



**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**

Relaxação estrutural da fase amorfa do  
tungstato de zircônio

Fernanda Miotto

Caxias do Sul  
Agosto, 2016

Fernanda Miotto

# Relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como requisito necessário para a obtenção do título de

Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni

Coorientadora: Profa. Dra. Jadna Catafesta

Caxias do Sul

2016

M669r Miotto, Fernanda

Relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio /Fernanda Miotto. – 2016.

80 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientação: Cláudio Antônio Perottoni.

Coorientação: Jadna Catafesta.

1. Tungstato de zircônio. 2. Relaxação estrutural. 3. Recristalização. 4. Amorfização. 5. Espectro de energia de ativação. I. Perottoni, Cláudio Antônio, orient. II. Catafesta, Jadna, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**Fernanda Miotto**

# **Relaxação Estrutural da Fase Amorfa do Tungstato de Zircônio**

Trabalho aprovado, Caxias  
do Sul, 25 agosto de 2016:

---

**Cláudio Antônio Perottoni**  
Universidade de Caxias do Sul

---

**Jadna Catafesta**  
Universidade de Caxias do Sul

---

**Altair Sória Pereira**  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

**Naira Maria Balzaretto**  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

**Otávio Bianchi**  
Universidade de Caxias do Sul

---

**Sidnei Moura e Silva**  
Universidade de Caxias do Sul

Caxias do Sul  
agosto de 2016

# Agradecimentos

Ao professor Cláudio, não apenas pela orientação, mas também pela dedicação e paciência ao longo deste trabalho.

À professora Jadna Catafesta, coorientadora deste trabalho, pela amizade, orientação, e disposição em ajudar, meu mais profundo agradecimento.

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.

Ao Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul, em especial ao diretor, professor Robinson Cruz, e aos funcionários por disponibilizar a infraestrutura necessária para realização deste trabalho.

Aos colegas de grupo, Márjore, Jaíne, Renan, Pedro, Gustavo pela amizade e ajuda. Um agradecimento mais que especial ao Giovani, pela imensa ajuda na obtenção dos espectros de energia de ativação e em tantas outras tarefas, meu muito obrigada.

À Marga por todo o apoio e incentivo dados ao longo deste trabalho, muito obrigada pela amizade.

À FAPERGS, à CAPES, CNPq e SDECT.

A equipe do Laboratório de altas pressões e materiais avançados – LAPMA- da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em especial ao professor Altair, à Agueda e ao Ettore pelo processamento das amostras amorfas de tungstato de zircônio utilizadas neste trabalho.

A equipe do Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNano), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em particular à professora Naira Balzaretto e à professora Silvana Inês Wolke.

À professora Aline Lima de Oliveira, da Universidade de Brasília (UnB), pelas medidas de RMN de estado sólido das amostras amorfas de tungstato de zircônio.

Ao professor Tiago Venâncio, do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela prontidão em realizar as análises de RMN de estado sólido.

Ao pessoal da divisão de RMN da BRUKER no Brasil.

Ao José Arthur, pelo amor, paciência e incentivo durante todos os momentos.

À minha família, pelos momentos de alegria. Em especial, aos meus pais, Sérgio e Ofélia, por me ensinarem o que realmente tem valor.

# Resumo

O tungstato de zircônio ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) é um material cerâmico que exibe diversos comportamentos incomuns: expansão térmica negativa, amorfização induzida por altas pressões (entre 1,5 GPa e 2,0 GPa) e recristalização endotérmica quando aquecido a temperaturas superiores a 600 °C. A relaxação estrutural exotérmica e irreversível é o fenômeno que precede a recristalização da fase amorfa do composto e é caracterizada por um espectro contínuo de energia de ativação. Este trabalho tem como objetivo principal explorar o mecanismo de relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio, em particular, determinar se este fenômeno envolve a quebra das ligações W-O formadas durante a amorfização. Com esta finalidade, foram utilizadas as técnicas de ressonância magnética nuclear de estado sólido do núcleo  $^{17}\text{O}$  (RMN), espectroscopia Raman e espectroscopia na região do infravermelho longínquo (FT-FAR-IR). Além disso, como objetivo secundário, foi calculado, por meio de medidas de calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) o espectro de energia de ativação deste processo. Esse cálculo envolveu a resolução do problema inverso originado do modelo cinético utilizado, que resulta em uma equação integral de Fredholm do primeiro tipo. O espectro obtido apresenta uma distribuição assimétrica de probabilidade de que processos cinéticos ocorram como função da energia com dois máximos em aproximadamente 1.4 eV e 2.7 eV, indício de que dois processos com mecanismos distintos ocorrem durante a relaxação. A evolução da estrutura amorfa durante a relaxação foi acompanhada por RMN do estado sólido do núcleo  $^{17}\text{O}$  e por meio das técnicas de espectroscopias vibracionais. Os resultados indicam que durante a relaxação estrutural da fase amorfa do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  não ocorre quebra das ligações W-O formadas durante a amorfização, mas apenas um rearranjo local dos átomos de oxigênio. Somente na temperatura de recristalização é fornecida energia suficiente para que ocorra o rompimento destas ligações.

**Palavras-chave:** tungstato de zircônio, relaxação estrutural, recristalização, amorfização, espectro de energia de ativação.

# Abstract

Zirconium tungstate ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) is a ceramic material which exhibits several unusual properties such as negative thermal expansion, amorphization induced by high pressures ( 1.5 GPa and 2.0 GPa) and endothermic recrystallization when heated to temperatures above 600 °C. The irreversible exothermic structural relaxation is the phenomenon that precedes the recrystallization of the amorphous phase and is characterized by a continuous activation energy spectrum. This work aims to explore the structural relaxation mechanism of the amorphous phase of zirconium tungstate, in particular, determine whether this phenomenon involves the breakdown of W-O bonds formed during amorphization. To this end, the techniques of  $^{17}\text{O}$  solid-state nuclear magnetic resonance (NMR), Raman spectroscopy and far infrared spectroscopy (FT-FAR-IR) were used. As secondary objective, the activation energy spectrum of this process is calculated using modulated differential scanning calorimetry measurements (MDSC). This calculation involved the resolution of the inverse problem originated from the kinetic model used, which results in a Fredholm integral equation of the first kind. The spectrum obtained shows an asymmetric distribution of probability that kinetic processes occur as a function of energy with two maxima at about 1.4 eV and 2.7 eV, evidence that two processes with distinct mechanisms occur during relaxation. The evolution of the amorphous structure during relaxation was monitored by  $^{17}\text{O}$  solid-state NMR and vibrational spectroscopy. The results indicate that during structural relaxation of the amorphous phase of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  there is not breaking of bonds but only a re-arrangement of oxygen atoms. Only at recrystallization temperature enough energy is available to promote the breaking of the W-O bonds formed during amorphization.

**Keywords:** zirconium tungstate, structural relaxation, recrystallization, amorphization, activation energy spectrum.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação esquemática da energia potencial em função da distância interatômica. Adaptado da referência [13]. . . . .	16
Figura 2 – Representação esquemática: modos vibracionais longitudinais e transversais e contração da rede em duas dimensões devido a rotação acoplada dos poliedros para conexões formadas por: (a) um único átomo e (b) dois átomos. Adaptado da referência [25]. . . . .	18
Figura 3 – Parâmetro de rede em função da temperatura para o tungstato de zircônio, calculado a partir de medidas de difração de nêutrons. Adaptado da referência [4]. . . . .	20
Figura 4 – Representações esquemáticas da estrutura cristalina da fase $\alpha$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . (a) Os octaedros de ZrO <sub>6</sub> (claros) ocupam os sítios de uma estrutura cúbica de face centrada; um deles está omitido para facilitar a visualização. Cada um dos tetraedros de WO <sub>4</sub> (escuros) possui um oxigênio ligado a apenas um átomo de tungstênio, denominado de oxigênio terminal. Os dois tetraedros cristalograficamente distintos tem o seu oxigênio terminal marcado como O3 e O4. Adaptado da referência [6]. (b) Em vermelho, oxigênios O1 e O2 (número de coordenação igual a 2); em branco, oxigênios terminais (número de coordenação igual a 1); em preto, átomos de zircônio e, em amarelo, átomos de tungstênio. Adaptado da referência [43]. . . . .	22
Figura 5 – (a) Resultado da análise térmica diferencial exibindo o pico endotérmico de recristalização da fase amorfa do tungstato de zircônio. (b) Difratomogramas obtidos à temperatura ambiente de uma amostra da fase amorfa do tungstato de zircônio e depois de aquecida até 895 K (ponto A na figura (a)) e até 925 K (ponto B na figura (a)). Adaptado das referências [7,9]. . . . .	26
Figura 6 – Dimensão linear relativa, à temperatura ambiente, em função da temperatura máxima de tratamento térmico de uma amostra de tungstato de zircônio inicialmente amorfo. Adaptado da referência [7]. . . . .	28
Figura 7 – Resultados de medidas de DSC convencional (curva superior) e MDSC (curva inferior) evidenciando a relaxação exotérmica do $\alpha$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> e sua posterior recristalização em torno de 900 K. A área hachurada, em ambas as curvas, representa a entalpia de relaxação (total na curva superior e parcial, até 400 °C, na curva inferior). Adaptado da referência [9]. . . . .	29

