50 nm) (Sing *et al*., 1985). Neste tipo de material, a adsorção ocorre em dois ou mais estágios distintos: formação de monocamada de nitrogênio que interage diretamente com a superfície do adsorvente; desenvolvimento de multicamadas de adsorção, em que o nitrogênio não está interagindo diretamente com a superfície do material; e condensação capilar, responsável pela histerese (deslocamento da curva de dessorção em relação à de adsorção), em que o espaço residual que permanece após a formação de multicamadas é preenchido com condensado separado da fase gasosa por menisco (Sing *et al*., 1985).

O formato da região de histerese pode fornecer informações morfológicas dos poros presentes no material. No caso da amostra produzida em 5 min, as curvas de adsorção e dessorção na região da histerese estão quase paralelas na horizontal e não há um limite de adsorção em elevadas pressões relativas. Esse comportamento é semelhante ao verificado para curvas de histerese do tipo H4, conforme classificação da IUPAC, em que há a presença de poros do tipo fendas estreitas com tamanhos da ordem de microporos, ou seja, inferiores a 2 nm (Sing *et al*., 1985; Rouquerol *et al*., 2014), resultado que foi corroborado pela análise da distribuição de volume de poros (**Figura 42b**).

A adsorção de nitrogênio na amostra produzida por 5 min tem um valor energético, caracterizado pela constante C, semelhante ao precursor (**Tabela 7**). No caso do ZrW_2O_8, esse valor elevado pode ser um indicativo da presença de sítios energéticos em uma pequena fração de superfície (bordas das trincas por exemplo), enquanto que na amostra de zircônia esse valor possivelmente seja devido à maior força de interação do nitrogênio com a amostra nas fendas estreitas presentes no material (Rouquerol *et al*., 2014). Além disso, como essa constante relaciona-se à força de adsorção do nitrogênio na superfície do material, quanto menor a quantidade de impurezas na sua superfície maior será essa energia, de modo que a amostra produzida por apenas 5 min deve apresentar uma superfície "mais limpa" do que as demais amostras sintetizadas.

Para as demais amostras de zircônia, as curvas de histerese se assemelharam à do tipo H2, característica da presença de estrutura porosa complexa, formada por redes interconectadas de poros de diferentes formatos e tamanhos, comumente observada em géis de óxidos inorgânicos e vidros porosos (Sing *et al*., 1985; Rouquerol *et al*., 2014). Verificou-

se uma diminuição significativa no volume de microporos entre a amostra produzida por 5 min e 5 h (0,015 e 0,0016 cm^3 g^{-1} respectivamente) o que, segundo Gimblett *et al*. (1981), pode ser estar associado com a reorganização da estrutura devido à possível condensação de hidroxilas terminais e eliminação de moléculas de água.

Também foi observado que o tamanho médio dos poros aumentou de 2,5 para 3 nm com o aumento do tempo de reação de 5 para 10 h e que não existem poros com tamanhos superiores a 10 nm para nenhuma dessas amostras (**Figura 42b**). Comparando-se o volume de poros dessas duas amostras (**Tabela 7**), também é possível verificar que a amostra produzida por 10 h, além de possuir poros maiores também possui um volume maior de poros que a amostra produzida por 5 h. Dessa forma, pode-se inferir que após 5 h de reação, existe nova reação química entre o material já formado e os íons hidroxila presentes no meio, que irão substituir tetraedros de WO_4 ainda restantes no material por grupos hidroxila (a diminuição na concentração de tungstênio pode ser constatada no item 5.1.1). Isso de certa forma pode causar uma solubilização das paredes dos poros, com a formação de espécies coloidais de zircônio, o que acarreta no aumento do volume de poros e de seu tamanho. Além disso, essas espécies coloidais devem ser pobres em tungstênio, o que corrobora os resultados obtidos pelas imagens de mapeamento (**Figura 19d**).

As áreas superficiais obtidas por BET para as amostras produzidas devem ser superiores a 30000 m^2 mol^{-1} (considerando-se que a massa molar das amostras hidratadas deva ser maior do que para ZrO_2, 123 g mol^{-1}). Áreas dessa magnitude encontram-se na região do diagrama de fases da zircônia nanocristalina (**Figura 5**) em que a fase amorfa é a estrutura termodinamicamente mais estável (Pitcher *et al*., 2005), o que não está de acordo com os resultados obtidos nesse estudo. Na síntese de zircônia realizada neste trabalho, os materiais produzidos apresentaram tungstênio e sódio como impurezas, além de água e de CO_2 adsorvidos. A existência dessas espécies químicas auxilia na diminuição da energia de superfície das partículas de zircônia formadas, de modo que a fase cúbica torna-se mais estável do que a estrutura amorfa e, além disso, o tamanho dos cristalitos também é estabilizado para valores inferiores a 3 nm.

Também se constatou que as amostras de zircônia produzidas apresentaram áreas superficiais específicas (total e externa) superiores à do ZrW_2O_8. Sendo assim, o tamanho das partículas primárias das amostras (em torno de 5 nm) foi muito menor do que as do ZrW_2O_8 (1,7 μm) como pode ser observado na **Tabela 7**. O tamanho de partícula primária para as amostras de zircônia está de acordo com o tamanho dos cristalitos observados por

microscopia eletrônica de transmissão e são da mesma ordem de grandeza dos cristalitos calculados a partir dos padrões de XRD. Logo, as partículas observadas por microscopia eletrônica de varredura são de fato aglomerados.

A densidade real das amostras de zircônia obtidas nesse estudo (**Tabela 7**) foram inferiores aos valores comumente reportados na literatura para as estruturas monoclínica (5,56 g cm^{-3}), tetragonal (6,10 g cm^{-3}) e cúbica (5,83 a 6,20 g cm^{-3} dependendo do dopante) (Stevens, 1986; Shukla e Seal, 2005). De acordo com Opalinska *et al*. (2015), a diminuição da densidade real da zircônia nanocristalina para valores próximos a 5 g cm^{-3} está relacionada com a existência de uma camada de hidróxido na sua superfície e este efeito é mais pronunciado à medida que o tamanho de partícula é inferior a 50 nm, ou seja, é um efeito da nanoescala. No estudo conduzido por estes autores, por exemplo, verificou-se que partículas de zircônia de 11 nm apresentaram uma densidade real de 5,22 g cm^{-3} e, conforme modelo desenvolvido por eles, partículas com tamanhos inferiores a 10 nm e com áreas superficiais específicas superiores a 100 m^2 g^{-1} devem apresentar uma densidade real inferior a 5,20 g cm^3. Sendo assim, isso corrobora os resultados obtidos no presente trabalho, tendo em vista que quanto menor o tamanho da partícula maior é a contribuição da camada superficial hidroxilada de baixa densidade à densidade média do material (Opalinska *et al*., 2015).

5.1.9 Potencial zeta

Os resultados referentes à determinação do potencial zeta em função do pH para as amostras produzidas por 5 min e 10 h encontram-se na **Figura 43**. Verificou-se um comportamento bem distinto entre as amostras. Em relação à amostra produzida por 5 min, pode-se inferir que o ponto isoelétrico em pH próximo a 5 possa estar atrelado à superfície da zircônia; já a queda abrupta do potencial zeta em pH inferior a 4,5 pode estar relacionada à possível solubilização da amostra. A amostra produzida por 10 h, no entanto, apresentou um ponto isoelétrico mais próximo à neutralidade (pH_{PIE} = 6,5).

De acordo com a literatura (Moudgil *et al*., 2002; Fuji, 2007), o ponto isoelétrico da zircônia pode estar compreendido entre pH 4 e 11 dependendo de como ela foi produzida e da presença de impurezas no material, sendo que o pH no ponto isoelétrico da zircônia com uma superfície isenta de impurezas é em torno de pH 4,0 (Parks, 1965). Já a zircônia hidratada (óxi-hidróxido ou precursor hidroxilado), em contrapartida, tem um ponto isoelétrico entre pH 6 e 7 (Chuah, 1999) e, segundo Stenina *et al*. (2008), sua superfície apresenta muitos grupos

hidroxila que podem atuar como ácidos ou bases e, portanto, participar de reações de troca iônica. Dessa forma, a análise do potencial zeta corroborou os resultados de adsorção de nitrogênio, em que se verificou que a superfície da amostra produzida por 5 min deveria apresentar uma superfície com menos impurezas (menos CO_2 e sódio, por exemplo) e, portanto, com um ponto isoelétrico mais próximo ao esperado para a zircônia pura (pH = 4).

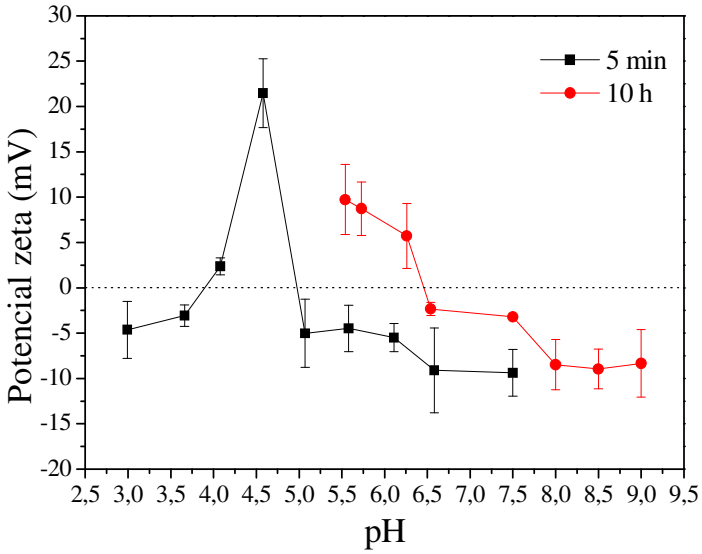


Figura 43. Curva de potencial zeta em função do pH para amostras de zircônia produzidas em diferentes tempos de reação com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C.

Verificou-se experimentalmente que a amostra produzida por 10 h apresentou uma elevada capacidade tamponante frente ao ajuste do pH, o que dificultou bastante a sua titulação para a construção da curva de potencial zeta em função do pH. Isso possivelmente esteja atrelado à reação de neutralização entre as hidroxilas da superfície do material, de caráter anfótero, e o ácido ou a base utilizados na titulação.

Sendo assim, diversos fatores parecem corroborar o fato de que os pós produzidos neste trabalho sejam considerados zircônia hidratada, ou seja, um precursor altamente hidroxilado da zircônia, tais como a elevada perda de massa, a existência de bandas de infravermelho características da presença de água, o pH no ponto isoelétrico, a baixa densidade real, a elevada área superficial específica e mesoporosidade e o grande potencial de tamponamento desse material. Dessa forma, as amostras além de apresentarem ligações Zr-O-Zr que permitem ao material se arranjar em uma estrutura semelhante à fase cúbica da zircônia, também possuem hidroxilas ligadas aos átomos de zircônio bem como moléculas de água.

Verificou-se, no entanto, que a região de potencial zeta das amostras ficou compreendida entre -15 e +25 mV, aproximadamente, o que é considerada uma região de instabilidade para as suspensões[8]. Isso pode estar atrelado ao fato de que as suspensões produzidas apresentaram valores elevados de condutividade (acima de 1 mS cm^{-1}), devido à liberação de íons que estavam adsorvidos na superfície dos pós ou até mesmo à indução de mudanças superficiais causadas pela desaglomeração com a ponteira ultrassônica e pela solubilização das amostras em valores de pH inferiores a 4,5.

Dessa forma, a força iônica do meio acaba sendo muito alta, o que comprime a dupla camada elétrica das partículas e favorece a sua aglomeração. Assim, produzir uma suspensão estável desse material, para posterior ultracentrifugação controlada, apenas pelo ajuste do pH do meio e com o uso de ponteira ultrassônica não parece ser uma alternativa viável. E como já verificado na literatura (Dell'Agli *et al*., 1999), o ideal para desaglomerar as partículas primárias é remover ou substituir grupos OH não-ligantes (ou terminais) presentes na zircônia hidratada. Segundo Dell'Agli *et al*. (1999), diversos tratamentos têm sido propostos para este fim, tais como secagem a frio, tratamento hidrotermal do precursor hidratado e lavagem com alcoóis, que são geralmente seguidos de calcinação a 500°C. No caso deste trabalho, optou-se pela modificação superficial dos pós com o uso de TEOA.

5.2 Síntese de zircônia com adição de trietanolamina

A adição de TEOA no momento da síntese de zircônia a partir do ZrW_2O_8 foi realizada com o intuito de diminuir a aglomeração das nanopartículas primárias no momento em que eram sintetizadas, de modo a evitar a formação de agregados rígidos. E, dessa forma, possibilitar a obtenção de uma suspensão estável que pudesse ser consolidada por ultracentrifugação para a obtenção de compactos de zircônia transparentes. Para tanto, alguns parâmetros experimentais tiveram que ser avaliados visando à dispersão do material e à ultracentrifugação, como será discutido nos itens a seguir.

[8] A maior estabilidade eletrostática das suspensões é geralmente obtida na região de potencial zeta por volta de ± 30 mV (Wheeler *et al*., 2013).

5.2.1 Dispersão das partículas

5.2.1.1 Efeito da temperatura

Verificou-se que, quando a síntese foi realizada a 80°C, após a adição do tungstato de zircônio, a suspensão branca tornou-se incolor e transparente em até 5 min de reação. Já no caso da temperatura inicial de 60°C, a suspensão branca só adquiriu o aspecto incolor e transparente após 15 min. Quando a síntese foi realizada à temperatura ambiente esse efeito só ocorreu após 1 h, sendo que ainda restou uma pequena quantidade de sólido que se depositou no béquer mesmo após 24 h. Essa transformação de suspensão branca para uma solução incolor e transparente só ocorreu quando a TEOA esteve presente no sistema. Caso contrário, a suspensão manteve-se branca durante todo o processo. Logo, a TEOA parece ter proporcionado a diminuição da aglomeração das nanopartículas no momento da síntese.

5.2.1.2 Efeito da concentração de TEOA

Para todas as concentrações de TEOA testadas (**Figura 44**) ocorreu a formação de uma solução incolor e transparente já nos primeiros instantes da síntese a 80°C. Essa solução adquiriu uma coloração amarelada após 5 h nessa temperatura. Verificou-se, no entanto, que a concentração de 3,75 mol L^{-1} de TEOA foi a que possibilitou a dispersão da maior parte de material formado (**Figuras 44** e **45**). Para concentrações maiores de TEOA, a suspensão fica cada vez mais viscosa impossibilitando a dispersão do material. Também foi possível observar que, mesmo com a adição de apenas 0,338 mol L^{-1} de TEOA, a massa de material formado é superior à obtida sem a adição dessa substância, o que parece indicar que o material sintetizado possa conter resíduos de TEOA e/ou outras impurezas que permaneceram no precipitado após a síntese.