Figura 8 – O progresso da reação é calculado através da razão entre a área parcial e a área total da curva de DSC. Adaptado da referência [72]. . . . .	30
Figura 9 – Em (a), prensa de 400 tonf do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e em (b), tungstato de zircônio após processado a 7,7 GPa e temperatura ambiente por duas horas. . . . .	36
Figura 10 – Em (a), esquema da montagem para calibração da pressão e em (b), esquema ampliado do circuito elétrico. Adaptado da referência [86] . . .	37
Figura 11 – (a) Diferença de potencial elétrico no material calibrante em função da força aplicada na prensa. (b) Pressão sobre a amostra em função da força aplicada pela prensa. . . . .	37
Figura 12 – Temperatura em função do tempo para uma medida de DSC convencional (linha sólida) e para uma medida de MDSC (linha tracejada). Adaptado da referência [88]. . . . .	39
Figura 13 – Exemplo de curva L utilizada para a determinação do parâmetro de regularização ( $\lambda$ ). . . . .	43
Figura 14 – Comportamento dos momentos magnéticos de núcleos em um experimento de RMN de pulso: (a) vetores magnéticos dos núcleos antes do pulso; (b), (c), (d) rotação do vetor magnetização durante a duração do pulso; (e) relaxação após o término do pulso. Adaptado da referência [101]	45
Figura 15 – Representação esquemática da técnica de MAS. Adaptado da referência [92]. . . . .	47
Figura 16 – Efeito da rotação em torno do ângulo mágico. Espectros obtidos para uma amostra sólida referentes ao núcleo $C^{13}$ com (a) amostra estática; (b) 10 kHz e (c) 60 kHz. Adaptado da referência [97]. . . . .	48
Figura 17 – (a) Ampola de vidro contendo $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ e a água enriquecida com oxigênio 17 e (b) vaso de pressão utilizado para a preparação do $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ . . . . .	50
Figura 18 – Ajuste do padrão de difração obtido à temperatura ambiente para a amostra de partida de $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ . . . . .	52
Figura 19 – Padrão de difração de raios X, em condições ambiente, do tungstato de zircônio após a amorfização a 7,7 GPa. . . . .	53
Figura 20 – Curvas do fluxo de calor não-reversível obtidas por MDSC com $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ ( $\beta = 3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m = 50\text{ mg}$ ). . . . .	54
Figura 21 – Curvas de relaxação obtidas por MDSC com $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ ( $\beta = 3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $m = 50\text{ mg}$ ). . . . .	54
Figura 22 – Curva de relaxação obtido por meio do ajuste aos dados experimentais de um polinômio de grau 14. . . . .	55

Figura 23 – Progresso da relaxação estrutural ( $\alpha$ ) para três medidas de MDSC realizadas nas mesmas condições. . . . .	56
Figura 24 – Espectro de energia de ativação da relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio obtidos para três amostras. . . . .	57
Figura 25 – Espectro de energia de ativação da relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio obtido por meio do ajuste aos dados experimentais de um polinômio de grau 16. . . . .	58
Figura 26 – Progresso da relaxação estrutural do tungstato de zircônio amorfo a 25 °C. . . . .	59
Figura 27 – Progresso da relaxação estrutural do tungstato de zircônio amorfo a diversas temperaturas. . . . .	59
Figura 28 – Espectro de ressonância magnética nuclear do $^{17}\text{O}$ para o $\alpha\text{-ZrW}_2^{17}\text{O}_8$ . Os asteriscos indicam bandas laterais. . . . .	60
Figura 29 – Espectro de ressonância magnética nuclear do $^{17}\text{O}$ para o $\alpha\text{-ZrW}_2^{17}\text{O}_8$ . Os asteriscos indicam bandas laterais enquanto "+" indica o sinal referente a abundância natural do $^{17}\text{O}$ presente no rotor de zircônia. . . . .	61
Figura 30 – Espectros de ressonância magnética nuclear do $^{17}\text{O}$ da fase amorfa do $\text{ZrW}_2^{17}\text{O}_8$ antes e após passar por diferentes temperaturas de tratamento térmico e da fase cristalina. Os asteriscos indicam bandas laterais enquanto "+" indica o sinal referente a abundância natural do $^{17}\text{O}$ presente no rotor de zircônia. . . . .	62
Figura 31 – Padrões de DRX, a temperatura ambiente, do $\alpha\text{-ZrW}_2^{17}\text{O}_8$ , e após tratamentos térmicos até 615 °C. . . . .	64
Figura 32 – Espectros de infravermelho longínquo da fase amorfa do $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ antes e após passar por diferentes temperaturas de tratamento térmico e da fase cristalina. . . . .	65
Figura 33 – Espectros Raman da fase amorfa do $\text{ZrW}_2^{17}\text{O}_8$ antes e após passar por diferentes temperaturas de tratamento térmico e da fase cristalina. . . . .	66
Figura 34 – Diagrama de poços de potencial que representam transições entre níveis de energia termicamente ativadas. Adaptado da referência [70]. . . . .	68

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Fases do tungstato de zircônio. . . . .	21
Tabela 2 – Materiais Utilizados na calibração da entalpia e da temperatura do calorímetro exploratório diferencial. . . . .	40

# Lista de símbolos

Å	Angstrom
$\alpha$	Grau da reação
$\alpha_l$	Coefficiente de expansão térmica linear
$\alpha_v$	Coefficiente de expansão térmica volumétrico
AIP	Amorfização induzida por altas pressões
CNano	Centro de nanotecnologia
DRX	Difração de raios X
DS	Fenda de divergência
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
ETN	Expansão térmica negativa
EXAFS	<i>Extended x-ray absorption fine structure</i>
FBG	<i>Fiber Bragg grating</i>
FID	<i>Free Induction Decay</i>
FT-FAR-IR	Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho longínquo
IMC	Instituto de Materiais Cerâmicos
LAPMA	Laboratório de altas pressões e materiais avançados
LCMAT	Laboratório de caracterização de materiais
LRMN	Laboratório de ressonância magnética nuclear
MAS	Rotação em torno do ângulo mágico
MDSC	Calorimetria exploratória diferencial modulada
MURs	Modos de unidades rígidas
$^{17}\text{O}$	Oxigênio 17
RF	Radiofrequência

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RS	Fenda de recepção
RUS	Espectroscopia de ressonância de ultrassom
SS	Fenda de espalhamento
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
XAFS	<i>X-ray absorption fine structure</i>
XANES	<i>X-ray absorption near edge structure</i>
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons por raios X

# Sumário

	Introdução . . . . .	15
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .	16
1.1	Expansão Térmica . . . . .	16
1.2	Definições Termodinâmicas . . . . .	19
1.3	Tungstato de Zircônio . . . . .	19
1.4	Amorfização Induzida pela Pressão (AIP) e Recristalização Endotérmica . . . . .	23
1.5	Relaxação Estrutural . . . . .	27
1.6	Cinética da relaxação . . . . .	30
1.7	Materiais compósitos e aplicações . . . . .	34
2	METODOLOGIA . . . . .	36
2.1	Obtenção das amostras . . . . .	36
2.2	Difração de raios X . . . . .	38
2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada . . . . .	38
2.4	Análise Cinética . . . . .	40
2.5	Regularização de Tikhonov . . . . .	41
2.6	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido . . . . .	43
2.7	Espectroscopias Vibracionais . . . . .	50
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	52
4	CONCLUSÕES . . . . .	70
	REFERÊNCIAS . . . . .	72

# Introdução

O interesse na busca por materiais que apresentam expansão térmica negativa (ETN) reside não apenas nos aspectos relativos à ciência básica, mas também nas potenciais aplicações tecnológicas destes materiais na preparação de compósitos com coeficiente de expansão térmica final nula em uma ampla faixa de temperatura [1].

O tungstato de zircônio ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) é um material cerâmico descoberto acidentalmente em 1959 por Graham *et al* [2]. Este material tem atraído interesse em possíveis aplicações tecnológicas por apresentar contração térmica isotrópica, intensa e que se estende sobre um amplo intervalo de temperatura [3, 4].

O  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , além da ETN, apresenta outros fenômenos interessantes, como: amorfização induzida por pressão (AIP) [5], elevado calor específico em baixas temperaturas [6], relaxação estrutural da fase amorfa [7, 8] e recristalização endotérmica da fase amorfa quando aquecida acima de 600 °C [9].

O fenômeno de relaxação estrutural, que precede a recristalização da fase amorfa do tungstato de zircônio, foi observado em medidas de calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) [9]. A análise cinética preliminar da relaxação estrutural realizada por Ramos *et al* [9] demonstrou que este fenômeno não é adequadamente descrito por modelos que apresentam uma única energia de ligação. Resultados recentes obtidos por Lorenzi *et al* [10] através de medidas de espectroscopia de ressonância de ultrassom (RUS) sugeriram que este fenômeno é caracterizado por um rearranjo dos átomos de oxigênio presentes na estrutura deste material. Porém, uma compreensão mais detalhada do mecanismo responsável pela relaxação da fase amorfa só é possível mediante o acompanhamento da evolução da estrutura à medida que a amostra é aquecida.

O objetivo deste trabalho, consiste em explorar o mecanismo microscópico responsável pela relaxação da fase amorfa do tungstato de zircônio, produzida em altas pressões (da ordem de 7,7 GPa) quando aquecida à pressão atmosférica. Para tanto, o acompanhamento da evolução da estrutura local da fase amorfa foi realizado através da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) do  $^{17}\text{O}$  em amostras sólidas. Além disso, medidas de calorimetria exploratória de varredura modulada da amostra amorfa permitiram a obtenção de dados para a determinação, através do modelo cinético adequado, do espectro de energia de ativação do fenômeno de relaxação.

No capítulo 1 será apresentada uma revisão da literatura sobre ETN e resultados de publicações sobre o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  relacionadas a esta tese. No capítulo 2 serão descritas as técnicas utilizadas. No capítulo 3 serão apresentados os resultados parciais deste trabalho, juntamente com a sua discussão. As conclusões serão apresentadas no capítulo 4.

# 1 Revisão Bibliográfica

## 1.1 Expansão Térmica

A expressão expansão térmica é usada para descrever a variação dimensional exibida pelos materiais quando submetidos a uma variação de temperatura, particularmente sob pressão constante [11]. A expansão térmica é uma propriedade física que depende da natureza do potencial interatômico [12]. A Figura 1 representa uma curva típica de energia potencial em função do espaçamento interatômico.

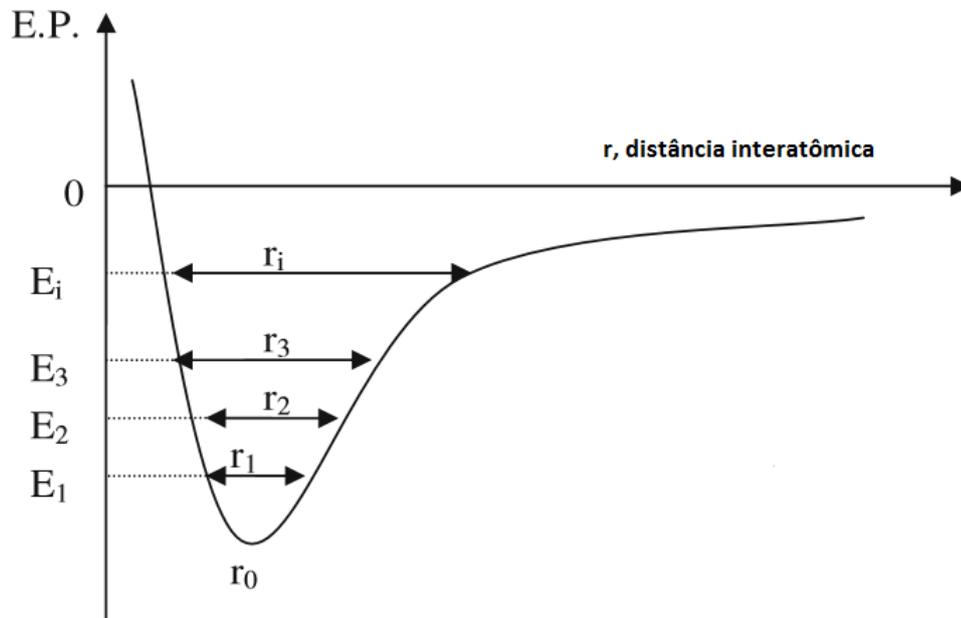


Figura 1 – Representação esquemática da energia potencial em função da distância interatômica. Adaptado da referência [13].

A curva possui a forma de um poço de energia potencial assimétrico e o espaçamento interatômico em condições de equilíbrio a uma temperatura de 0 K,  $r_0$ , corresponde à mínima energia. Conforme a temperatura aumenta, há um aumento na amplitude de vibração dos átomos e, conseqüentemente, a distância média interatômica irá aumentar de  $r_0$  para  $r_1$  e assim por diante. Logo, a assimetria da curva de energia potencial é a razão para a expansão térmica e o grau de assimetria depende da natureza das interações entre os átomos. Caso a curva de potencial fosse simétrica, não haveria qualquer variação líquida na separação interatômica média e, como consequência, não existiria expansão térmica. Dado que a curva de energia potencial cresce mais rapidamente com a diminuição da distância interatômica, a grande maioria dos materiais aumentam suas dimensões quando são aquecidos à pressão constante [13].

Alguns compostos, entretanto, exibem o comportamento oposto e contraem ao serem aquecidos. Neste caso, o aumento da distância interatômica de equilíbrio das ligações químicas deve ser compensado por algum outro mecanismo. Materiais com Expansão Térmica Negativa (ETN) tem despertado grande interesse tanto do ponto de vista acadêmico quanto industrial devido à possibilidade de se obter novos materiais compostos, cuja expansão térmica possa ser controlada [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19].

A maioria dos materiais que apresentam ETN são anisotrópicos, ou seja, a contração está restrita a um ou dois eixos cristalográficos. Por exemplo, em materiais como a cordierita ( $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), o  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  e o  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  o aumento no comprimento de algumas ligações químicas conduz à expansão térmica positiva em uma ou duas dimensões. Mas, isso leva à rotação dos poliedros que compõem essas estruturas de tal modo que esses materiais contraem na(s) outra(s) dimensão(ões) [20, 21].

Materiais que apresentam baixa expansão térmica isotrópica podem ser interessantes do ponto de vista tecnológico, pois isso diminui a geração de microtrincas internas no material e aumenta sua resistência ao choque térmico. Expansão térmica negativa isotrópica é um comportamento conhecido para diversos materiais abaixo da temperatura ambiente. Por exemplo, acredita-se que a ETN do  $\text{SiO}_2$  amorfo é isotrópica abaixo de 173 K. Outros materiais que apresentam esse comportamento a baixas temperaturas são o  $\text{Cu}_2\text{O}$  e o Si [16]. Acima da temperatura ambiente, existem várias classes de materiais que apresentam ETN, tais como ligas [22], compostos intermetálicos [23], óxidos [24, 4, 25, 16, 26, 27], zeólitas [28] e materiais com estrutura aberta [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36].

Compostos da família  $\text{AM}_2\text{O}_8$  ( $A = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $M = \text{W}, \text{Mo}$ ) são particularmente interessantes, pois apresentam ETN isotrópica em uma ampla faixa de temperatura [37, 20]. Neste grupo encontra-se o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , material que é objeto de estudo desta tese e será descrito em detalhes na próxima seção. Há vários mecanismos que podem dar origem a ETN [13]. Uma das causas é a excitação de modos vibracionais transversais. Este é o caso de óxidos com estruturas abertas, que possuem um elevado coeficiente de expansão térmica negativa. A estrutura destes materiais pode ser considerada como redes formadas por poliedros interconectados por um único átomo, ou seja, uma ligação formada por metal-oxigênio-metal (M-O-M) (Figura 2 (a)).

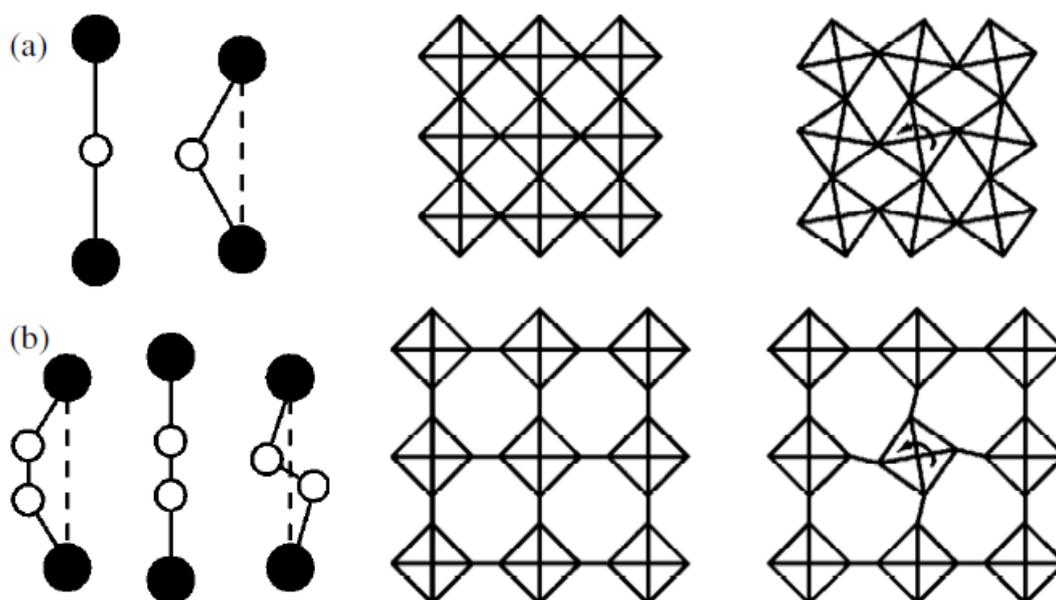


Figura 2 – Representação esquemática: modos vibracionais longitudinais e transversais e contração da rede em duas dimensões devido a rotação acoplada dos poliedros para conexões formadas por: (a) um único átomo e (b) dois átomos. Adaptado da referência [25].

No modo de vibração longitudinal, o comprimento médio da ligação aumenta com o aumento da vibração térmica. Entretanto, se o comprimento da ligação M-O permanece relativamente constante enquanto um modo vibracional transversal é excitado, haverá uma diminuição na distância M-M e isso pode conduzir a uma contração da estrutura. Porém, geralmente, isso ocorre apenas a baixas temperaturas, já que a temperaturas mais elevadas os modos vibracionais longitudinais também serão excitados, mascarando qualquer redução no comprimento das ligações envolvidas nas vibrações transversais.