No caso de a síntese ocorrer em béquer de vidro, verificou-se que metade da massa de zircônia esperada na reação química nucleia e cresce nas paredes do frasco mesmo usando 3,75 mol L^{-1} de TEOA. Para reverter essa situação, optou-se por se realizar as demais sínteses em frascos de Teflon, o que permitiu evitar a perda de material que cresce devido a pontos de nucleação heterogênea nas imperfeições do frasco e também diminuir a contaminação do material sintetizado por silicatos que se dissolveram devido ao meio altamente alcalino da síntese.

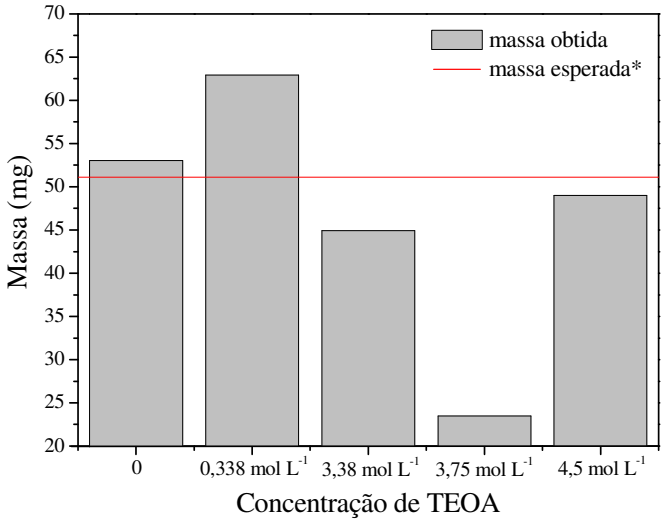


Figura 44. Efeito da concentração de TEOA na massa de precipitado obtido ao final de 5 h de síntese a 80°C com NaOH 1 mol L^{-1}.

* Valor médio de massa esperada conforme rendimento que era obtido sem a adição de TEOA.

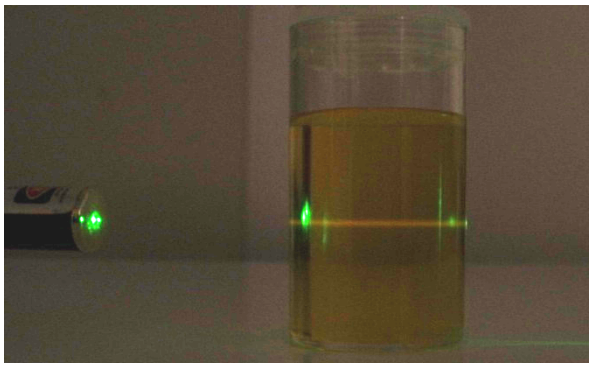


Figura 45. Efeito Tyndall[9] na solução coloidal obtida após 5 h de síntese a 80°C com TEOA 3,75 mol L^{-1} e NaOH 1 mol L^{-1}.

5.2.2 Consolidação das partículas por ultracentrifugação

Conforme mencionado no item 4.3.3, as soluções coloidais resultantes, antes de serem ultracentrifugadas para a formação dos sólidos, foram purificadas por diálise contra água deionizada até um valor de pH próximo a 10 e filtradas através de uma membrana de

[9] Efeito Tyndall é o nome que se dá ao processo de espalhamento de luz por uma dispersão de partículas que possuem um tamanho que se assemelha ao comprimento de onda da luz incidente (Schramm, 1993). A existência desse efeito óptico permite distinguir entre uma solução "verdadeira" (composta por íons dissolvidos) e uma solução coloidal (composta por partículas dispersas).

200 nm de diâmetro de poros. Este pH foi selecionado tendo em vista que alguns estudos envolvendo a síntese de zircônia nanocristalina com uso de TEOA evidenciaram que a presença desse surfactante alterava o pH no ponto isoelétrico do material para um valor próximo a pH 9 (Millesime *et al*., 1996; Chen *et al*., 2009). Logo, acreditava-se que ajustando o pH da solução coloidal para um valor próximo a este facilitaria a consolidação do material.

Verificou-se, no entanto, que o processo de diálise, apesar de ser eficiente para a remoção do excesso de impurezas presentes na solução coloidal, tais como íons sódio, tungstato e trietanolamina (ou seus subprodutos), continuou proporcionando uma estabilidade suficiente à solução capaz de impedir a aproximação entre as partículas mesmo após 24 h de ultracentrifugação a 28000 rpm (141000 g). Em outras palavras, a diminuição da força iônica do meio durante o processo de purificação causou um aumento na dupla camada elétrica das partículas, aumentando a repulsão entre elas, o que impediu a formação de um sólido na ultracentrifugação. Complementarmente, o potencial zeta medido para as soluções coloidais em pH ~10 foi igual a -27,0 ± 2,7 mV, o que demonstra que nesse pH ainda existe uma considerável carga residual negativa nas partículas, o que dificulta a sua aproximação.

Em função disso, optou-se por diminuir o pH da solução coloidal, e também aumentar a força iônica do meio, mediante adição de uma solução de HCl 3 mol L^{-1} à solução coloidal visando diminuir a repulsão entre as partículas. A acidificação do meio também auxilia na troca de íons sódio por íons hidrônio caso esses não tenham sido completamente removidos por diálise. Dessa forma, verificou-se que apenas o pH igual a 6 (com posterior filtração através de uma membrana de 200 nm de diâmetro de poros) proporcionou a condição ideal para que a solução coloidal se mantivesse estável, ou seja, para que as partículas ainda estivessem dispersas (**Figura 46**), mas permitindo a sua consolidação para a formação de sólidos na ultracentrifugação.

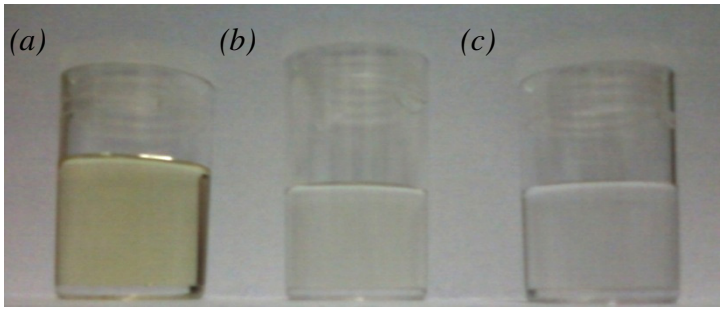


Figura 46. Soluções coloidais em diferentes valores de pH: *(a)* após 5 h de síntese: pH > 13; *(b)* após diálise: pH ~ 10; *(c)* após adição de HCl 3 mol L^{-1}: pH = 6.

Com base nisso, o procedimento adotado para a obtenção dos materiais consolidados consistiu em realizar a síntese com a presença de TEOA, dialisar a solução coloidal até pH 10, acidificar a amostra até pH 6 com adição de solução de HCl e filtrar a amostra através de uma membrana de 200 nm de diâmetro de poros para então ultracentrifugá-la por 24 h a 28000 rpm.

5.2.3 Caracterização dos sólidos obtidos por ultracentrifugação

5.2.3.1 Microscopias óptica e eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

Os sólidos consolidados por ultracentrifugação das soluções coloidais em pH = 6, independente da condição experimental empregada (diferentes massas de ZrW_2O_8, concentrações de NaOH ou tempo de síntese), apresentaram o formato de discos de, aproximadamente, 5 mm de diâmetro e menos que 1 mm de espessura. Esses discos eram redispersíveis em água sem a necessidade de ajuste de pH e de força iônica, podendo ser consolidados novamente. Além disso, eles eram transparentes, portanto apresentavam pouca porosidade, de coloração amarelada e frágeis (**Figura 47**).

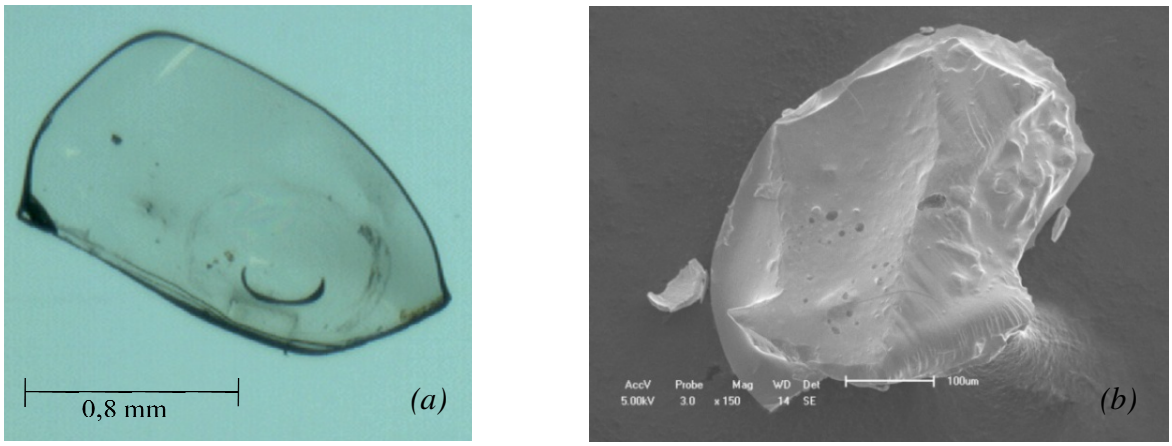


Figura 47. Micrografia *(a)* óptica, com luz transmitida (aumento de 180 x), e *(b)* eletrônica de varredura de fragmentos do sólido obtido por ultracentrifugação. Condições da síntese: NaOH 2 mol L^{-1}, TEOA 3,75 mol L^{-1}, 10 h a 80°C.

Os espectros de EDS dos sólidos obtidos por ultracentrifugação foram semelhantes ao da **Figura 48**. Verificou-se que os materiais obtidos apresentaram picos relacionados ao elemento tungstênio bem evidentes e com intensidade maior do que os do elemento zircônio, comportamento bem distinto do que ocorreu para os pós obtidos sem adição de TEOA, como já ilustrado na **Figura 17**.

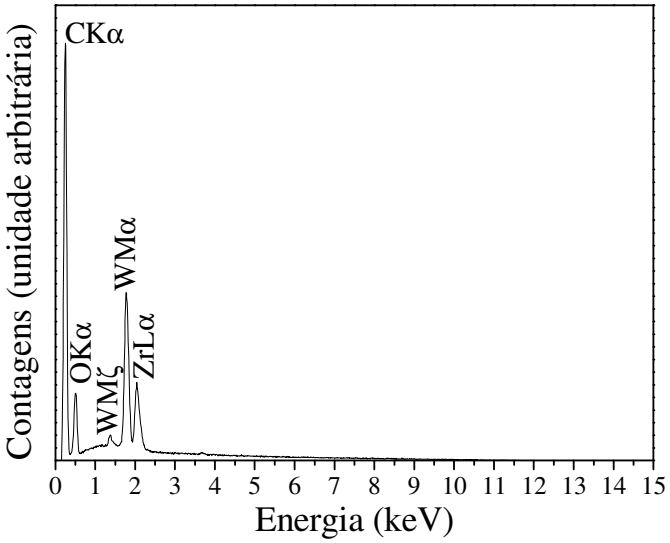


Figura 48. Espectro de EDS do sólido formado na ultracentrifugação da solução coloidal em pH 6. Condições da síntese: NaOH 2 mol L^{-1}, TEOA 3,75 mol L^{-1}, 1 h a 80°C.

Além disso, constatou-se que o pico de energia característico do elemento carbono apresentou uma intensidade considerável em relação ao pico do oxigênio. Isso parece indicar que a TEOA ou seus subprodutos possam estar adsorvidos no material, conferindo a coloração amarelada ao mesmo, já que não foi realizada deposição de carbono para a aquisição dos espectros de EDS.

Verificou-se que a utilização de maiores massas de ZrW_2O_8 de fato aumentou a resistência mecânica dos sólidos consolidados, bem como seu rendimento (~25 mg), possibilitando a obtenção de quantidades suficientes de amostra para a realização das análises de caracterização. O que se constatou, no entanto, foi que mesmo com maiores tempos de síntese e com o uso de maior concentração de NaOH, a fração molar de WO_3 nesses materiais (obtida por meio da curva de calibração da **Figura 14**) é maior do que nos obtidos com 0,2 g de ZrW_2O_8 (**Tabela 9**).

Tabela 9. Condutividade elétrica (σ) e pH das soluções coloidais e composição dos sólidos consolidados na ultracentrifugação em função das diferentes condições de síntese.

	Após diálise		Após adição de HCl		Fração molar	
Condição experimental	***σ (mS cm^{-1})***	***pH***	***σ (mS cm^{-1})***	***pH***	***WO_3***	***ZrO_2***
0,2 g de ZrW_2O_8 + 100 mL (NaOH 1 mol L^{-1} + TEOA 3,75 mol L^{-1}), 5 h a 80°C	0,90	10,05	10,25	6,03	0,317 ± 0,012	0,683 ± 0,060
0,27 g de ZrW_2O_8 + 100 mL (NaOH 2 mol L^{-1} + TEOA 3,75 mol L^{-1}), 1 h a 80°C	0,68	11,10	15,74	6,02	0,495 ± 0,019	0,505 ± 0,045
0,27 g de ZrW_2O_8 + 100 mL (NaOH 2 mol L^{-1} + TEOA 3,75 mol L^{-1}), 10 h a 80°C	0,79	10,91	17,05	6,05	0,762 ± 0,030	0,238 ± 0,021

Avaliando-se a equação química proposta por Somavilla *et al.* (2013) para esta síntese [$ZrW_2O_{8(s)} + 4NaOH_{(aq)} \rightarrow ZrO_2.2H_2O_{(s)} + 2Na_2WO_{4(aq)}$], mesmo com o uso de ~0,3 g de ZrW_2O_8 ainda há um excesso de NaOH no meio reacional, de modo que o pH se mantém estável e superior a 13 durante toda a síntese, fator muito importante para que a reação química ocorra. Conforme já verificado no item 5.1.1, sabe-se que quanto maior o tempo de reação química menor é o teor de tungstênio no material. Da mesma forma, uma concentração de NaOH 2 mol L^{-1} permite uma maior remoção de tungstênio do que utilizando-se NaOH 1 mol L^{-1}.