Uma explicação mais minuciosa envolve o conceito de Modos de Unidades Rígidas (MURs). MURs são modos vibracionais que envolvem a rotação conjunta de grupos rígidos dentro de uma estrutura. Isto ocorre com o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , pois neste material os poliedros rígidos estão conectados por ligações relativamente flexíveis. A excitação dos modos de unidades rígidas pode conduzir a uma contração total no volume, situação análoga a do simples caso das ligações transversais M-O-M descrito anteriormente (Figura 2 (a)). Situação semelhante ocorre com alguns cianetos ( $\text{Zn}(\text{CN})_2$  e  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ) que também apresentam estruturas baseadas em poliedros interconectados. Porém, nesse caso a ligação entre os metais é feita por dois átomos (M-C-N-M). Para estes compostos, o aumento da temperatura pode ocasionar um movimento correlacionado dos átomos ligantes, que conduz a diminuição da distância entre os metais. No entanto, isso pode envolver a vibração dos átomos na mesma direção ou em direções opostas, como mostrado na Figura 2 (b) [33].

## 1.2 Definições Termodinâmicas

O coeficiente de expansão térmica é uma medida da mudança volumétrica ( $\alpha_v$ ) ou linear ( $\alpha_l$ ) de um material com a temperatura e são definidos como:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.1)$$

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_p, \quad (1.2)$$

onde  $T$  é a temperatura,  $V$  é o volume do material,  $l$  é o comprimento e o índice  $p$  indica pressão constante. A expansão térmica volumétrica pode ser determinada por meio da variação dos parâmetros de rede da cela unitária do material com a temperatura. Já,  $\alpha_l$  é obtido experimentalmente, geralmente, por meio de medidas dilatométricas em um intervalo finito de temperatura. Em sólidos cristalinos,  $\alpha_v$  pode mostrar o grau de expansão/contração nas diferentes direções cristalográficas [38].

Para materiais com simetria cúbica ou isotrópicos,  $\alpha_l$  é independente da direção e para tais materiais  $\alpha_v$  é simplesmente:

$$\alpha_v = 3\alpha_l \quad (1.3)$$

Porém, para materiais anisotrópicos a relação entre  $\alpha_v$  e  $\alpha_l$  não é simples já que cada eixo cristalográfico tem uma magnitude e sinal diferente de expansão/contração fornecendo três valores distintos que contribuem para  $\alpha_v$  ( $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$ ,  $\alpha_c$ ) [12].

## 1.3 Tungstato de Zircônio

O tungstato de zircônio é um material cerâmico e foi descoberto acidentalmente em 1959 por Graham *et al* [2]. Amostras impuras de  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  foram preparadas aquecendo os óxidos  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{WO}_3$  a temperaturas acima de 1423 K e rapidamente resfriadas em ar ou água. Do ponto de vista termodinâmico, o tungstato de zircônio é estável apenas entre 1380 e 1530 K [39] e o resfriamento lento conduz à decomposição nos seus óxidos binários. Porém, o tungstato de zircônio pode ser retido metaestavelmente à temperatura ambiente quando submetido a um rápido resfriamento [2]. Após formado, a barreira cinética para sua decomposição é elevada e ocorre aproximadamente a 1050 K [4]. As relações entre as fases no sistema  $\text{ZrO}_2/\text{WO}_2/\text{WO}_3$  foram investigadas detalhadamente por Chang *et al* [40] em 1967 sendo o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  a única fase ternária termodinamicamente estável do sistema. Além disso, medidas de difração de raios X (DRX) realizadas por Graham *et al* [2] revelaram que o tungstato de zircônio pertence à classe de simetria cúbica.

A expansão térmica negativa do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  foi observada primeiramente por Martinek e Hummel em 1968 [3]. Através de medidas dilatométricas eles determinaram o coeficiente

de expansão térmica linear e os resultados obtidos mostraram que  $\alpha_l$  é negativo para o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , ou seja, o material contrai ao ser aquecido, o que representa um comportamento incomum. Entretanto, o fato de que a expansão térmica negativa é isotrópica passou despercebido até que a estrutura cristalina, conhecida como  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , foi determinada em meados da década de 90 a partir de medidas de difração de raios X e difração de nêutrons por Mary *et al* [4]. Eles mostraram, também, que a ETN do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  tem elevada magnitude e se estende por toda faixa de metaestabilidade do composto (0,3 a 1050 K) como pode ser observado na Figura 3. Além disso, indicações de uma transição de fase de segunda ordem em 473 K foram observadas tanto nas medidas dilatométricas quanto nos experimento de DRX. Essa fase de alta temperatura é conhecida como  $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$

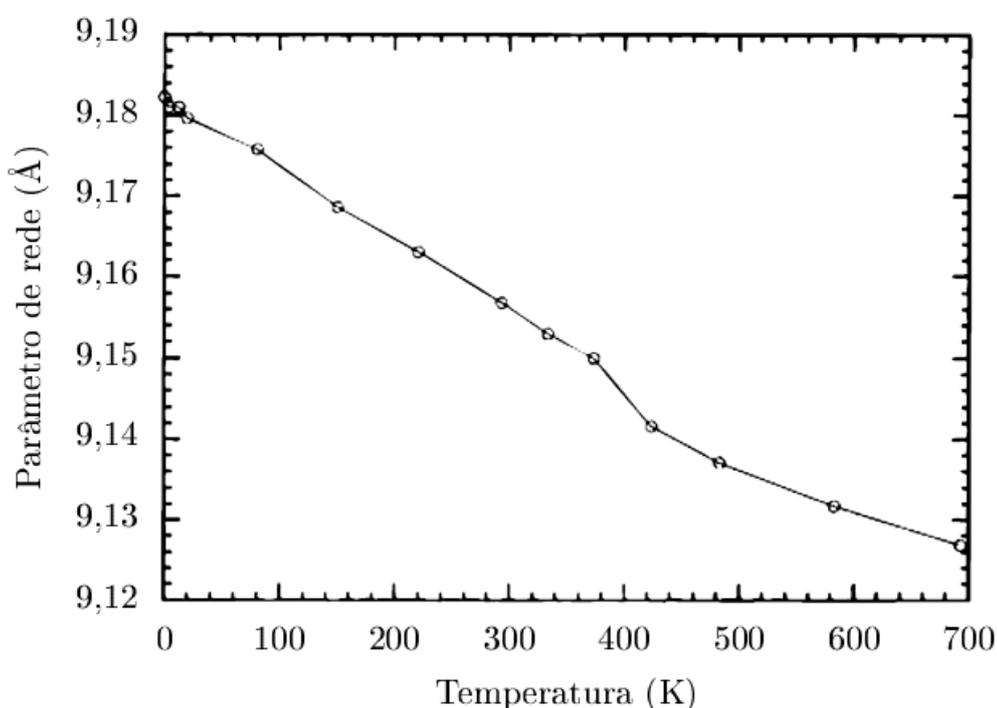


Figura 3 – Parâmetro de rede em função da temperatura para o tungstato de zircônio, calculado a partir de medidas de difração de nêutrons. Adaptado da referência [4].

O coeficiente de expansão térmica,  $\alpha_l = -9,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (na faixa de 0 a 350 K) [39], é de uma magnitude comparável a materiais com expansão térmica positiva tais como alumina ( $\alpha_l = +7,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [13] e silício ( $\alpha_l = +2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [41]. Esta excepcional propriedade faz do tungstato de zircônio um material promissor para o uso em compósitos com coeficiente de expansão térmica nulo. Além disso, a fase  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  pode sofrer uma contração adicional quando hidratada ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), possivelmente devido à formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água na estrutura [42]. A Tabela 1 apresenta a classe de simetria, o grupo espacial, o número de fórmulas por cela unitária (Z) e o

coeficiente de expansão térmica linear/volumétrico para todas as fases do tungstato de zircônio.

Tabela 1 – Fases do tungstato de zircônio.

Fase	Simetria	Grupo Espacial	Z	$\alpha/K^{-1}$	Referências
$\alpha$	cúbica	P2 <sub>1</sub> 3	4	$-8,7 \times 10^{-6}$ ( $\alpha_l$ )	[4, 16]
$\beta$	cúbica	Pa $\bar{3}$	4	$-4,9 \times 10^{-6}$ ( $\alpha_l$ )	[4, 16]
$\gamma$	ortorrômbica	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	12	$-1,0 \times 10^{-6}$ ( $\alpha_v$ )	[39, 16]
-	hexagonal	P62m	1	-	[43]
a	amorfa	-	-	$7,5 \times 10^{-6}$ ( $\alpha_l$ )	[7, 5]

A estrutura de um material cristalino é frequentemente representada por meio de poliedros de primeira coordenação. Em cada poliedro existe um átomo que ocupa a posição central enquanto os vértices são ocupados por seus primeiros vizinhos. No tungstato de zircônio, os átomos de zircônio e tungstênio ocupam as posições centrais, enquanto os átomos de oxigênio ocupam os vértices dos poliedros. A estrutura da fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> consiste em um arranjo tridimensional de octaedros de ZrO<sub>6</sub> e tetraedros de WO<sub>4</sub>, que compartilham os vértices. Todos os vértices dos octaedros de ZrO<sub>6</sub> estão conectados a um tetraedro (Figura 4 (a)), mas em cada tetraedro de WO<sub>4</sub>, apenas três dos quatro vértices estão ligados a octaedros vizinhos. Em cada tetraedro existe um oxigênio terminal, assim denominado por estar ligado apenas ao átomo central do tetraedro e que fornece à estrutura elevado grau de flexibilidade. Além disso, acredita-se que o oxigênio terminal seja um dos principais responsáveis pelo reduzido intervalo de temperatura no qual o tungstato de zircônio é termodinamicamente estável [20].

A Figura 4 (b) mostra os quatro sítios cristalográficos distintos para os átomos de oxigênio. Os tetraedros de WO<sub>4</sub> estão arranjados em pares que situam-se nos 3 eixos da cela unitária cúbica, e os sítios dos oxigênios O1 e O2 (parte das ligações Zr-O-W) estão em ambientes químicos similares, mas cristalograficamente distintos. Os oxigênios terminais apontam na mesma direção, conduzindo a um arranjo O4-W1...O3-W2 em que O4 possui número de coordenação igual a 1 [44]. A estrutura de alta temperatura,  $\beta$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> é essencialmente a mesma da fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, porém 1/2 dos pares de tetraedros cristalograficamente distintos apontam no sentido contrário e a transição  $\alpha \rightarrow \beta$  é do tipo ordem-desordem.

Em relação a ETN do tungstato de zircônio, ainda não se sabe precisamente qual é a sua origem. Mary *et al* [4], inicialmente sugeriram que a flexibilidade das ligações Zr-O-W seria a origem da ETN. Isso foi confirmado por Evans *et al* [20], que mostraram que a ETN está relacionada às vibrações transversais das ligações Zr-O-W. Durante as vibrações, os poliedros de WO<sub>4</sub> e ZrO<sub>6</sub> mantêm-se relativamente rígidos. Isso acarreta em uma contração no volume conforme mostrado na Figura 2 (b). As ligações Zr-O e W-O não aumentam de comprimento significativamente com o aquecimento, que iria conduzir a

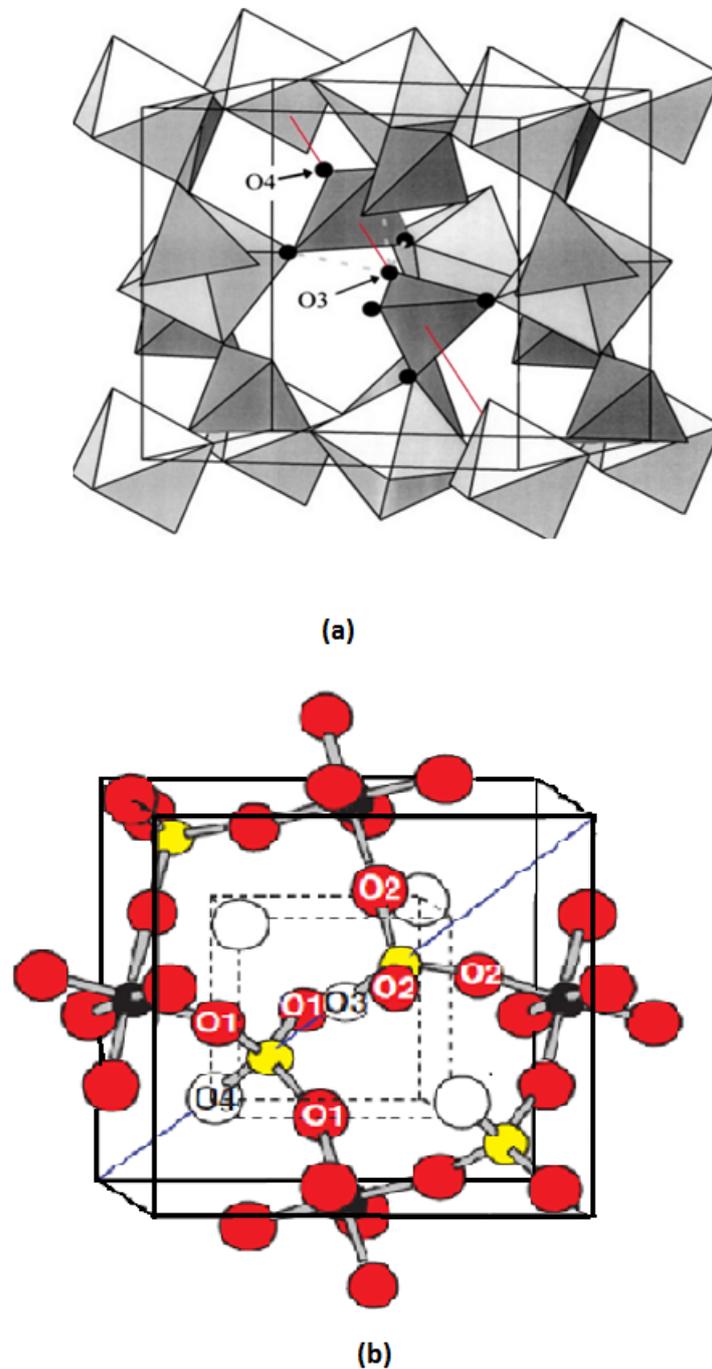


Figura 4 – Representações esquemáticas da estrutura cristalina da fase  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . (a) Os octaedros de  $\text{ZrO}_6$  (claros) ocupam os sítios de uma estrutura cúbica de face centrada; um deles está omitido para facilitar a visualização. Cada um dos tetraedros de  $\text{WO}_4$  (escuros) possui um oxigênio ligado a apenas um átomo de tungstênio, denominado de oxigênio terminal. Os dois tetraedros cristalograficamente distintos tem o seu oxigênio terminal marcado como O3 e O4. Adaptado da referência [6]. (b) Em vermelho, oxigênios O1 e O2 (número de coordenação igual a 2); em branco, oxigênios terminais (número de coordenação igual a 1); em preto, átomos de zircônio e, em amarelo, átomos de tungstênio. Adaptado da referência [43].

uma expansão térmica positiva. Portanto, o efeito da contração das vibrações transversais é dominante [45]. Pryde *et al* [46] confirmaram a existência de MURs de baixa energia e Ernst *et al* [47] mostraram, através de medidas de espalhamento de nêutrons, que os modos de vibração relevantes para a ETN possuem baixa energia (menor que 10 meV).

Cao *et al* [48, 49] através de medidas de XAFS (do inglês, *x-ray absorption fine structure*) sugeriram que a ETN seria causada por modos vibracionais envolvendo o movimento correlacionado de um tetraedro de  $\text{WO}_4$  com os três octaedros de  $\text{ZrO}_6$  vizinhos sugerindo que a vibração transversal do átomo de oxigênio no meio da ligação não poderia ser a origem da ETN. Por outro lado, Tucker *et al* [50], através de resultados obtidos pelo método de Monte Carlo Reverso, contestaram os resultados de Cao *et al*, propondo que a ETN do tungstato de zircônio resulta da vibração dos MURs, através da movimentação transversal do átomo de oxigênio na ligação Zr-O-W. Medidas do calor específico mostraram a existência de fônons de baixa energia (5 meV ou  $40 \text{ cm}^{-1}$ ) abaixo de 200 K [6]. Um modo vibracional de baixa energia com aproximadamente esta frequência ( $40 \text{ cm}^{-1}$ ) foi observado diretamente por espectroscopia Raman [20]. Gava *et al* [51] através de cálculos da teoria do funcional da densidade estimaram os modos ópticos de baixa energia ( $45$  e  $46 \text{ cm}^{-1}$ ) como sendo os principais responsáveis pela ETN do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  a baixas temperaturas. Além disso, por meio de medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho longínquo Gava *et al* observaram um modo óptico de baixa energia em  $40 \text{ cm}^{-1}$  [51].

## 1.4 Amorfização Induzida pela Pressão (AIP) e Recristalização Endotérmica

Alguns materiais quando submetidos a altas pressões, sofrem transição para uma fase sem ordem de longo alcance, ou seja, tornam-se amorfos. A amorfização induzida por altas pressões (AIP) não é um fenômeno raro e já foi observada em diferentes estruturas cristalinas. Em alguns casos, a amorfização é reversível e ocorre a recristalização quando a pressão é aliviada. Porém, em outros casos, a amorfização é irreversível [52].

Logo após a estrutura da fase  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  ser determinada, iniciaram-se estudos sobre a sua potencial flexibilidade estrutural, através de medidas do parâmetro de rede em função da pressão. Em 1997, Evans *et al* [53] mostraram que quando submetido a pressões entre 0,2 GPa e 0,6 GPa, à temperatura ambiente, o  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  sofre uma transição irreversível para uma fase ortorrômbica, denominada de fase  $\gamma$  - Tabela 2.1. Essa fase também exibe expansão térmica negativa, só que reduzida em uma ordem de magnitude e, quando aquecida acima de 393 K converte-se novamente na fase  $\alpha$ .

Perottoni e Jornada [5], ao submeterem o  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  a pressões superiores a 1,5 GPa, descobriram que ele sofre amorfização induzida por altas pressões (AIP). Essa fase amorfa,  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , é retida metaestavelmente após alívio da pressão e permanece amorfa mesmo

quando submetida a tratamentos térmicos até 895 K.

Os mecanismos propostos para a AIP do tungstato de zircônio ainda são motivo de controvérsias na literatura. De acordo com o primeiro modelo proposto, o mecanismo responsável pela formação da fase amorfa está relacionado à presença de modos de vibração de baixa energia neste composto. De fato, quando a frequência de um único modo vibracional tende a zero (modo macio), surge uma instabilidade que favorece uma estrutura cristalina de menor simetria. Por outro lado, quando um grande número de modos de vibração (ou, em outros termos, quando uma porção de um ramo do espectro de fônons) amaciam simultaneamente, muitas estruturas incomensuráveis competem entre si, dando origem a uma estrutura desordenada [54, 52]. No caso do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , um grande número de modos de baixa energia deve amaciar em altas pressões, conduzindo à formação de uma fase desordenada. Estes modos de baixa energia também são responsáveis pela ETN e, assim, têm-se uma origem comum entre a expansão térmica negativa e o colapso da estrutura cristalina em altas pressões. Com o aumento da pressão ocorre a formação de novas ligações W-O na fase amorfa, resultando na mudança no número de coordenação dos átomos de tungstênio e na consequente retenção metaestável da fase amorfa à pressão ambiente [5, 55]. A formação de novas ligações W-O provoca uma diminuição da flexibilidade da estrutura do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , de modo que a fase amorfa exhibe expansão térmica positiva [7].