Assim, esperava-se que com 10 h de reação, uma quantidade ainda maior de íons tungstato estaria em solução de modo que fosse mais facilmente removido por diálise e, assim, o sólido obtido deveria apresentar uma quantidade de WO_x menor se comparada com a amostra produzida por 1 h nas mesmas condições. Por que isso não aconteceu?

No caso das amostras produzidas com NaOH 2 mol L^{-1}, assim como há mais íons tungstato para serem removidos na diálise, também há mais íons OH^- comparando-se com a amostra produzida com NaOH 1 mol L^{-1}. Portanto, há uma maior competição entre os íons para a sua passagem através da membrana de diálise, sendo que os íons OH^-, por serem menores do que os íons WO_4^{2-}, serão mais facilmente removidos. O que se observou foi que, após a diálise, a amostra produzida por 10 h apresentou uma condutividade de ~100 μS cm^{-1} a

mais do que a produzida por 1 h. Da mesma forma, a amostra após ajuste de pH para 6 continuou apresentando uma condutividade maior do que a de 1 h.

Se for considerado que ambas as amostras apresentam uma quantidade muito próxima de íons OH^- (além de Na^+ e CO_3^{2-}), o fato de a amostra produzida por 10 h ter uma condutividade maior após ajuste de pH para 6 pode estar ligada ao fato de ela apresentar mais íons tungstato em solução. Assim, quanto mais íons tungstato estiverem presentes em solução, maior será a tendência de o teor de WO_x ser maior no material consolidado, especialmente em pH 6, em que a superfície livre do óxido hidratado estará carregada positivamente e os íons paratungstato formados podem interagir eletrostaticamente com ela.

Apesar de o uso de maiores massas de ZrW_2O_8 ter aumentado a resistência mecânica dos sólidos consolidados, um problema relacionado à síntese com a adição de TEOA diz respeito ao rendimento obtido ao final da ultracentrifugação, que ainda é muito inferior ao valor esperado (esperado = 70 mg; obtido = 25 mg). Isso parece ser um indicativo de que a presença de TEOA dificulte a condensação de espécies de zircônio coloidais ionizadas, formadas na substituição dos tetraedros de WO_4 por grupos hidroxila, e estas acabam passando através da membrana de diálise. Dessa forma, mais esforços devem ser despendidos para tornar esse procedimento viável.

5.2.3.2 Difração de raios X

A **Figura 49** apresenta o padrão de difração de raios X do sólido obtido por ultracentrifugação. O resultado obtido é tópico de um material amorfo, ou composto por partículas nanométricas, rico em defeitos. Em função disso, acredita-se que a TEOA (ou seus subprodutos), que possivelmente está adsorvida na superfície do material, deva estar formando uma rede tridimensional que separa as partículas entre si e, dessa forma, o sólido consolidado na ultracentrifugação parece se assemelhar a uma espécie de gel. A distância de separação entre as partículas devido ao material orgânico é tal que impede a coalescência das partículas, o que parece justificar a sua baixa resistência mecânica.

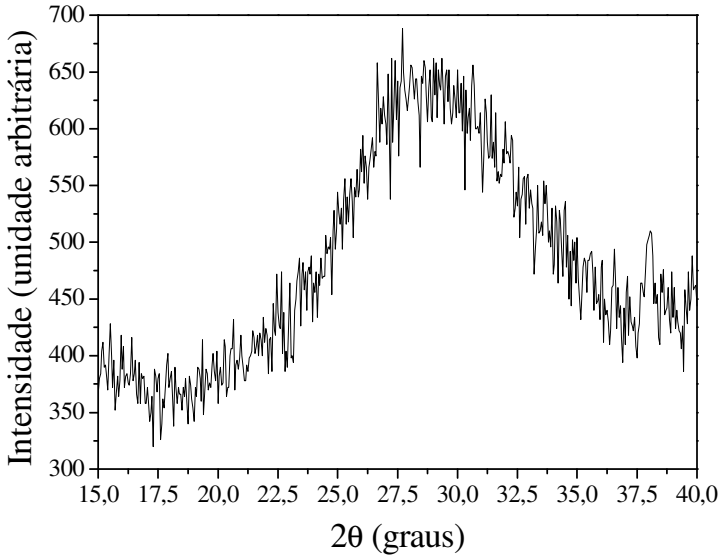


Figura 49. Padrão de XRD do sólido obtido por ultracentrifugação. Condições experimentais: NaOH 1 mol L^{-1}, TEOA 3,75 mol L^{-1}, 5 h e 80°C.

5.2.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Não foi possível realizar uma análise de microscopia eletrônica de transmissão do próprio sólido, em função da dificuldade em sua manipulação. Em função disso, foram realizadas micrografias das soluções coloidais em pH = 10 (após diálise e sem filtrar) e em pH = 6 (após filtração) (**Figura 50**). Verificou-se que o pH da solução coloidal afetou o formato dos aglomerados formados, sendo que em pH = 10 obtiveram-se aglomerados mais alongados (**Figura 50a1**), em que foi possível verificar a presença de cristalitos de zircônia monoclínica (**Figura 50a2**), enquanto que em pH igual a 6 os aglomerados adquiriram um formato mais arredondado (**Figura 50b1**).

Nessa amostra, foi possível verificar a existência de cristalitos com distâncias interplanares (d) em torno de 0,36 nm (equivalente a 2θ = 24,7°) (**Figura 50b2**), valores superiores aos existentes nas estruturas cristalinas da zircônia (*m*-ZrO_2: d = 0,32 nm para 2θ = 28,2°; *t* e *c*-ZrO_2: d = ~0,30 nm para 2θ ~ 30,2°). O formato arredondado dos aglomerados em pH = 6 pode ter relação com a possível carga positiva residual existente no material orgânico adsorvido, tendo em vista que este valor de pH é inferior ao pK_a da TEOA (pK_a = 7,78) (ou de seus subprodutos como a etanolamina: pK_a = 9,4) (Kishore *et al*., 2004), que permite esse arranjo estrutural entre as nanopartículas devido à repulsão eletrostática.

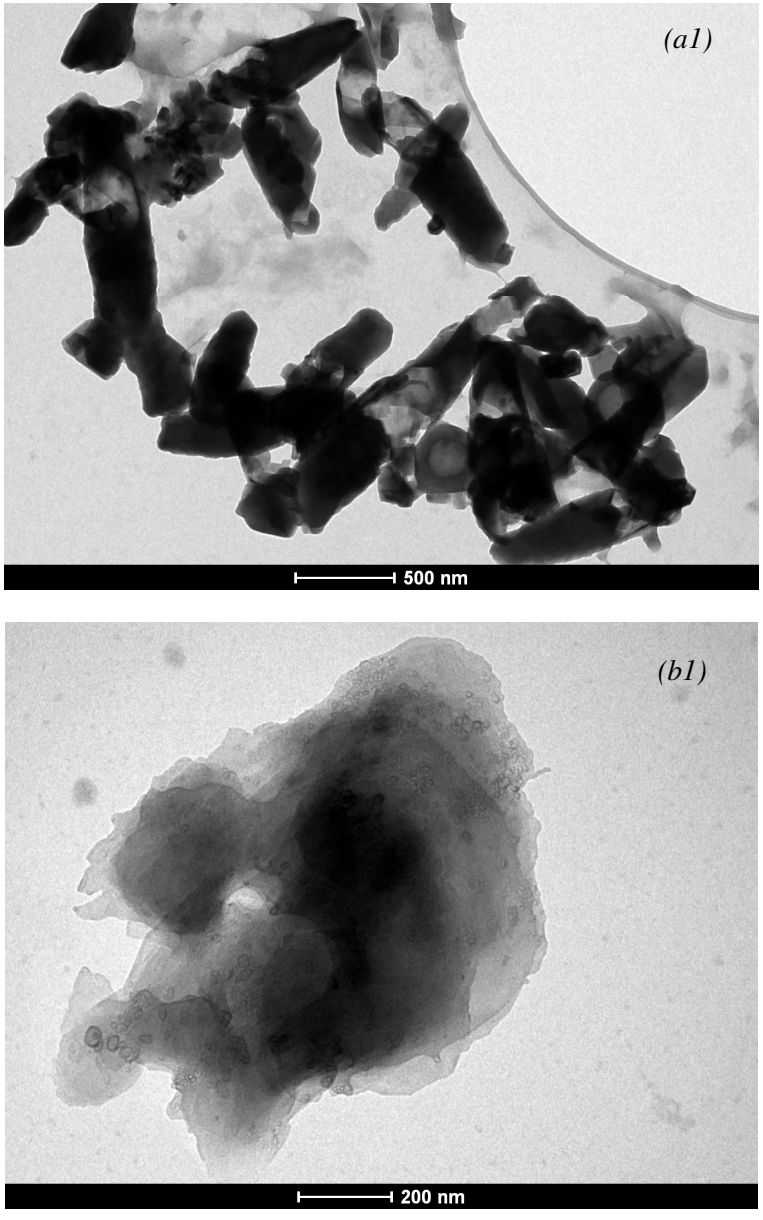


Figura 50. *(1)* Micrografias eletrônicas de transmissão das soluções coloidais em *(a)* pH = 10 (após diálise e sem filtrar) e em *(b)* pH = 6 (após filtração). *(2)* Imagens em alta resolução; os *insets* representam a transformada rápida de Fourier das regiões demarcadas para o cálculo das distâncias interplanares. Condições experimentais: 0,2 g de ZrW_2O_8 em 100 mL de NaOH 2 mol L^{-1} e TEOA 3,75 mol L^{-1} por 5 h a 80°C.

Em relação à amostra em pH = 6, também foi possível observar que existem porções amorfas entre os cristalitos, que possivelmente estão relacionadas à existência de material orgânico ligado à superfície do material, o que corrobora o padrão amorfo para os sólidos obtidos por ultracentrifugação. Assim, é possível que a remoção controlada do material orgânico desses sólidos consolidados (géis) permita a obtenção de sólidos porosos de elevada área superficial e porosidade que podem ter propriedades catalíticas.

5.2.3.4 Espectroscopia Raman

A **Figura 51** apresenta o espectro Raman do sólido obtido na ultracentrifugação da solução coloidal. Assim como os espectros Raman dos materiais particulados obtidos sem a TEOA, este também apresenta uma linha base com efeito de fluorescência evidenciando a existência de defeitos na sua estrutura cristalina. A presença de zircônia pode ser verificada pelos picos em 173 e 184 cm^{-1}, de pequena intensidade, característicos da fase monoclínica (Tang e Zheng, 2004), e pela banda larga em 555 cm^{-1}, que pode ser atribuída à fase cúbica da ZrO_2 (Tahir *et al*., 2007), comportamento semelhante ao que ocorreu para os pós obtidos sem a adição de TEOA.

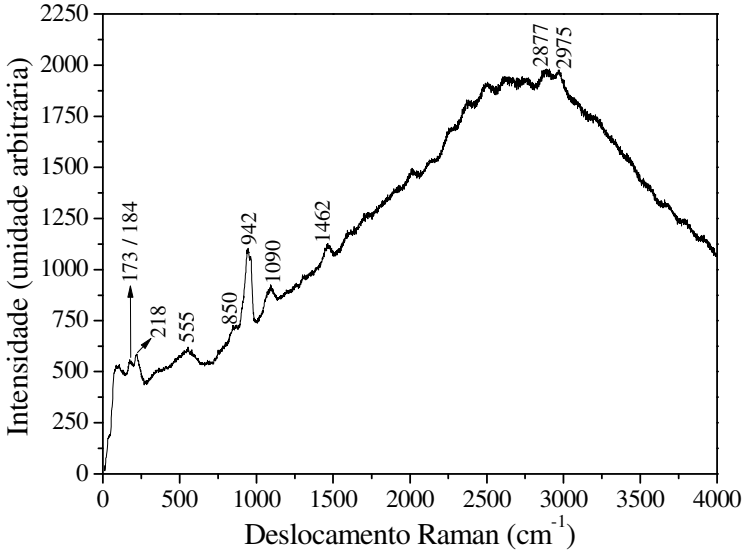


Figura 51. Espectro Raman do sólido obtido por ultracentrifugação. Condições experimentais: NaOH 2 mol L^{-1}, TEOA 3,75 mol L^{-1}, 10 h e 80°C.

Os picos presentes em 2975, 2877 e em 1462 cm^{-1} podem estar relacionados ao estiramento assimétrico e simétrico e à deformação simétrica da ligação C-H. Já o pico em

1090 cm^{-1} pode estar relacionado à vibração da ligação C-OZr (Mayo *et al.*, 2004), o que parece indicar a interação entre a TEOA (ou seus subprodutos) e a superfície da zircônia.

Como verificado por espectroscopia de energia dispersiva, as amostras produzidas com adição de TEOA apresentaram uma quantidade de tungstênio muito significativa em relação às amostras produzidas sem o surfactante. De acordo com a literatura (Barton *et al.*, 1999; Ross-Medgaarden e Wachs, 2007) a quantidade de tungstênio existente na superfície da zircônia pode dar origem a diferentes tipos de estruturas, como as evidenciadas na **Figura 52**.

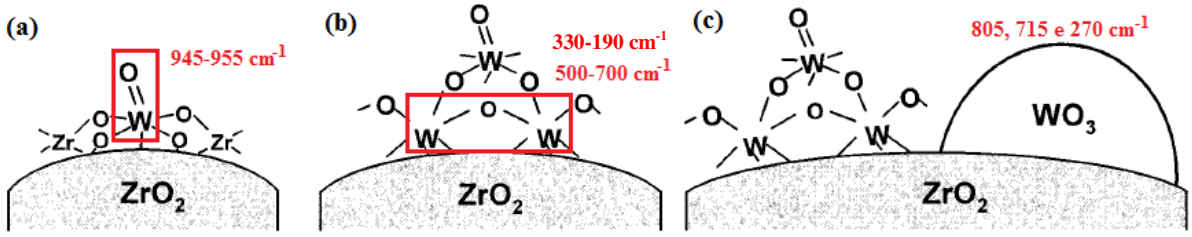


Figura 52. Evolução das espécies de WO_x na superfície da zircônia em função da quantidade crescente de tungstênio no material (Barton *et al.*, 1999). Em vermelho, deslocamentos Raman característicos dos tipos de estrutura de WO_x (Ross-Medgaarden e Wachs, 2007).