Outro modelo foi proposto por Grzechnik *et al* [43] após a descoberta de uma fase cristalina hexagonal de alta pressão e alta temperatura. Segundo esse modelo, a AIP só ocorreria à temperatura ambiente devido à barreira cinética para nucleação e crescimento da nova fase. Porém, a variação de volume de aproximadamente 42% na transição da fase cúbica para a hexagonal, significativamente diferente da observada na amorfização, seria uma evidência, segundo Arora *et al* [8], de que a hipótese de Grzechnik *et al* [43] não é verdadeira.

Um terceiro modelo propõe que a AIP resulta de uma decomposição cineticamente impedida [8, 56]. Para que a decomposição ocorra em altas pressões, é necessário que o volume total das fases obtidas seja menor que o da fase original. Para o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , a decomposição em  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{WO}_3$  resulta em uma redução de volume de aproximadamente 27% [56], sendo muito semelhante à variação de volume na amorfização, que é de cerca de 25,7% [8]. De acordo com Ravindran *et al* [56], a amorfização do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  em alta pressão e moderada temperatura ( $p = 1,0$  GPa e  $T = 600$  K) e uma decomposição parcial em elevadas pressões e temperaturas ( $p = 0,6$  GPa e  $T = 800$  K) [57] dariam o suporte a esse modelo e, à temperatura ambiente, o início do processo de decomposição em nível atômico resulta na fase amorfa. Pereira *et al* [58] questionam a hipótese de decomposição cineticamente impedida, pois se a hipótese fosse verdadeira, o natural seria observar a decomposição e não a recristalização do tungstato de zircônio amorfo durante o aquecimento à pressão ambiente. Além disso, resultados de espectroscopia de ressonância magnética nuclear do

estado sólido do núcleo de oxigênio 17 de amostras de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, ZrO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub> mostraram que o espectro do tungstato de zircônio amorfo é distinto dos espectros obtidos para o ZrO<sub>2</sub> e para o WO<sub>3</sub> [59, 60].

Em relação à estrutura de curto alcance do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, cálculos de primeiros princípios e medidas de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) do O 1s indicam a inexistência de oxigênios terminais na fase amorfa, possivelmente devido à formação de novas ligações W-O [55]. Através do método de Monte Carlo Reverso em dados de espalhamento de nêutrons e raios X, Keen *et al* [61] observaram um aumento no número de coordenação dos átomos de W, sem mudança no número de coordenação do Zr, o que indica a formação de ligações W-O. Hampson *et al* [44] obtiveram espectros de ressonância magnética nuclear do estado sólido para o núcleo de oxigênio 17 da fase amorfa, que apontaram a inexistência de oxigênios terminais. Estes resultados dão suporte ao primeiro modelo proposto para a AIP [5].

Varga *et al* [62], contestaram os resultados de Keen *et al* [61] e mostraram que o número de coordenação do Zr aumenta de 6 para 7 na amorfização, tanto por meio de medidas XANES (do inglês *x-ray absorption near edge structure*) quanto de EXAFS (do inglês *extend x-ray absorption fine structure*). Arora *et al* [63], por meio de medidas de difração de raios X síncrotron não observaram evidências do aumento do número de coordenação com a pressão para o tungstato de zircônio. Em 2011, Keen *et al* [64] confirmaram que o seu modelo original continua válido mesmo para pressões superiores a 10 GPa, descartando qualquer mudança estrutural até essa pressão.

Em 1998, Perottoni e Jornada [5] já haviam mostrado que a fase amorfa recristaliza quando aquecida acima de 923 K. Ramos *et al* [9], através de medidas de difração de raios X síncrotron em altas temperaturas do tungstato de zircônio, inicialmente amorfo, mostraram que a recristalização se dá na fase  $\beta$  que, após resfriamento, converte-se para a fase  $\alpha$  (Figura 5).

Essa recristalização mostrou-se anômala, pois ela ocorre com absorção de calor (endotérmica) com um valor de aproximadamente +3 kJ/mol. Este comportamento é contrário ao que acontece com a imensa maioria das recristalizações já estudadas [65]. Dito de outra forma, a fase amorfa do tungstato de zircônio evolui para a fase cristalina com o aumento da entropia (Figura 5).

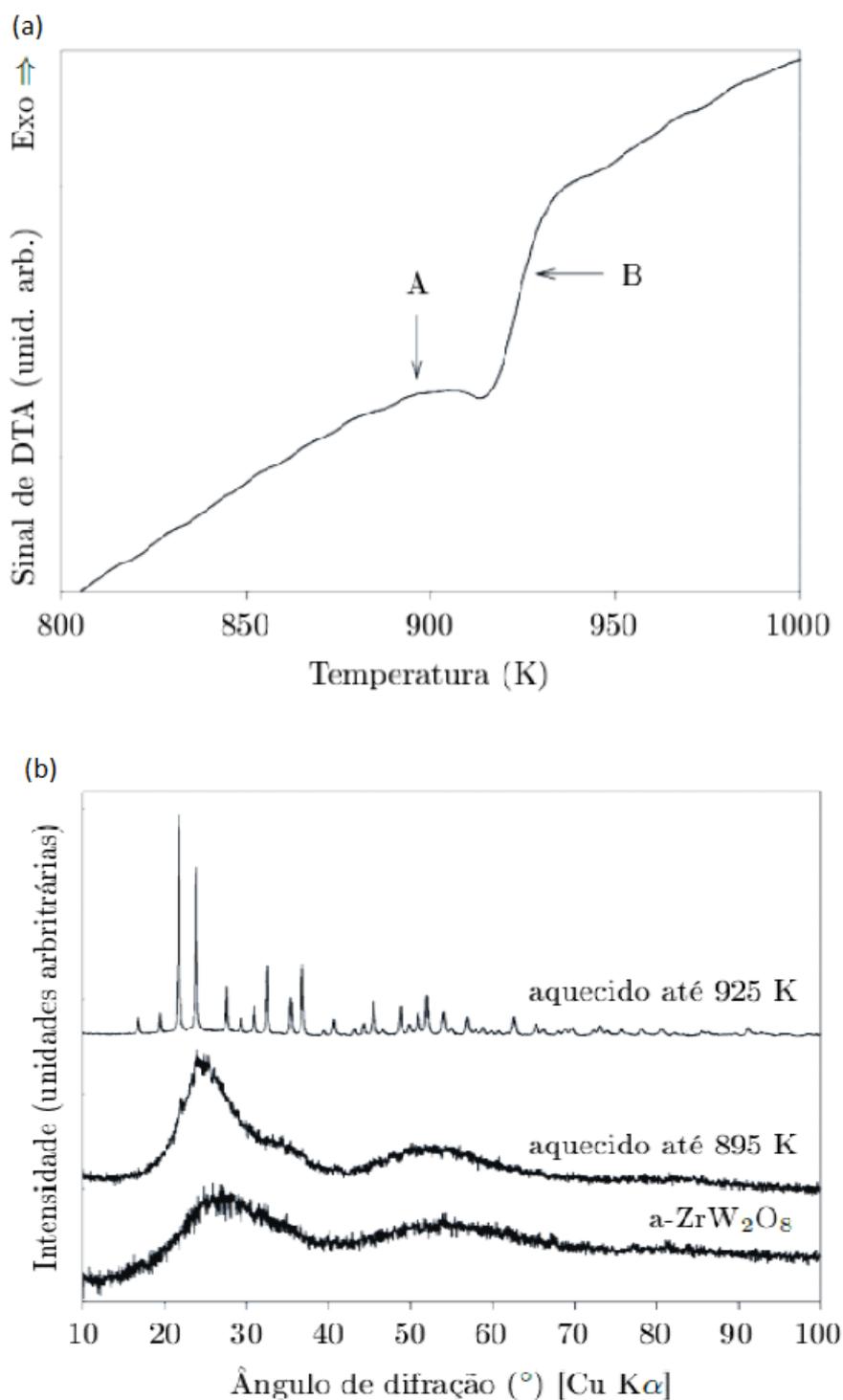


Figura 5 – (a) Resultado da análise térmica diferencial exibindo o pico endotérmico de recristalização da fase amorfa do tungstato de zircônio. (b) Difratoogramas obtidos à temperatura ambiente de uma amostra da fase amorfa do tungstato de zircônio e depois de aquecida até 895 K (ponto A na figura (a)) e até 925 K (ponto B na figura (a)). Adaptado das referências [7,9].

Este comportamento foi explicado assumindo, novamente, que o fenômeno de AIP no  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  tem a mesma origem do fenômeno de expansão térmica negativa: a existência de modos de unidades rígidas de baixa energia. Estes modos de baixa energia, presentes na fase cristalina, se encontram populados, mesmo em baixas temperaturas, contribuindo assim significativamente para o elevado calor específico deste composto em baixas temperaturas. Consequentemente, a entropia vibracional da fase cristalina é elevada. Assim, quando a fase amorfa produzida em altas pressões é aquecida acima de 900 K, a recristalização se dá com a redução da entropia configuracional, mas com um aumento da entropia vibracional, e a transição amorfo  $\rightarrow$  cristalino é endotérmica. Este resultado é inédito para materiais cerâmicos e as poucas evidências de comportamentos similares em outros materiais limitam-se a observações com hélio líquido, um polímero (poli(4-metil-penteno-1), P4M1) e algumas ligas metálicas [65].

A recristalização endotérmica foi contestada por Varga *et al* [66]. Eles realizaram medidas calorimétricas para determinar a entalpia de formação do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  em condições ambientes,  $\Delta h_{a \rightarrow \alpha}^{298} = -62,9$  kJ/mol. Porém, a técnica utilizada por Varga *et al* [66] não fornece nenhuma informação, exceto para os estados final e inicial, ou seja, para as amostras cúbica e amorfa do tungstato de zircônio em condições ambiente, e não são diretamente comparáveis aos resultados de análise térmica diferencial [65]. A evidência experimental de que, à temperatura ambiente, o  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  tem uma entalpia molar menor que a do  $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  não implica, necessariamente, que a recristalização propriamente dita (que ocorre a aproximadamente 900 K) deva ser exotérmica. De fato, a relaxação estrutural da fase amorfa [8, 7], descrita a seguir, que ocorre antes da recristalização, deve ser considerada para esclarecer a natureza anômala da recristalização do  $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ .

Assim, os fenômenos investigados nesta Tese terão seus mecanismos explorados através do primeiro modelo proposto para ETN, dado que os modos de unidades rígidas são um mecanismo elementar que, até então, tem sido bem sucedido em explicar as propriedades anômalas do tungstato de zircônio.

## 1.5 Relaxação Estrutural

Arora *et al* [8] descobriram que o  $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  sofre um interessante fenômeno de relaxação estrutural contínuo acima da temperatura ambiente. Catafesta *et al* [7] realizaram um estudo mais detalhado do fenômeno, que é evidenciado por um aumento irreversível das dimensões da amostra após o aquecimento a uma determinada temperatura (Figura 6), e sugeriram que o fenômeno de relaxação pode ser entendido como resultado da quebra das novas ligações W-O formadas na amorfização.

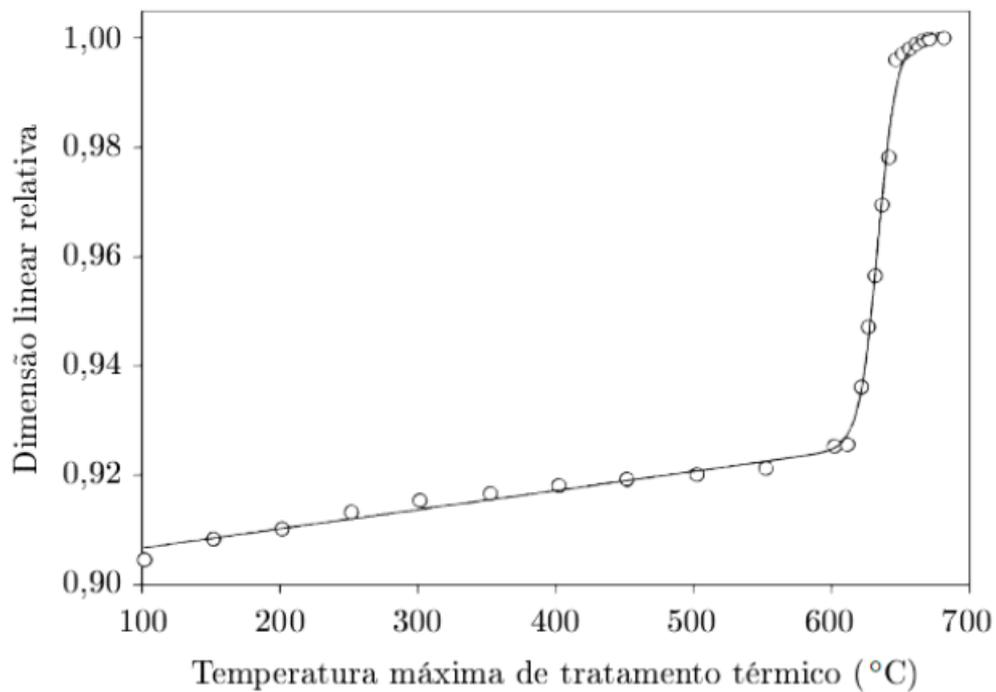


Figura 6 – Dimensão linear relativa, à temperatura ambiente, em função da temperatura máxima de tratamento térmico de uma amostra de tungstato de zircônio inicialmente amorfo. Adaptado da referência [7].

Experimentos de calorimetria diferencial exploratória modulada, MDSC, [9], demonstraram que a recristalização da fase amorfa do tungstato de zircônio é precedida por uma relaxação exotérmica ( $\Delta h_{rel} = -15,7$  kJ/mol), a qual foi pela primeira vez observada em medidas de calorimetria diferencial exploratória (DSC), e seguida de um *annealing* de defeitos na fase  $\beta$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> recém recristalizada (Figura 7).

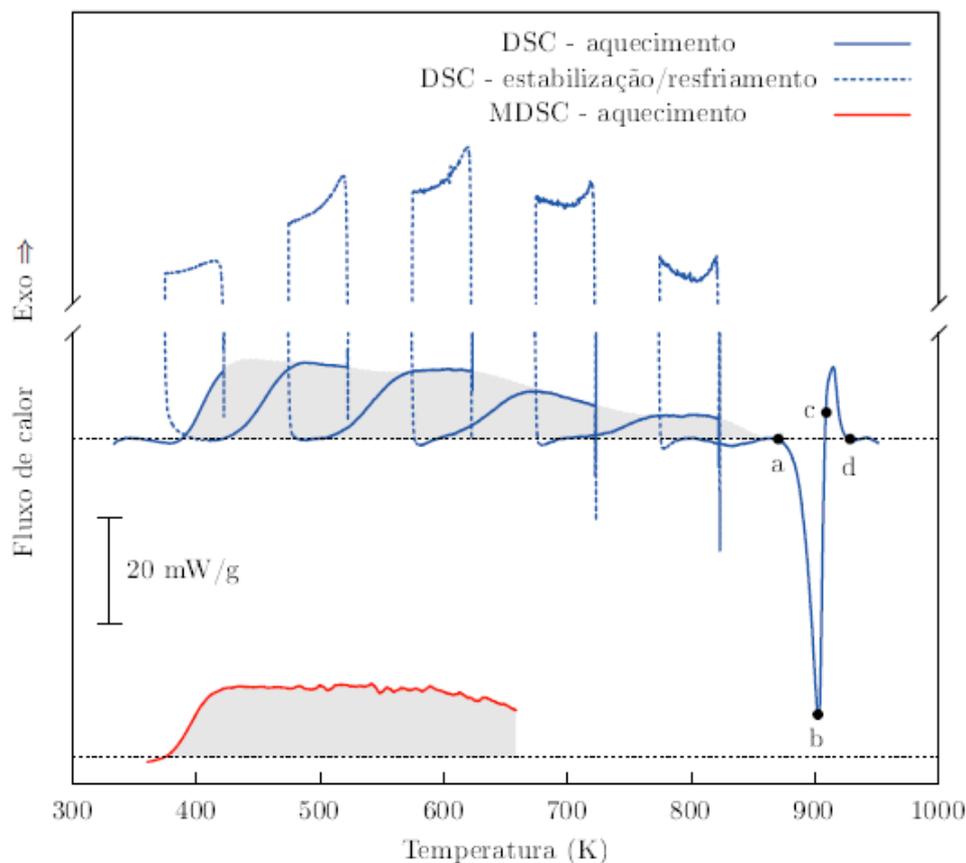


Figura 7 – Resultados de medidas de DSC convencional (curva superior) e MDSC (curva inferior) evidenciando a relaxação exotérmica do  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  e sua posterior recristalização em torno de 900 K. A área hachurada, em ambas as curvas, representa a entalpia de relaxação (total na curva superior e parcial, até 400 °C, na curva inferior). Adaptado da referência [9].

A análise cinética preliminar da relaxação demonstrou que este fenômeno não é adequadamente descrito por modelos com uma única energia de ativação, o que sugere que as ligações W-O formadas durante a amorfização com os átomos de oxigênio terminais são caracterizadas por um espectro contínuo de energia de ligação [67]. Até o trabalho de Ramos *et al* [9], acreditava-se que ao aumentar a temperatura, as ligações W-O mais fracas romperiam gradualmente e, finalmente, um efeito dominó daria início à recristalização em torno de 900 K. A diminuição do coeficiente de expansão térmica com o progresso da relaxação observado por Catafesta *et al* [7] também seria explicado pela quebra das ligações W-O, uma vez que com isso o material volta gradualmente a apresentar os modos de vibração presentes na fase cúbica, que são os responsáveis pela ETN.

Porém, resultados recentes obtidos por Lorenzi *et al* [10] para as constantes elásticas do  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  durante a relaxação, por meio da técnica de espectroscopia de ressonância de ultrassom (RUS), sugerem que não ocorre quebra de ligação durante a relaxação, mas sim um rearranjo dos átomos de oxigênio presentes nessa estrutura.