Uma baixa cobertura de tungstênio[10] em superfícies hidratadas geralmente dá origem a espécies de WO_4^{2-} isoladas (**Figura 52a**) e caracterizadas por um único pico na região entre 945-955 cm^{-1} relacionado à ligação W=O terminal; à medida que o número de coordenação do átomo de tungstênio aumenta de quatro para seis o pico relacionado à ligação W=O ocorre em maiores valores de deslocamento Raman (Sohn e Park, 1998). Coberturas intermediárias (**Figura 52b**), além de apresentarem o pico em ~945 cm^{-1}, também devem apresentar picos na região entre 330-190 cm^{-1} e 500-700 cm^{-1}, características da ligação W-O-W presente em espécies de para e metatungstato (Ross-Medgaarden e Wachs, 2007). Quando a quantidade de tungstênio excede a concentração necessária para a formação de uma monocamada na superfície da zircônia, começam a surgir cristalitos de WO_3 (**Figura 52c**) que podem ser identificados pelos picos em 805, 715 e 270 cm^{-1} (Sohn e Park, 1998; Ross-Medgaarden e Wachs, 2007).

De um modo geral, o espectro Raman obtido para as amostras com TEOA (**Figura 51**) foi semelhante ao comumente obtido em estudos de síntese de catalisadores do tipo

[10] De acordo com Ross-Medgaarden *et al.* (2008), avaliando resultados experimentais obtidos por eles e por outros estudos em que se prepararam catalisadores WO_x/ZrO_2 por impregnação úmida, ao longo de três décadas, uma cobertura intermediária de tungstênio na superfície da zircônia corresponde a ~4-5 átomos W nm^{-2}.

WO_x/ZrO_2, como os produzidos por Sohn e Park (1998) e Ross-Medgaarden e Wachs (2007). Verificou-se a presença de uma banda intensa em 942 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento simétrico da ligação W=O terminal, seguida de um ombro por volta de 850 cm^{-1} característico do estiramento assimétrico da ligação W=O, e de uma banda de intensidade moderada em 218 cm^{-1}, que pode ser atribuída à ligação W-O-W na estrutura de espécies de paratungstato ($[HW_6O_{21}]^{5-}$) (Daniel *et al*., 1987; Ross-Medgaarden e Wachs, 2007).

As bandas de menor intensidade na região entre 500 e 700 cm^{-1}, que também estão relacionadas aos modos de vibração da ligação W-O-W, não puderam ser detectadas em função da existência da banda larga em 555 cm^{-1} que é característica da fase cúbica da zircônia. A existência de espécies de paratungstato no material obtido é esperada, tendo em vista que no pH da ultracentrifugação (próximo a 6,0) esta é a espécie de tungstato que predomina, conforme o diagrama de equilíbrio apresentado na **Figura 11**.

Tendo em vista que não há picos Raman característicos da existência de cristalitos de WO_3 monoclínico nas amostras [picos em 805 (intenso), 715 e 270 cm^{-1} (moderados) (Sohn e Park, 1998; Ross-Medgaarden e Wachs, 2007)], é possível inferir que as distâncias interplanares determinadas no item 5.2.3.3 parecem indicar que ainda existem íons tungstato dissolvidos na estrutura cristalina da zircônia. Dessa forma, a funcionalização da superfície da zircônia com o uso de TEOA parece diminuir a reatividade do material e dificultar a substituição dos tetraedros de WO_4 remanescentes por grupos hidroxila, o que auxiliaria na explicação do porquê os sólidos obtidos contêm frações molares de WO_x tão significativas comparadas aos materiais obtidos sem o uso de TEOA.

5.2.3.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A **Figura 53a** apresenta o espectro de infravermelho do sólido obtido por ultracentrifugação em comparação com os espectros da zircônia e da TEOA. A presença de TEOA (ou de seus subprodutos) no material cerâmico consolidado pode ser evidenciada devido à presença de bandas relacionadas à existência de carbono no material (bandas na região entre 2934 e 1255 cm^{-1}) (**Figura 53a**). Verificou-se que a banda característica da ligação C-O de álcool (1030 cm^{-1}) (Heidari e Tahvildari, 2013) diminuiu de intensidade quando a TEOA foi adicionada no processo de síntese e resultou na obtenção do sólido transparente por ultracentrifugação. Em contrapartida, houve o aparecimento da banda em 1095 cm^{-1}, característica do estiramento da ligação ZrO-C (Zhao *et al*., 2000).

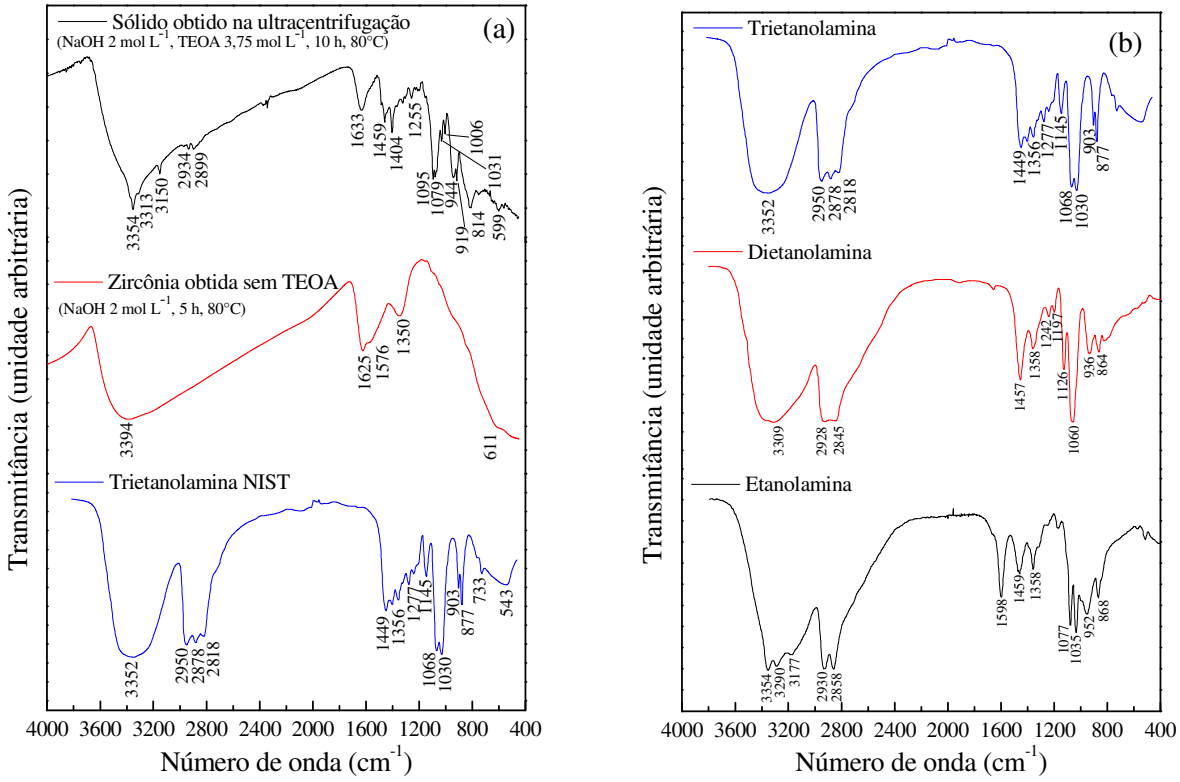


Figura 53. *(a)* Espectros de infravermelho (em pastilha de KBr) do sólido obtido por ultracentrifugação em comparação com uma amostra de zircônia e com o espectro da TEOA líquida fornecido pelo NIST. *(b)* Comparação entre os espectros de infravermelho da etanolamina, dietanolamina e trietanolamina fornecidos pelo NIST.

Já a banda característica do estiramento da ligação C-N (1068 cm^{-1}) na TEOA desapareceu, dando origem a uma banda em 1079 cm^{-1}, característica da ligação C-N em aminas primárias (Silverstein *et al*., 1991; Heidari e Tahvildari, 2013), como a etanolamina (**Figura 53b**). Isso parece ser uma evidência de que ocorreu degradação térmica da TEOA durante o processo de síntese, o que justificaria a mudança de coloração da solução coloidal (de incolor para amarelo) a 80°C devido à perda de grupos $–CH_2CH_2OH$ por exemplo (Yilmaz *et al*., 2002).

Evidenciaram-se bandas em 1006 cm^{-1} e em 599 cm^{-1} (**Figura 53a**), que podem ser atribuídas às vibrações das ligações Zr=O e Zr-O-Zr respectivamente (Guo *et al*., 2004; Heshmatpour e Aghakhanpour, 2011), bandas diferentes às existentes no espectro de infravermelho da zircônia produzida sem adição de TEOA, o que parece ser um indício de que a presença de material carbonáceo pode influenciar na cristalização da zircônia. Por exemplo, a banda estreita em 1006 cm^{-1} pode indicar a presença de regiões menos polimerizadas na amostra de zircônia. A presença de material orgânico também diminuiu a

adsorção de CO_2 pela zircônia, tendo em vista que as bandas de carbonato bidentado existentes no sólido sem adição de TEOA (1576 e 1350 cm^{-1}) não estão presentes na amostra consolidada por ultracentrifugação (**Figura 53a**).

As bandas em 944, 919 e 814 cm^{-1} (**Figura 53a**) podem estar relacionadas às vibrações das ligações W=O e O-W-O (Daniel *et al*., 1987), que podem ser atribuídas à presença de íons tungstato na amostra (Miller e Wilkins, 1952), corroborando os resultados de espectroscopia Raman. Tendo em vista que a análise de espectroscopia Raman não evidenciou a presença de espécies de WO_3 hidratados [banda em ~700 cm^{-1} tão intensa quanto a de ~950 cm^{-1} segundo Daniel *et al*. (1987)], mas sim de espécies de íons paratungstato, as bandas de infravermelho estreitas em 3354, 3313 e 3150 cm^{-1} (**Figura 53a**), parecem estar relacionadas à presença de etanolamina no material (**Figura 53b**), o que parece confirmar a ligação desse subproduto da degradação da TEOA na superfície da zircônia.

5.2.3.6 Análise térmica simultânea

As curvas de TG, DTG e DSC para o sólido obtido por ultracentrifugação encontram-se na **Figura 54**. Em atmosfera de nitrogênio, observou-se a ocorrência de três perdas de massa com absorção de calor. A primeira, por volta de 125°C, pode estar relacionada à perda de água fisicamente adsorvida e a segunda, por volta de 225°C, pode estar associada à perda de água quimicamente adsorvida como também à evaporação de compostos orgânicos de baixa massa molar provenientes da decomposição da TEOA (ou de seus subprodutos). Essas duas perdas de massa foram responsáveis por uma diminuição de 5 % na massa do material.

Dessa forma, também verificou-se que a adsorção de material orgânico na zircônia diminuiu a sua tendência à hidratação, já que a perda de massa até 300°C foi muito inferior ao que ocorreu com as amostras sem TEOA (perdas superiores a 10 %). A terceira perda, que ocorreu por volta de 362°C e foi responsável por uma diminuição de 12 % na massa, pode estar relacionada à pirólise dos compostos orgânicos ligados ao material cerâmico, o que conferiu uma coloração preta à amostra.

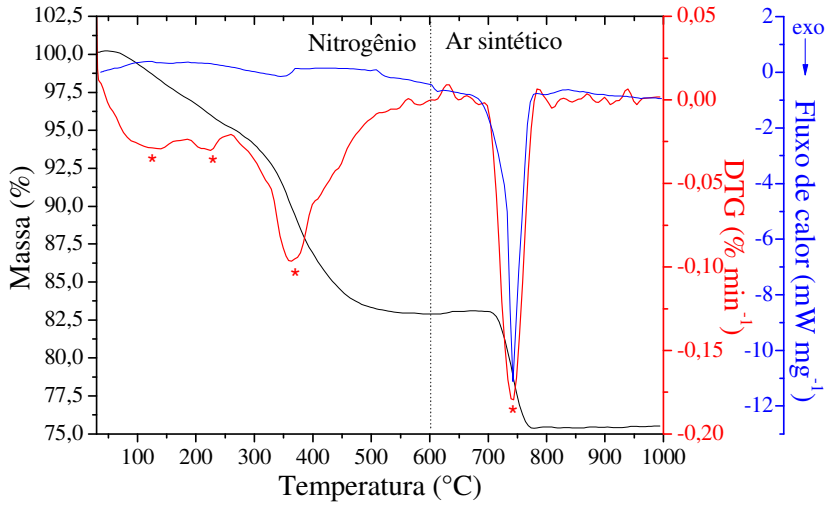


Figura 54. Curvas de TG (−), DTG (−) e DSC (−) do sólido obtido por ultracentrifugação. Condições experimentais: NaOH 2 mol L^{-1}, TEOA 3,75 mol L^{-1}, 10 h e 80°C. Os asteriscos indicam os picos da curva de DTG.

Em seguida, a atmosfera foi alterada para ar sintético, a fim de oxidar o material carbonáceo, e então evidenciou-se um evento exotérmico acompanhado por uma perda de massa de 7,5 %. O resíduo a 1000°C foi de 75,5 % e apresentou uma coloração amarelada, possivelmente devido à presença de WO_3 formado a partir dos íons paratungstato. Sendo assim, a presença de carbono no material também foi confirmada por essa técnica e permite concluir que de fato a TEOA (ou seus subprodutos) funcionaliza as partículas de zircônia durante a síntese e se mantém ligada a elas mesmo após a ultracentrifugação, o que explica o caráter hidrofílico do material recém formado que permite a sua redispersão em meio aquoso.

Não foi possível estimar a quantidade de material orgânico presente no sólido já que a própria pirólise da TEOA (ou de seus subprodutos) pode liberar água e ser confundida com a água adsorvida no material. Além disso, o carbono também pode ser eliminado sob diversas formas ao longo da pirólise, tais como CH_4 e CO (Belchev e Novakov, 1974).

5.3 Mecanismo da produção de ZrO_2 a partir do ZrW_2O_8

De um modo geral, a influência dos parâmetros experimentais na síntese da zircônia a partir do ZrW_2O_8 pode ser resumida nos itens a seguir.

Concentração de NaOH:

Tendo em vista que a concentração de NaOH foi mantida em excesso em todos os ensaios, a fim de proporcionar um valor de pH superior a 13 durante toda a síntese, este parâmetro não afetou significativamente as características dos materiais formados e sua influência não é fácil de prever como o que ocorre nos casos da temperatura e tempo de síntese. O que pode-se observar é que quanto maior a concentração de NaOH utilizada, maior deve ser a velocidade da reação de condensação de hidroxilas, que pode acarretar na formação incompleta de ligações Zr-O-Zr, diminuindo o tamanho dos cristalitos, e auxiliando na estabilização da fase tetragonal após 1000°C. Por outro lado, quando a reação é mais lenta, o sistema pode se rearranjar de diferentes formas, dando origem a cristalitos com tamanhos diversos e com maior tendência a se cristalizarem como zircônia monoclínica a 1000°C sob atmosfera inerte. Quanto maior a concentração de NaOH empregada, maior é a temperatura de eliminação de água devido à maior cristalização da fase monoclínica, que adsorve água mais fortemente; e menor é a temperatura de eliminação de CO_2 pela diminuição da adsorção de carbonatos polidentados.

Temperatura da síntese:

O aumento da temperatura utilizada na síntese reduz o teor de tungstênio nas amostras e aumenta o tamanho dos cristalitos, que é estabilizado em temperaturas superiores a 90°C. Como consequência, essas amostras produzidas em maior temperatura possuem uma mistura de fases cúbica e tetragonal. Com o tratamento a 1000°C em atmosfera inerte, há a tendência da formação de fase monoclínica com o aumento da temperatura da síntese. Também verificou-se que quanto maior a temperatura utilizada na síntese, mais condensado parece ficar o sistema, devido à melhor definição da banda de infravermelho relacionada à presença de hidroxilas ligadas triplamente; assim, a formação de espécies de bicarbonato diminui enquanto que a de carbonato polidentado aumenta. Além disso, o possível aumento da força de ligação da água e de CO_2 na amostra produzida a 100°C pode ser responsável pela transição de fase cúbica → tetragonal ocorrer em maior temperatura nessa amostra do que naquela produzida a 60°C. Logo, essa transição de fase parece ser desencadeada pela dessorção dessas espécies químicas adsorvidas na superfície da zircônia hidratada.

Tempo de reação:

O aumento do tempo de reação entre o ZrW_2O_8 e o NaOH também é um fator que auxilia na diminuição do teor de tungstênio no material e no crescimento dos cristalitos, que se estabiliza após 8 h de síntese. Com o aumento do tempo, o material torna-se mais condensado, devido à melhor definição da banda de infravermelho relacionada à presença de hidroxilas ligadas triplamente e pela maior evidência de carbonatos polidentados em tempos superiores a 5 h de síntese. Também verificou-se uma tendência à formação de zircônia monoclínica com o tratamento a 1000°C em atmosfera inerte.

Com base nisso, a produção de zircônia nanocristalina a partir do ZrW_2O_8 pode ser entendida como composta por dois mecanismos. No primeiro deles, os íons OH^- provenientes do NaOH reagem com o ZrW_2O_8 de modo a substituir os tetraedros de WO_4 e dar origem a estruturas de zircônio contendo grupos hidroxila. Estas espécies hidroxiladas podem reagir entre si, por meio de reações de condensação, com eliminação de moléculas de água, dando origem a novas ligações Zr-O-Zr. Para que essas novas ligações sejam formadas, o espaço entre os centros catiônicos (íons Zr^{4+}) deve diminuir em relação ao espaço que ocupavam anteriormente no ZrW_2O_8. Assim, a estrutura se reorganiza em pequenos cristalitos de zircônia (**Figura 55**).

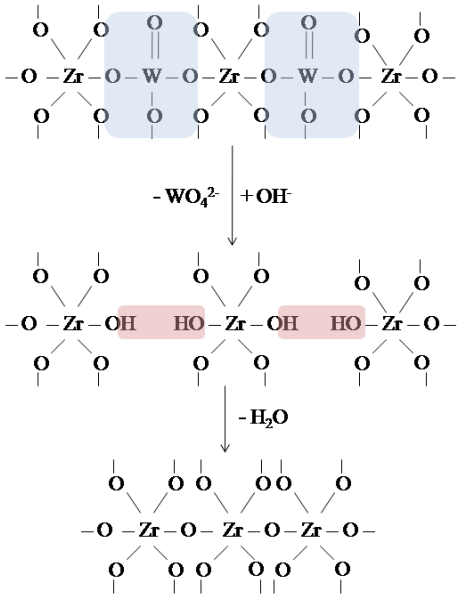


Figura 55. Mecanismo simplificado proposto para a síntese da zircônia nanocristalina a partir do ZrW_2O_8.

Junto a esse mecanismo, não pode ser descartada a possível solubilização de parte da estrutura que vai sendo formada, pois algumas porções do material podem ser hidroxiladas a tal ponto de formarem íons complexos de zircônio do tipo $Zr(OH)_5^-$ e $Zr(OH)_6^{2-}$, solúveis em meio alcalino. Além disso, é possível que essas espécies coloidais tenham um teor de tungstênio inferior ao das partículas que não foram solubilizadas e que se recristalizem preferencialmente na fase monoclínica da zircônia, o que está de acordo com os resultados obtidos por mapeamento de EDS (**Figura 19d**) e espectroscopia Raman (**Figura 26**), na qual essa estrutura cristalina foi melhor evidenciada nas amostras produzidas por maiores tempo e temperatura e com maiores concentrações de NaOH.

Conforme o diagrama de solubilidade apresentado na **Figura 10**, se apenas 30 % da massa inicial de ZrW_2O_8 fosse solubilizada na reação com NaOH, a concentração de íons Zr^{4+} (em torno de 1.10^{-3} mol L^{-1}) já seria suficiente para a formação de espécies polinucleares ou de precipitados coloidais de zircônia. A formação de espécies de zircônio coloidais foi evidenciada por outros autores como Cho *et al*. (2005) e Kobayashi (2010) ao avaliarem a solubilidade do $Zr(OH)_4$ e ZrO_2 em diferentes valores de pH. Além disso, a existência de partículas de zircônia monoclínica provenientes do precursor (como verificado por XRD), e que não se solubilizam facilmente, bem como dos aglomerados contendo zircônia nanocristalina já formados podem atuar como sítios de nucleação heterogênea, facilitando ainda mais a precipitação dos íons complexos de zircônio.

A solubilização de parte da estrutura também auxilia na explicação da existência de uma distribuição heterogênea de tamanhos e formatos de partículas e/ou aglomerados como visualizado por SEM. Além disso, pela análise das isotermas de adsorção de nitrogênio, por meio do método empírico proposto por Sing (α_S-plot), o tamanho das partículas secundárias (aglomerados) de zircônia formadas em apenas 5 min de síntese foi de 740 nm, aproximadamente, valor inferior ao tamanho das partículas primárias de ZrW_2O_8 (1,7 μm). E a rápida substituição dos tetraedros de WO_4 por grupos hidroxila que se condensam em um meio supersaturado de íons Zr^{4+}, em que existem sítios que promovem a nucleação heterogênea, também justifica o fato de que a suspensão permanece opaca durante todo o tempo da síntese sem adição de TEOA. Além disso, essas condições favorecem o processo de nucleação em detrimento do crescimento. Isso parece estar de acordo com os resultados obtidos para o tamanho das partículas primárias, que se manteve por volta de 5 nm independente do tempo de síntese utilizada (de 5 min a 10 h de reação).

Em relação à presença de tungstênio residual em todas as amostras de zircônia, pode-se inferir que alguns íons tungstato possam ficar ligados à zircônia nanocristalina, tendo em vista que nem todas as ligações Zr-O e W-O são de caráter puramente iônico e, portanto, a força das ligações não é a mesma para toda a estrutura do ZrW_2O_8. Como não há picos de difração de raios X característicos da existência de WO_3 nas amostras sintetizadas (com exceção da produzida por 5 min, como já comentado anteriormente), pode-se inferir que o tungstênio remanescente possa estar dissolvido na rede cristalina da zircônia ou, mais provavelmente, estar presente em sua superfície, auxiliando na estabilização da fase cúbica e tetragonal da zircônia.

Não é possível afirmar que os poros estreitos existentes na amostra de zircônia produzida em apenas 5 min estejam relacionados a "caminhos" deixados pela troca entre WO_4^{2-} e OH^-. A existência desses microporos pode estar atrelada ao fato de essa amostra apresentar grupos hidroxila terminais em sua superfície que permitem a sua interação por ligações de hidrogênio, deixando menos espaço entre as partículas. À medida que as reações de condensação de hidroxilas progridem, ocorre um rearranjo estrutural que causa um aumento no tamanho de poros, como verificado na **Figura 42b**.

A formação de ligações Zr-O-Zr, que darão origem à estrutura da zircônia, é um processo endotérmico. Portanto, a colisão entre as partículas proporcionada pela agitação do sistema somada a maiores tempo e temperatura utilizadas na reação, são fatores que facilitam a condensação de grupos hidroxila (Chuah, 1999) e formação de ligações Zr-O-Zr com liberação de moléculas de água. Ligações Zr-O-Zr também podem ser formadas devido à presença de íons OH^- no meio, que atuam deprotonando as hidroxilas superficiais presentes no óxido hidratado e fazem com que seja desenvolvida uma carga residual positiva sobre o zircônio facilitando a sua ligação com os íons oxigênio presentes na superfície de coloides adjacentes, como na equação simplificada abaixo:

$$2(\text{-Zr-OH})_{(s)} + OH^-_{(aq)} \leftrightarrow 2(\text{-}^{\delta+}\text{Zr-O}^{\delta-})_{(s)} + H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow \text{-Zr-O-Zr-}_{(s)} + H_2O_{(l)}$$

E, conforme explicado anteriormente, quanto maior a concentração de íons OH^- no meio, mais rápida é a reação química acima, o que favorece a formação incompleta de ligações Zr-O-Zr e, portanto, facilita a produção de um material com mais defeitos na rede como vacâncias de oxigênio.

Uso da trietanolamina:

A utilização da TEOA na síntese permitiu a formação de uma solução coloidal já nos primeiros instantes do processo, o que parece corroborar a hipótese da formação de partículas de zircônia coloidais na reação entre o ZrW_2O_8 e o NaOH. A TEOA funcionaliza a superfície das partículas de zircônia coloidal que vão sendo formadas, por meio da formação de ligações ZrO-C, como verificado pela banda intensa em 1095 cm^{-1} no espectro de infravermelho dessa amostra. Isso, somado ao fato de que as partículas de zircônia apresentam íons paratungstato adsorvidos em sua superfície, faz com que a energia superficial da zircônia coloidal seja menor, desfavorecendo o crescimento dos cristalitos e mantendo a fase cúbica da zircônia, além de proporcionar uma menor tendência à hidratação da superfície desse óxido.

Além disso, o material formado na ultracentrífuga se assemelha a uma espécie de gel que ainda contém material orgânico adsorvido. Logo, a presença de TEOA, apesar de facilitar a dispersão das nanopartículas, impede a coalescência do material inorgânico. Dessa forma, a sinterização em baixa temperatura (abaixo de 600°C), visando manter o tamanho dos cristalitos, deve ser feita com muito controle para garantir a eliminação do material orgânico sem prejudicar o crescimento dos cristalitos. No entanto, o elevado teor de tungstênio ligado à zircônia possivelmente permita a manutenção do tamanho dos cristalitos, mas, como consequência, dificulte a completa densificação do material, já que o tungstênio é um aditivo antissinterização (Sohn e Park, 1998), o que permite, no entanto, a obtenção de cerâmicas porosas.

É possível que a existência de um grande teor de tungstênio nas amostras produzidas com a adição de surfactante possa estar relacionada à diminuição da reatividade do material devido à funcionalização de sua superfície com a TEOA, o que dificulta a substituição dos tetraedros de WO_4 remanescentes por grupos hidroxila nessas condições (**Figura 56**). No entanto, as partículas formadas não têm mais a estrutura cristalina característica do ZrW_2O_8, de modo que a maior parte do material de fato se transforma em WO_x/ZrO_2. Partículas coloidais de zircônia (tamanhos próximos a 1 nm) que não nucleiam podem passar pela membrana de diálise, o que pode contribuir para o menor rendimento da síntese com a TEOA.

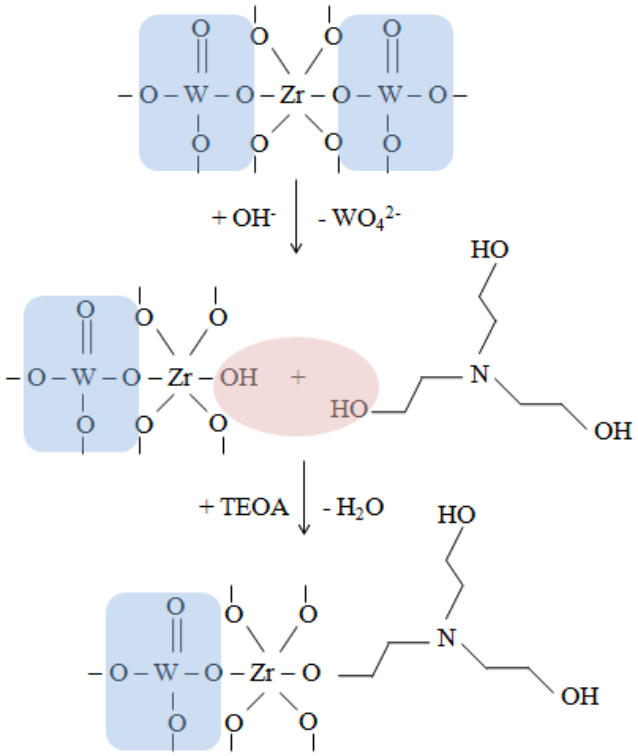


Figura 56. Mecanismo simplificado proposto para a funcionalização da superfície da zircônia nanocristalina com o uso de TEOA.

6 CONCLUSÕES

A partir deste estudo, foi possível concluir que a produção de ZrO_2, sob a forma de um material hidroxilado/hidratado, a partir do ZrW_2O_8 parece ser um processo rápido e favorável de ocorrer em um meio altamente alcalino (pH > 13) mesmo em temperaturas amenas (60°C) e em curtos períodos de tempo (5 min). Por meio da utilização de diferentes parâmetros experimentais (concentração de NaOH, temperatura e tempo), verificou-se que a morfologia dos materiais produzidos não foi afetada pelas diferentes condições de síntese. Assim, independente de como o material foi produzido, todas as amostras se apresentaram sob a forma de aglomerados de tamanhos e formatos heterogêneos com superfícies irregulares.

Além disso, todas as amostras, independente de como foram produzidas, apresentaram uma estrutura cristalina semelhante à da zircônia cúbica nanocristalina com uma pequena contribuição de fase monoclínica, esta possivelmente originada como impureza do próprio material precursor. Também verificou-se que todas as amostras apresentaram uma forte tendência à adsorção de água e de dióxido de carbono (ou carbonatos). Os pós nanocristalinos obtidos apresentaram elevadas áreas superficiais específicas, bem como mesoporosidade, o que sugere que poderiam ser utilizados para a produção de cerâmicas porosas, além de catalisadores e adsorventes.

Como as concentrações de NaOH utilizadas proporcionaram sempre um excesso de íons OH^- no meio e a manutenção do pH em valores superiores a 13, este parâmetro não afetou significativamente as características dos materiais produzidos se comparado com o comportamento das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas e tempos de reação. Dessa forma, a modificação destes dois parâmetros permitiu a obtenção de materiais com diferentes teores de tungstênio e de sódio e tamanhos de cristalitos distintos. Com o aumento no tempo de síntese e na sua temperatura, os materiais formados tendem a apresentar uma estrutura mais ordenada e mais condensada, o que acarreta em um aumento nas temperaturas de eliminação de água e de CO_2.

A manipulação da temperatura e do tempo de síntese, por proporcionar um controle na quantidade de tungstênio remanescente e no tamanho do cristalito, permitiu obter materiais ricos em fase tetragonal mesmo após tratamento a 1000°C, sob atmosfera inerte, com cristalitos inferiores a 15 nm. Como sugestão, as propriedades elétricas, ópticas e catalíticas destes materiais tratados termicamente devem ser investigadas para futuras aplicações.

O mecanismo da síntese parece estar relacionado com a substituição dos tetraedros de WO_4 por grupos OH, acompanhada de um certo grau de solubilização da estrutura da zircônia devido à elevada hidroxilação de sua superfície, originando espécies coloidais que se condensam/polimerizam dando origem a cristalitos com estrutura semelhante à da zircônia cúbica. As espécies coloidais dos íons zircônio se polimerizam/condensam por meio de um mecanismo facilitado pela presença de núcleos de zircônia monoclínica (nucleação heterogênea) e pela elevada saturação do meio, que facilita a nucleação em detrimento do crescimento. Dessa forma, o tamanho dos cristalitos se mantém inferior a 3 nm e, o tamanho das partículas primárias, mantém-se por volta de 5 nm. A presença dos elementos tungstênio e sódio residuais nas amostras, além de água e de CO_2 adsorvidos, facilita a estabilização do tamanho do cristalito e da fase cúbica do mesmo, por interferirem na energia superficial do material.

A obtenção de corpos cerâmicos transparentes a partir de suspensões estáveis desse pó em meio aquoso, produzidas apenas por meio de ajuste de pH e uso de ponteira ultrassônica, não parece ser viável tendo em vista a elevada força iônica do meio que dificulta a desaglomeração do pó. Além disso, a existência de tungstênio no material pode dificultar a obtenção de corpos sinterizados de baixa porosidade, tendo em vista que esse aditivo tende a dificultar a sinterização dos pós por estabilizar a energia de superfície. A presença de hidroxilas residuais também deve ser levada em consideração no processamento do pó, pois pode dificultar a obtenção de corpos cerâmicos de elevada densidade.

Dessa forma, faz-se necessário que se busquem diferentes métodos para a desaglomeração do material particulado. O procedimento alternativo utilizado neste trabalho, por meio da modificação da superfície dos pós com a adição de TEOA, permitiu obter soluções coloidais estáveis da zircônia em meio aquoso e a obtenção de corpos de zircônia cúbica transparentes por ultracentrifugação. Os materiais obtidos, no entanto, não apresentaram resistência mecânica satisfatória, pois ainda possuem material orgânico adsorvido, o que dificulta a aproximação entre as nanopartículas para uma possível sinterização em temperatura menor do que as comumente utilizadas.

Por fim, os corpos transparentes obtidos na ultracentrifugação apresentaram maiores teores de tungstênio em comparação com os pós produzidos sem a TEOA devido à presença de íons paratungstato que são formados em pH 6 e também à possível remoção incompleta de tetraedros de WO_4 do material precursor. Os resultados sugerem que variando-se a massa de

ZrW_2O_8 e o tempo de síntese é possível modificar a fração molar de WO_3 no material consolidado por ultracentrifugação.

Materiais do tipo WO_x/ZrO_2 encontram aplicações na área de catálise, como comentado no trabalho. A superfície modificada por aditivo orgânico pode promover a obtenção de catalisadores do tipo WO_x/ZrO_2 de elevada área superficial específica e porosidade, desde que sejam avaliadas melhores formas para a remoção controlada do material orgânico e a sinterização do catalisador. Para se tornar viável essa nova rota de produção de WO_x/ZrO_2, no entanto, mais esforços devem ser despendidos para aumentar o rendimento da síntese com a TEOA.

7 REFERÊNCIAS

ADAMS, F. C.; BARBANTE, C. Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 86, 2013, p. 3-13.

AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL (ABDI). **Cartilha sobre nanotecnologia**. 2010. Disponível em: <http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf>. Acesso em: 27 maio 2014.

AGUILA, G.; GUERRERO, S.; GRACIA, F.; ARAYA, P. Improvement of the thermal stability of hydrous zirconia by post-synthesis treatment with NaOH and NH_4OH solutions. **Applied Catalysis A: General**, v. 305, 2006, p. 219-232.

ATTALLAH, M. F.; BORAI, E.H.; HARJULA, R.; PAAJANEN, A.; KARESOJA, M.; KOIVULA, R. Selective removal of cesium using zirconium (IV) tungstate as an inorganic ion exchanger from aqueous solution. **Journal of Materials Science and Engineering B**, v. 1, 2011, p. 736-746.

AZÓCAR, I.; VARGAS, E.; DURAN, N.; ARRIETA, A.; GONZÁLEZ, E.; PAVEZ, J.; KOGAN, M. J.; ZAGAL, J. H.; PAEZ, M. A. Preparation and antibacterial properties of hybrid-zirconia films with silver nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 137, 2012, p. 396-403.

BACHILLER-BAEZA, B.; RODRIGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A. Interaction of carbon dioxide with the surface of zirconia polymorphs. **Langmuir**, v. 14, 1998, p. 3556-3564.

BALZAR, D.; POPA, N. C. Improved modeling of residual strain/stress and crystallite-size distribution in Rietveld refinement. In: INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Advances in X-ray Analysis**, v. 45, 2002, p. 152-157.

BARRETT, E. P; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, 1951, p. 373-380.

BARTON, D. G.; SHTEIN, M.; WILSON, R. D.; SOLED, S. L.; IGLESIA, E. Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures. **Journal of Physical-Chemistry B**, v. 103, 1999, p. 630-640.

BEHBAHANI, A.; ROWSHANZAMIR, S.; ESMAEILIFAR, A. Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia. **Procedia Engineering**, v. 42, 2012, p. 908-917.

BELCHEV, B.; NOVAKOV, K. Low-temperature carbonitriding of gear wheels. Traduzido de **Metallovedenie i Termicheskaya obrabotka Mettalov**, n. 7, 1974, p. 36-39.

BLESA, M. A.; MAROTO, A. J. G.; PASSAGGIO, S. I.; FIGLIOLIA, N. E.; RIGOTTI, G. Hydrous zirconium dioxide: interfacial properties, the formation of monodisperse spherical particles, and its crystallization at high temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 20, 1985, p. 4601-4609.

BOJARI, H.; MALEKZADEH, A.; GHIASI, M. Facile synthesis and characterization of monocrystalline cubic $ZrO_{2.12}$ nanoparticles. **Journal of Cluster Science**, v. 25, 2014, p. 387-395.

BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; LEONELLI, C.; SILIGARDI, C.; PELLACANI, G. C. Microwave-hydrothermal synthesis of nanocrystalline zirconia powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 11, 2001, p. 2728–2730.

CASTRO, R. H. R. On the thermodynamic stability of nanocrystalline ceramics. **Materials Letters**, v. 96, 2013, p. 45-56.

CAZZANELLI, E.; VINEGONI, C.; MARIOTTO, G.; KUZMIN, A.; PURANS, J. Raman study of the phase transitions sequence in pure WO_3 at high temperature and in H_xWO_3 with variable hydrogen content. **Solid State Ionics**, v. 123, 1999, p. 67-74.

CHAPLOT, S. L. Negative thermal expansion in ZrW_2O_8 – Do we give up the concept of normal mode? **Current Science**, v. 88, n. 3, 2005, p. 347-349.

CHEEMA, T. A.; LICHTNER, A.; WEICHERT, C.; BÖL, M.; GARNWEITNER, G. Fabrication of transparent polymer-matrix nanocomposites with enhanced mechanical

properties from chemically modified ZrO_2 nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 47, 2012, p. 2665–2674.

CHEN, C.-W.; YANG, X.-S.; CHIANG, A.S.T. An aqueous process for the production of fully dispersible t-ZrO_2 nanocrystals. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 40, 2009, p. 296–301.

CHITRAKAR, R.; TESUKA, S.; SONODA, A.; SAKANE, K.; OOI, K.; HIROTSU, T. Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, 2006, p. 426-433.

CHO, H.-R.; WALTHER, C.; ROTHE, J.; NECK, V.; DENECKE, M. A.; DARDENNE, K.; FANGHÄNEL, T. Combined LIBD and XAFS investigation of the formation and structure of Zr(IV) colloids. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 383, 2005, p. 28-40.

CHUAH, G. K. An investigation into the preparation of high surface area zirconia. **Catalysis Today**, v. 49, 1999, p. 131-139.

CHUAH, G. K.; JAENICKE, S. The preparation of high surface area zirconia – Influence of precipitating agent and digestion. **Applied Catalysis A: General**, v. 163, p. 1997, p. 261-273.

CHUAH, G. K.; JAENICKE, S.; PONG, B. K. The preparation of high-surface-area zirconia. II. Influence of precipitating agent and digestion on the morphology and microstructure of hydrous zirconia. **Journal of Catalysis**, v. 175, 1998, p. 80-92.

CIUCCIO, R. L.; LUIZ, N. E.; JACOMINI FILHO, A.; SOARES, M. A. D.; PEREIRA, V. A. Análise comparativa de propriedades de cerâmica avançada para aplicações em implantodontia. **Innovations Implant Journal: Biomaterials and Esthetics**, v. 5, n. 1, 2010, p. 15-21.

CLEARFIELD, A. Crystalline hydrous zirconia. **Inorganic Chemistry**, v. 3, n. 1, 1964, p. 146-148.

CLEARFIELD, A.; SERRETTE, G. P. D.; KHAZI-SYED, A. H. Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia. **Catalysis Today**, v. 20, 1994, p. 295-312.

CLEARFIELD, A; VAUGHAN, P. A. The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate. **Acta Crystallographica**, 1956, v. 9, p. 555-558.

CORTÉS-JÁCOME, M. A.; TOLEDO-ANTONIO, J. A.; ARMENDÁRIZ, H.; HERNÁNDEZ, I.; BOKHIMIZ, X. Solid solutions of WO_3 into zirconia in WO_3-ZrO_2 catalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 164, 2002, p. 339-344.

DANIEL, M. F.; DESBAT, B.; LASSEGUES, J. C.; GERAND, B.; FIGLARZ, M. Infrared and Raman study of WO_3 tungsten trioxides and $WO_3.xH_2O$ tungsten trioxide hydrates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 67, 1987, p.235-247.

DARAMOLA, D. A.; MUTHUVEL, M.; BOTTE, G. G. Density functional theory analysis of Raman frequency modes of monoclinic zirconium oxide using Gaussian basis sets and isotopic substitution. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, 2010, p. 9323-9329.

DAW, R. Nanotechnology is ancient history. **The Guardian**, 2012. Disponível em: <http://www.theguardian.com/nanotechnology-world/nanotechnology-is-ancient-history>. Acesso em: 23 abr. 2014.

DELL'AGLI, G.; COLANTUONO, A.; MASCOLO, G. The effect of mineralizers on the crystallization of zirconia gel under hydrothermal conditions. **Solid State Ionics**, v. 123, 1999, p. 87-94.

DELL'AGLI, G.; MASCOLO, G.; MASCOLO, M. C.; PAGLIUCA, C. Drying effect on thermal behavior and structural modifications of hydrous zirconia gel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 10, 2008, p. 3375-3379.

DENKEWICZ JR., R. P.; TENHUISEN, K. S.; ADAIR, J. H. Hydrothermal crystallization kinetics of *m*-ZrO_2 and *t*-ZrO_2. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 11, 1990, p. 2698-2705.

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

FAHLMAN, B. D. **Materials Chemistry**. Dordrecht: Springer, 2007. p. 275-356.

FFT measurements. Disponível em: <http://imagej.nih.gov/ij/docs/examples/tem/>. Acesso em: 2 jun. 2014.

FINLAYSON, A. **Synthesis, characterization and modelling of tungsten (VI) oxide based visible light photocatalysts**. 2006. 154 f. Tese de doutorado – University of Cambridge, Robinson College, Cambrige, 2006.

FitYK. Disponível em: <http://fityk.nieto.pl/>. Acesso em: 2 jul. 2014.

FUJI, M. Surface characteristics. In: HOSOKAWA, M.; NOGI, K.; NAITO, M.; YOKOYAMA, T. (Ed.). **Nanoparticle Technology Handbook**. Amsterdã: Elsevier, 2007, p. 32-36.

FUKUI, T. Functionality of nanostructures and their characteristic evaluation. In: HOSOKAWA, M.; NOGI, K.; NAITO, M.; YOKOYAMA, T. (Ed.). **Nanoparticle Technology Handbook**. Amsterdã: Elsevier, 2007, p. 319-324.

GIMBLETT, F. G. R.; RAHMAN, A. A.; SING, K. S. W. The origin of porosity in hydrous zirconia gels. I. Microporous gels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 84. n. 2, 1981, p. 337-345.

GnuPlot. Disponível em: <http://www.gnuplot.info/> Acesso em: 2 jul. 2014.

GUO, G.-Y.; CHEN, Y.-L.; YING, W.-J. Thermal, spectroscopic and X-ray diffractional analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values. **Materials Chemistry and Physics**, v. 84, 2004, p. 308-314.

HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, 2000, p. 461-487.

HEIDARI, S.; TAHVILDARI, K. Preparation and characterization of diols and polyols based on aminolysis of poly (ethylene terephthalate) wastes with alkanolamines. **Journal of Applied Chemical Research**, v. 7, n. 1, 2013, p. 33-42.

HESHMATPOUR, F.; AGHAKHANPOUR, R. B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol-gel method with glucose and fructose as organic additives. **Powder Technology**, v. 205, 2011, p. 193-200.

HUANG, C.; TANG, Z.; ZHANG, Z. Differences between zirconium hydroxide ($Zr(OH)_4.nH_2O$) and hydrous zirconia ($ZrO_2.nH_2O$). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 7, 2001, p. 1637-1638.

HUISMAN, W.; GRAULE, T.; GAUCKLER, L. J. Centrifugal slip casting of zirconia (TZP). **Jounal of the European Ceramic Society**, v. 13, 1994, p. 33-39.

JAENICKE, S.; CHUAH, G. K.; RAJU, V.; NIE, Y. T. Structural and morphological control in the preparation of high surface area zirconia. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 12, 2008, p. 153-169.

JAHANMIR, S. (Ed.). **Friction and wear of ceramics**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1994. p. 190.

JIAO, X.; CHEN, D.; XIAO, L. Effects of organic additives on hydrothermal zirconia nanocrystallites. **Journal of Crystal Growth**, v. 258, 2003, p. 158-162.

JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS, S. J.; LUM, L.-S. H. **Particle size characterization**. Special Publication 960-1. Washington: NIST, 2001. p. 49-68.

JU-NAM, Y.; LEAD, J. R. Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications**. Science of the Total Environment**, v. 400, 2008, p. 396–414.

KANADE, K. G.; BAEG, J. O.; APTE, S. K.; PRAKASH, T. L.; KALE, B. B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia by hydrothermal method. **Materials Research Bulletin**, v. 43, 2008, p. 723-729.

KIM, B.-K.; HAMAGUCHI, H.-O. Mode assignments of the Raman spectrum of monoclinic zirconia by isotopic exchange technique. **Physica Status Solidi (b)**, v. 203, 1997, p. 557-563.

KISHORE, K.; DEY, G. R.; MUKHERJEE, T. OH radical reactions with ethanolamines: formation of reducing as well as oxidizing radicals. **Research in Chemistry Intermediates**, v. 30, n. 9, 2004, p. 837-845.

KOBAYASHI, T. **Solubility of zirconium and thorium in aqueous solutions containing organic acids**. Dissertação de mestrado – Kyoto University, 2010. Disponível em: <http:// repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/120863/2/D_Kobayashi_Taishi.pdf>.

Acesso em: 23 mar. 2015.

KÖCK, E.-M.; KOGLER, M.; BIELZ, T.; KLÖTZER, B.; PENNER, S. In situ FT-IR spectroscopic study of CO_2 and CO adsorption on Y_2O_3, ZrO_2, and yttria-stabilized ZrO_2. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, 2013, p. 17666-17673.

LANGE, F. F. – ROCKWELL INTERNATIONAL CORPORATION. **Forming a ceramic by flocculation and centrifugal casting**. US n. 4624808, 15 maio 1984, 25 nov. 1986.

LANGFORD, J. I.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, 2000, p. 964-974.

LARA-GARCÍA, H. A.; ROMERO-IBARRA, I. C.; PFEIFFER, H. Hierarchical Na-doped cubic ZrO_2 synthesis by a simple hydrothermal route and its application in biodiesel production. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 218, 2014, p. 213-220.

LEGER, J. M.; TOMASZEWSKI, P. E.; ATOUF, A.; PEREIRA, A. S. Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure. **Physical Review B**, v. 47, n. 21, 1993, p. 14075-14083.

LEHTO, J.; HOU, X. **Chemistry and analysis of radionuclides**. Weinheim: Wiley-Vch, 2011.

LEWIS, J. A. Colloidal processing of ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 10, 2000, p. 2341-2359.

LI, P.; CHEN, I.-W.; PENNER-HAHN, J. E. X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures. **Physical Review B**, v. 48, n. 14, 1993, p. 10063-10073.

LIN, C.; ZHANG, C.; LIN, J. Phase transformation and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO_2 powders prepared via the Pechini-type sol-gel process. **Journal of Physical Chemistry C**, 2007, v. 111, p. 3300-3307.

LIN, K.-F.; CHENG, H.-M.; HSU, H.-C.; LIN, L.-J.; HSIEH, W.-F. Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol–gel method. **Chemical Physics Letters**, v. 409, 2005, p. 208-211.

LIND, C. Two decades of negative thermal expansion research: where do we stand? **Materials**, v. 5, 2012, p. 1125-1154.

MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, 2003, p. 855-862.

MAGLIA, F.; TREDICI, I. G.; ANSELMI-TAMBURINI, U. Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50 nm. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, 2013, p. 1045-1066.

MAMOTT, G. T.; BARNES, P.; TARLING, S. E.; JONES, S. L.; NORMAN, C. J. Dynamic studies of zirconia crystallization. **Journal of Materials Science**, v. 26, 1991, p. 4054-4061.

MANICONE, P. F.; IOMMETTI, P. R.; RAFFAELLI, L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. **Journal of Dentistry**, v. 35, 2007, p. 819-826.

MANIVASAKAN, P.; RAJENDRAN, V. Synthesis of monoclinic and cubic ZrO_2 nanoparticles from zircon. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 5, 2011, p. 1410-1420.

MARCZEWSKI, A. W. **A practical guide to isotherms of adsorption on heterogeneous surfaces**. 2002. Disponível em: <sorption.org/awn/ads/index.htm>. Accesso em: 5 fev. 2015.

MARKOVIĆ, J. P.; MILONJIĆ, S. K. Synthesis of zirconia colloidal dispersions by forced hydrolysis. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 71, n. 6, 2006, p. 613-619.

MARTINEZ, C.; SANCY, M.; ZAGAL, J. H.; RABAGLIATI, F. M.; TRIBOLLET, B.; TORRES, H.; PAVEZ, J.; MONSALVE, A.; PAEZ, M. A. A zirconia-polyester glycol coating on differently pretreated AISI 316L stainless steel: corrosion behavior in chloride solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, n. 9, 2009, p. 1327-1337.

MATSUI, K.; OHGAI, M. Formation mechanism of hydrous zirconia particles produced by hydrolysis of $ZrOCl_2$ solutions. IV - Effects of $ZrOCl_2$ concentration and reaction temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 3, 2002, p. 545-553.

MAYO, D. W.; MILLER, F. A.; HANNAH, R. W. **Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra**. Nova Jersey: John Willey & Sons, 2004. p. 33-72, 205-216.

MEDEIROS, E. S. de; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Nanotecnologia. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber, 2006. p. 13-29.

MEYER, C. de. **Perspectives in the chemistry of negative thermal expansion**. Tese de doutorado. Universiteit Gent – Faculty of Sciences, Gante, 2004, 258 f.

MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. **Analytical Chemistry**, v. 24, n. 8, 1952, p. 1253-1294.

MILLESIME, L.; AMIEL, C.; MICHEL, F.; CHAUFER, B. Surface modification of zirconium oxide particles with charged polymers. **Langmuir**, v. 12, 1996, p. 3377-3382.

MOMPEAN, F. J.; PERRONE, J.; ILLEMASSÈNE, M. (Ed.). **Chemical thermodynamics of zirconium**. Amsterdã: Elsevier, 2005. Volume 8.

MORTERRA, C.; ORIO, L. Surface characterization of zirconium oxide. II. The interaction with carbon dioxide at ambient temperature. **Materials Chemistry and Physics**, v. 24, 1990, p. 247-268.

MOUDGIL, B. M.; SINGH, P. K.; ADLER, J.J. Surface chemistry in dispersion, flocculation and flotation. In: HOLMBERG, K. (Ed.). **Handbook of applied surface and colloid chemistry**. Volume 1-2. Inglaterra: John Willey & Sons, 2002, p. 219-249.

NATH, D.; BANERJEE, P. Green nanotechnology – A new hope for medical biology. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 36, 2013, p. 997-1014.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **DTSA-II Gemini**. Disponível em: <http://www.cstl.nist.gov/div837/837.02/epq/dtsa2/>. Acesso em: 20 jan. 2014.

NAWROCKI, J.; RIGNEY, M. P.; MCCORMICK, A.; CARR, P. W. Chemistry of zirconia and its use in chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 657, 1993, p. 229-282.

NEGAHDARY, M.; IMANDAR, M.; FAZILATI, M.; MAZDAPOUR, M.; AJDARY, M. Antibacterial effect of zirconia nanoparticles on *Bacillus cereus* for increase food safety. **Journal of Applied Environmental and Biological Sciences**, v. 2, n. 8, 2012, p. 409-415.

OLIVEIRA, I. R. de; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.

OPALINSKA, A.; MALKA, I.; DZWOLAK, W.; CHUDOBA, T.; PRESZ, A.; LOJKOWSKI, W. Size-dependent density of zirconia nanoparticles. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, 2015, p. 27-35.

PALMER, D. A.; ELDIK, R. V. The chemistry of metal carbonato and carbon dioxide complexes. **Chemical Reviews**, v. 83, 1983, p. 651-731.

PAN, B.; XU, J.; WU, B.; LI, Z.; LIU, X. Enhanced removal of fluoride by polystyrene anion exchanger supported hydrous zirconium oxide nanoparticles. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 16, 2013, p. 9347-9354.

PARKS, G. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. **Chemical Reviews**, 1965, v. 65, n. 2, p. 177-198.

PATIL, K. C.; HEDGE, M. S.; RATTAN, T.; ARUNA, S. T. **Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications**. Singapura: World Scientific Publishing, 2008.

PEROTTONI, C. A. **Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões**. 2000. 177 f. Tese de doutorado – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, 1999, p. 1-25.

PINHEIRO, T. B. **Processamento e caracterização da microestrutura e de algumas propriedades mecânicas da zircônia parcialmente estabilizada com ítria e da parcialmente estabilizada com magnésia**. 2008. 93 f. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PISKORZ, W.; GRYBOŚ, J.; ZASADA, F.; CRISTOL, S.; PAUL, J.-F.; ADAMSKI, A,; SOJKA, Z. Periodic DFT and atomistic thermodynamic modeling of the surface hydration

equilibria and morphology of monoclinic ZrO_2 nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, 2011, p. 24274-24286.

PISKORZ, W.; GRYBOŚ, J.; ZASADA, F.; ZAPALA, P.; CRISTOL, S.; PAUL, J.-F.; SOJKA, Z. Periodic DFT study of the tetragonal ZrO_2 nanocrystals: equilibrium morphology modeling and atomistic surface hydration thermodynamics. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, 2012, p. 19307-19320.

PITCHER, M. W.; USHAKOV, S. V.; NAVROTSKYZ, A.; WOODFIELD, B. F.; LI, G.; BOERIO-GOATES, J.; TISSUE, B. M. Energy crossovers in nanocrystalline zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 1, 2005, p. 160-167.

PITICESCU, R.R.; MONTY, C.; TALOI, D.; MOTOC, A.; AXINTE, S. Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, 2001, p. 2057-2060.

POKROVSKI, K.; JUNG, K. T.; BELL, A. T. Investigation of CO and CO_2 adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia. **Langmuir**, v. 17, 2001, p. 4297-4303.

POURETEDAL, H. R.; HOSSEINI, M. Bleaching kinetic and mechanism study of congo red catalyzed by ZrO_2 nanoparticles prepared by using a simple precipitation method. **Acta Chimica Slovenica**, v. 57, 2010, p. 415-423.

POZHIDAEVA, O. V.; KORYTKOVA, E. N.; ROMANOV, D. P.; GUSAROV, V. V. Formation of ZrO_2 nanocrystals in hydrothermal media of various chemical compositions. Traduzido de **Zhurnal Obshchei Khimii**, v. 72, n. 6, 2002, p. 910-914.

RAAB, C.; SIMKÓ, M.; FIEDELER, U.; NENTWICH, M.; GAZSÓ, A. Production of nanoparticles and nanomaterials. **NanoTrust-Dossiers**, n. 6, 2011, 4 p.

RASHAD, M. M.; BAIOUMY, H. M. Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 195, 2008, p. 178-185.

REVANKAR, S.; MAJUMDAR, P. **Fuel cells: principles, design, and analysis**. Boca Raton: CRC Press, 2014. p. 401.

RHODES, W. H. Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 1, 1981, p. 19-22.

RIJNTEN, H. T. **Zirconia**. Tese de doutorado. Nijmegen: Drukkerij Gebr. Janssen N.V, 1971. Disponível em: <http://repository.tudelft.nl/assets/uuid:dc3174d3-79bb-4730-961a-5d12d960b390/P1957-4386.pdf>. Acesso em: 5 nov. 2015.

RODRIGUES, J. A.; PAIVA, A. E. M. **Propriedades de materiais cerâmicos**. ATCP Engenharia Física. Disponível em: <http://www.atcp.com.br/pt/produtos/caracterizacao-materiais/propriedades-materiais/tabelas-propriedades/ceramicos.html>. Acesso em: 28 set. 2015.

RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, 2006, p. 583-592.

ROSS-MEDGAARDEN, E. I.; KNOWLES, W. V.; KIM, T.; WONG, M. S.; ZHOU, W.; KIELY, C. J.; WACHS, I. E. New insights into the nature of the acidic catalytic active sites present in ZrO_2-supported tungsten oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 256, 2008 , p. 108-125.

ROSS-MEDGAARDEN, E. I.; WACHS, I. E. Structural determination of bulk and surface tungsten oxides with UV-vis diffuse reflectance spectroscopy and Raman spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, 2007, p. 15089-15099.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and application**. 2. ed. Oxford: Academic Press, 2014.

SATO, T. The thermal decomposition of zirconium oxyhydroxide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 69, 2002, p. 255-265.

SCHRAMM, L. L. **The language of colloid and interface science: a dictionary of terms**. Washington: American Chemical Society, 1993.

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

SHUKLA, S.; SEAL, S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilization in zirconia. **International Materials Reviews**, v. 50, n. 1, 2005, p. 45-64.

SHUKLA, S.; SEAL, S.; VANFLEET, R. Sol-gel synthesis and phase evolution behavior of sterically stabilized nanocrystalline zirconia. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 27, 2003, p. 119-136.

SILVA, A. O. **Modelagem de efeitos plasmônicos em um metamaterial nanoestruturado para aplicação em sensoriamento óptico**. 2014. 103 f. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 5. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1991. p. 91-164.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, 1985, p. 603-619.

SING, K. S. W.; WILLIAMS, R. T. Empirical procedures for the analysis of physisorption isotherms. **Adsorption Science & Technology**, v. 23, n. 10, 2005, p. 839-853.

SOHN, J. R.; PARK, M. Y. Characterization of zirconia-supported tungsten oxide catalyst. **Langmuir**, v. 14, 1998, p. 6140-6145.

SOMAVILLA, L. M. **Zircônia hidratada nanocristalina a partir do tungstato de zircônio**. 2013. 78 f. Tese de doutorado **–** Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SŌMIYA, S.; AKIBA, T. Hydrothermal zirconia powders: a bibliography. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, 1999, p. 81-87.

SŌMIYA, S.; ROY, R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. **Bulletin of Material Science**, v. 23, n. 6, 2000, p. 453-460.

SONG, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, Y.; ZHOU, X.; WANG, J.-A.; XU, L. Effect of crystallization mode of hydrous zirconia support on the isomerization activity of Pt/WO_3-ZrO_2. **Catalysis Today**, v. 166, 2011, p. 79-83.

SRINIVASAN, R.; DAVIS, B. H. Influence of zirconium salt precursors on the crystal structures of zirconia. **Catalysis Letters**, v. 14, 1992, p. 165-170.

SRINIVASAN, R.; HUBBARD, C. R.; CAVIN, B.; DAVIS, B. H. Factors determining the crystal phases of zirconia powders: a new outlook. **Chemistry of Materials**, v. 5, 1993, p. 27-31.

ŠTEFANIĆ, G.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Influence of pH on the hydrothermal crystallization kinetics and crystal structure of ZrO_2. **Thermochimica Acta**, v. 303, 1997, p. 31-39.

ŠTEFANIĆ , G.; ŠTEFANIĆ, I. I.; MUSIĆ, S. Influence of the synthesis conditions on the properties of hydrous zirconia and the stability of low-temperature *t*-ZrO_2. **Materials Chemistry and Physics**, v. 65, 2000, p. 197-207.

STENINA, I. A.; VOROPAEVA, E. Y.; VERESOV, A. G.; KAPUSTIN, G. I.; YAROSLAVTSEV, A. B. Effect of precipitation pH and heat treatment on the properties of hydrous zirconium dioxide. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 3, 2008, p. 350-356.

STEVENS, R. **Zirconia and zirconia materials**. 2. ed. Londres: Magnesium Elektron, 1986.

SUN, L.; KWON, P. ZrW_2O_8/ZrO_2 composites by in situ synthesis of ZrO_2+WO_3: Processing, coefficient of thermal expansion, and theoretical model prediction. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, 2009, p. 93-97.

TAHIR, M. N.; GORGISHVILI, L.; LI, J.; GORELIK, T.; KOLB, U.; NASDALA, L.; TREMEL, W. Facile synthesis and characterization of monocrystalline cubic ZrO_2 nanoparticles. **Solid State Sciences**, v. 9, 2007, p. 1105-1109.

TANG, X.; ZHENG, X. Raman scattering and t-phase lattice vibration of 3% (mole fraction) Y_2O_3-ZrO_2. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 20, n. 5, 2004, p. 485-489.

TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering R**, v. 45, 2004, p. 1-88.

TRUNEC, M.; MISAK, J. Consolidation of nanoparticle suspensions by centrifugation in non-porous moulds. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, 2014, p. 7775-7782.

TSOTSAS, E.; MUJUMBAR, A. S. (Ed.). **Modern drying technology:** experimental techniques 2. Weinheim: Wiley-Vch, 2009, p. 304.

TSUNEKAMA, S.; ITO, S.; KAWAZOE, Y.; WANG, J.-T. Critical size of the phase transition from cubic to tetragonal in pure zirconia nanoparticles. **NanoLetters**, v. 3, n. 7, 2003, p. 871-875.

VELAMAKANNI, B. V.; CHANG, J. C.; LANGE, F. F.; PEARSON, D. S. New method for efficient colloidal particle packing via modulation of repulsive lubricating hydration forces. **Langmuir**, v. 6, 1990, p. 1323-1325.

VLIES, A. J. van der. **Chemical principles of the sulfidation reaction of tungsten oxides**. 2002. 153 f. Tese de doutorado – Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurique, 2002.

VURAL, Í. **Synthesis of zirconium tungstate and its use in composites with tunable thermal expansion coefficient**. 2011. 149 f. Dissertação de mestrado – School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Ankara, 2011.

WANG, H.; LI, G.; XUE, Y.; LI, L. Hydrated surface structure and its impacts on the stabilization of t-ZrO_2. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, 2007, p. 2790-2797.

WANG, S.-H.; LIU, J.-H.; PAI, C.-T.; CHEN, C.-W.; CHUNG, P. T.; CHIANG, A. S.-T.; CHANG, S.-J. Hansen solubility parameter analysis on the dispersion of zirconia nanocrystals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 407, 2013, p. 140-147.

WHEELER, L. M.; NEALE, N. R.; CHEN, T.; KORTSHAGEN, U. R. Hypervalent surface interactions for colloidal stability and doping of silicon nanocrystals. **Nature Communications**, v. 4, n. 2197, 2013. DOI: 10.1038/ncomms3197.

WU, H.; ROGALSKI, M.; KESSLER, M. Zirconium tungstate/epoxy nanocomposites: effect of nanoparticle morphology and negative thermal expansivity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, 2013, p. 9478-9487.

XIA, X. **Computational modelling study of yttria-stabilized zirconia**. 2010. 217 f. Tese de doutorado – Departamento de Química, University College London, Londres, 2010.

XIAO, S.; ZHANG, H.; BI, C.; ZHANG, Y.; MA, Y.; LI, X.; ZHONG, H.; ZHANG, Y. Membrane mitigation using zirconia as a hydrogen peroxide decomposition catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 195, 2010, p. 8000-8005.

XU, H.; SHAPITO, I. P.; XIAO, P. The influence of pH on particle packing in YSZ coatings electrophoretically deposited from a non-aqueous suspension. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, 2010, p. 1105-1114.

YAN, X.; CHENG, X.; XU, G.; WANG, C.; SUN, S.; RIEDEL, R. Preparation and thermal properties of zirconium tungstate/copper composites. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 39, n. 9, 2008, p. 649–653.

YILMAZ, V. T.; TOPCU, Y.; KARADAG, A. Thermal decomposition of triethanolamine and monoethanoethylenediamine complexes of some transition metal saccharinates. **Thermochimica Acta**, v. 383, 2002, p. 129-135.

YOKOYAMA, T. Size effects and properties of nanoparticles. In: HOSOKAWA, M.; NOGI, K.; NAITO, M.; YOKOYAMA, T. (Ed.). **Nanoparticle Technology Handbook**. Amsterdã: Elsevier, 2007, p. 5-10.

YOSHIKAWA, N.; IKEDA, S. High-strength partially stabilized zirconia compact obtained by centrifugal consolidation. **Journal of Materials Science Letters**, v. 5, 1986, p. 849-851.

YOUNG, R. A. (Ed.). **The Rietveld Method**. Nova Iorque: Oxford University Press, 1993, p. 147-148.

ZHANG, F.; CHUPAS, P. J.; LUI, S. L. A.; HANSON, J. C.; CALIEBE, W. A.; LEE, P. L.; CHAN, S.-W. In situ study of the crystallization from amorphous to cubic zirconium oxide: Rietveld and reverse Monte Carlo analyses. **Chemistry of Materials**, v. 19, 2007, p. 3118-3126.

ZHAO, J.; FAN, W.; WU, D.; SUN, Y. Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n-propoxide-diglycol system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 261, 2000, p. 15-20.

ZHELUDKEVICH, M.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors. **Electrochemistry Communications**, v. 7, 2005, p. 836-840.

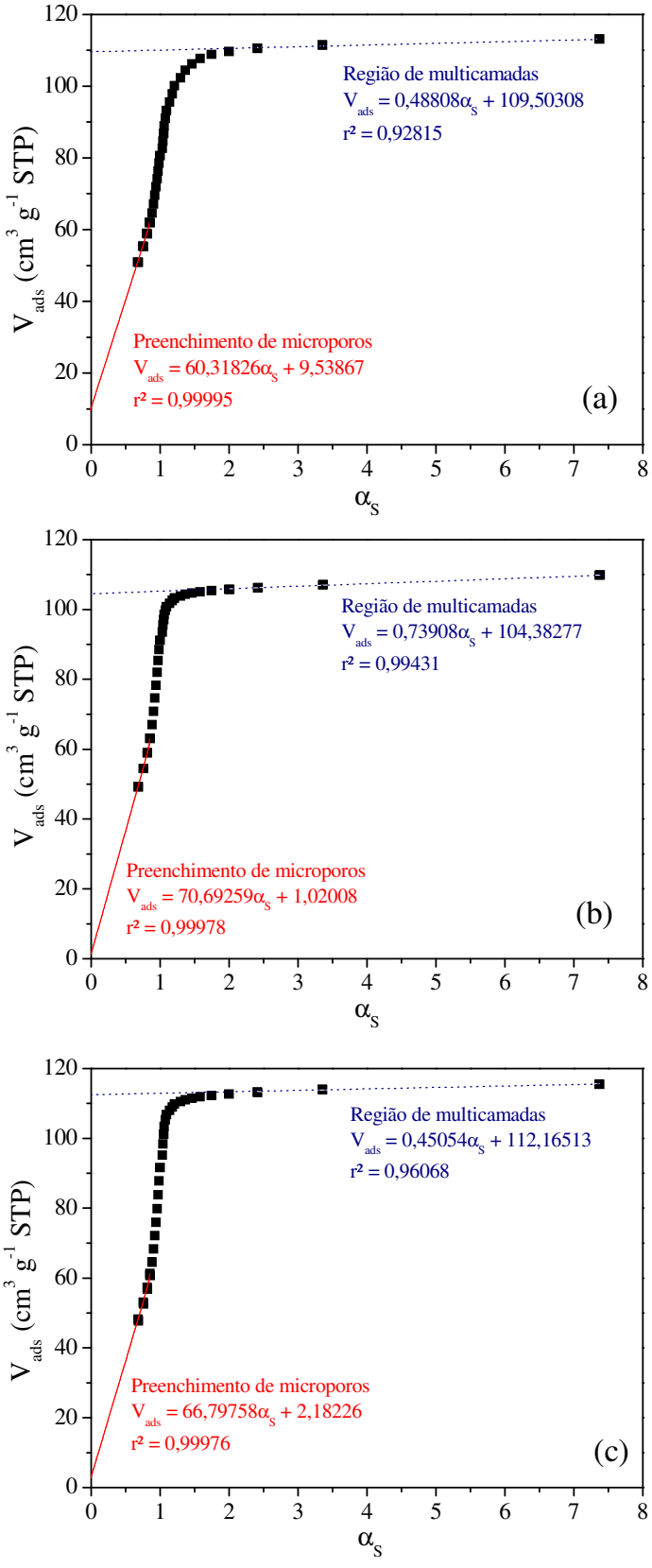
APÊNDICE 1

Dados relacionados ao ajuste da função pseudo-Voigt aos padrões de XRD das amostras de zircônia produzidas a partir do ZrW_2O_8 para cálculo do tamanho do cristalito.

Amostra	2θ (graus)	Γ(graus)	η (adimensional)	β (graus)	β (rad)	β_L (rad)	β_S (rad)	*<D>$_V$ (nm)	#<D>$_V$ (nm)
Padrão de silício	28,4	0,0756	0,987	0,118	0,00206	0,00202	-	-	-
Efeito da concentração de NaOH (5h, 80°C)									
1 mol L^{-1}	30,2	2,58	1,11	4,28	0,0748	0,0767	0,0747	2,14 ± 0,04	2,98
2 mol L^{-1}	30,3	2,56	1,04	4,10	0,0716	0,0715	0,0695	2,30 ± 0,07	3,22
3 mol L^{-1}	30,2	2,76	1,05	4,44	0,0775	0,0777	0,0757	2,11 ± 0,06	2,98
4 mol L^{-1}	30,2	3,14	0,966	4,86	0,0848	0,0821	0,0801	1,99 ± 0,06	2,62
5 mol L^{-1}	30,2	3,29	1,01	5,18	0,0905	0,0894	0,0873	1,83 ± 0,06	2,51
Efeito do tempo de reação (NaOH 1 mol L^{-1}, 80°C)									
5 min	29,9	6,64	1,11	11,0	0,192	0,197	0,195	0,819 ± 0,050	1,24
10 min	30,2	6,21	1,12	10,4	0,181	0,186	0,184	0,868 ± 0,050	1,33
1 h	30,3	5,64	1,17	9,66	0,169	0,176	0,174	0,918 ± 0,030	1,46
3 h	30,2	3,20	1,29	5,85	0,102	0,109	0,107	1,50 ± 0,04	2,57
5 h	30,2	2,58	1,11	4,28	0,0748	0,0767	0,0747	2,14 ± 0,04	2,98
8 h	30,2	2,32	1,00	3,65	0,0636	0,0626	0,0606	2,63 ± 0,08	3,55
10 h	30,2	2,30	0,998	3,61	0,0630	0,0620	0,0600	2,66 ± 0,05	3,58
Efeito da temperatura (NaOH 2 mol L^{-1}, 5 h)									
60°C	30,3	6,11	1,06	9,85	0,172	0,173	0,1709	0,934 ± 0,050	1,35
70°C	30,3	3,84	1,28	6,95	0,121	0,129	0,127	1,26 ± 0,04	2,14
80°C	30,3	2,56	1,04	4,10	0,0716	0,0715	0,0695	2,30 ± 0,07	3,22
90°C	30,2	2,45	0,907	3,68	0,0643	0,0604	0,0584	2,73 ± 0,09	3,36
100°C	30,2	2,62	0,871	3,88	0,0677	0,0623	0,0603	2,65 ± 0,07	3,14

2θ = ângulo de espalhamento; Γ = largura a meia altura; η = fração de perfil Lorentziano; β = largura integral; β_L = largura integral em relação ao ajuste Lorentziano; β_S = largura integral descontando-se a contribuição instrumental; *<D>$_V$ = diâmetro do cristalito calculado a partir do método da largura integral; #<D>$_V$ = diâmetro do cristalito calculado a partir da equação de Scherrer.

APÊNDICE 2



α_S-plot para amostras de zircônia produzidas em diferentes tempos de reação: *(a)* 5 min, *(b)* 5 h, *(c)* 10 h com NaOH 1 mol L^{-1} a 80°C, usando ZrW_2O_8 como referência.