## 1.6 Cinética da relaxação

A estrutura de um material amorfo é metaestável [68]. Quando estes materiais são aquecidos ocorre uma mudança moderada em praticamente todas as suas propriedades físicas (relaxação estrutural) que, após um período mais longo de tempo, é seguida por uma mudança pronunciada (cristalização) [69].

Por relaxação estrutural, entende-se qualquer rearranjo de átomos individuais ou grupos de átomos ativado termicamente para posições de equilíbrio mais estáveis [70]. A relaxação estrutural é uma das mais importantes características físicas dos materiais amorfos, pois a cinética de relaxação está intimamente relacionada à estabilidade física e química do material [71].

Como a relaxação estrutural é um processo termicamente ativado, está associado a ela um determinado calor de reação e, conseqüentemente, a taxa de fluxo de calor é proporcional à velocidade do fenômeno de relaxação. Métodos de calorimetria exploratória diferencial são amplamente utilizados para resolver problemas cinéticos devido à simplicidade e rapidez na preparação da amostra e na variedade de condições experimentais (grande quantidade de informação é gerada em um curto intervalo de tempo) [72]. A partir das curvas de DSC é possível relacionar o fluxo de calor medido ao grau de conversão,  $\alpha$ , que é calculado através da razão entre o calor absorvido ou liberado até o instante  $t$  e a quantidade de calor total envolvida na reação [73]

$$\alpha(t) = \frac{Q_t}{Q_\infty} \quad (1.4)$$

Este cálculo está representado graficamente na Figura 8.

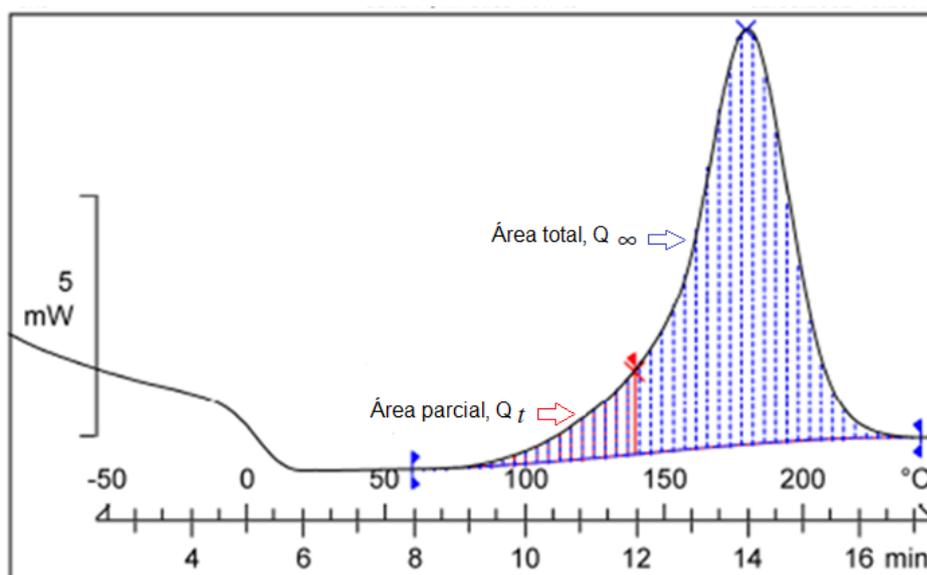


Figura 8 – O progresso da reação é calculado através da razão entre a área parcial e a área total da curva de DSC. Adaptado da referência [72].

Como o processo de relaxação possui uma distribuição de energia de ativação é conveniente modelar matematicamente o número de processos com determinada energia como uma distribuição de probabilidade. Primak [74] propõe um modelo para obtenção desta função que é particularmente interessante por não requerer uma distribuição de energia simétrica nem suave. Em uma reação, a taxa de decréscimo da densidade de processos disponíveis em um dado instante de tempo  $t$ ,  $dq/dt$ , é dependente da densidade total de processos disponíveis,  $q$ , na potência da ordem da reação,  $n$ , naquele mesmo instante  $t$

$$-\frac{dq}{dt} = kq^n \quad (1.5)$$

onde  $k$  é um parâmetro cinético função da temperatura normalmente definido pela equação de Arrhenius para energia de ativação. A densidade de processos disponíveis, contudo, não pode ser medida diretamente. Portanto, mede-se uma outra propriedade  $p$  que está relacionada a  $q$  através de uma constante de proporcionalidade  $f$ , ou seja,  $p = fq$ . Desta forma obtém-se

$$-\frac{dp}{dt} = Ae^{-\epsilon//K_B T} f \left( \frac{p}{f} \right)^n \quad (1.6)$$

onde  $\epsilon$  é a energia de ativação (em elétron-volt),  $T$  é a temperatura absoluta (em kelvin),  $K_B = 8,6173324(78) \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$  é a constante de Boltzmann [75] e  $A$  é uma constante com unidades de frequência associada à frequência de colisões entre as moléculas. Supondo que a relaxação estrutural do tungstato de zircônio amorfo envolve um rearranjo local dos átomos de oxigênios pode-se assumir o processo de primeira ordem e, portanto,  $n = 1$ . Hipóteses semelhantes foram empregadas por [??76, 77]. Assim,

$$-\frac{dp}{dt} = Ae^{-\epsilon//K_B T} p \quad (1.7)$$

Como o processo de relaxação ocorre em uma ampla faixa de temperatura, não é conveniente realizar análises isotérmicas do fluxo de calor envolvido no processo, mas sim uma análise dinâmica. Deste modo, a temperatura também é uma função do tempo e a velocidade da reação pode ser reescrita através de taxas relacionadas

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dp}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (1.8)$$

Considerando uma análise com taxa de aquecimento constante, pode-se relacionar o tempo à temperatura com  $t = \beta T$ , onde  $\beta$  é uma constante com unidades de  $s \cdot K^{-1}$ . Assim

$$-\frac{dp}{\beta dT} = Ae^{-\epsilon//K_B T} p \quad (1.9)$$

$$-\frac{dp}{p} = Ae^{-\epsilon//K_B T} \beta dT \quad (1.10)$$

$$-\int_{p_o}^p \frac{dp}{p} = \int_{T_o}^T A e^{-\epsilon//K_B T} \beta dT \quad (1.11)$$

$$\ln \frac{p}{p_o} = -A\beta \int_{T_o}^T e^{-\epsilon//K_B T} dT \quad (1.12)$$

A integral do lado direito da igualdade é um membro da família de funções chamadas de integrais exponenciais e não possui solução analítica em termos de funções elementares. Apesar disso, devido à frequente aparição destas entidades matemáticas em teoria da difusão, elas são bastante conhecidas e com valores tabelados [78]. Em especial, a função exponencial de segunda ordem

$$E_2(x) = \int_1^\infty \frac{e^{-xz}}{z^2} dz \quad (1.13)$$

pode ser utilizada para reescrever a equação 2.12 como

$$\ln \frac{p}{p_o} = -A\beta T E_2\left(\frac{\epsilon}{K_B T}\right) \quad (1.14)$$

$$p = p_o e^{-A\beta T E_2\left(\frac{\epsilon}{K_B T}\right)} \quad (1.15)$$

No caso em questão,  $p$  e  $p_o$  são funções de distribuição, sendo a primeira a distribuição de respostas do sistema para os processos cujas barreiras energéticas são atendidas e a segunda a distribuição da densidade de processos possíveis como função da energia. A propriedade medida  $P$  será, portanto, o somatório contínuo das respostas de todos os processos disponíveis para uma determinada temperatura  $T$ , ou seja,  $P = \int_0^\infty p(\epsilon) d\epsilon$ . A propriedade medida é, então

$$P = \int_0^\infty p_o e^{-A\beta T E_2\left(\frac{\epsilon}{K_b T}\right)} d\epsilon \quad (1.16)$$

Nesse caso, a propriedade medida é obtida das análises de DSC ( $\alpha$ ), que é o próprio progresso do processo de relaxação, ao passo que a função de distribuição  $p_o$  é uma distribuição de probabilidade da densidade de processos disponíveis em função da energia, que chamaremos de  $p_o(\epsilon)$ . O modelo cinético portanto, é

$$1 - \alpha = \int_0^\infty p_o(\epsilon) e^{-A\beta T E_2\left(\frac{\epsilon}{K_b T}\right)} d\epsilon \quad (1.17)$$

A função de interesse,  $p_o$ , por se tratar de uma função de probabilidade, é normalizada ( $\int_{-\infty}^\infty p_o(\epsilon) d\epsilon = 1$ ). Esta função é o espectro de energia de ativação (neste caso, do processo de relaxação estrutural do tungstato de zircônio amorfo). E

A função definida na equação 1.17 é uma equação integral, já que a função incógnita faz parte do integrando. Mais especificamente, esta pode ser classificada como uma equação integral de Fredholm do primeiro tipo, cuja forma geral é

$$g(s) = \int_a^b f(u)K(s, u)du \quad (1.18)$$

Neste tipo de equação, a função  $g(s)$  é a resposta do sistema à alguma perturbação e é conhecida. A função  $K(s, u)$ , denominada kernel, geralmente é conhecida e descreve o comportamento do sistema. O problema, então, resume-se em encontrar a função  $f(u)$  que deu origem à resposta  $g(s)$ . Tais equações aparecem naturalmente na modelagem de sistemas físicos descrevendo problemas inversos, ou seja, problemas cujas soluções são as condições iniciais do sistema que resultaram em um estado final observado. A solução de tais problemas não é trivial e geralmente é instável [79].

É comum em tratamentos teóricos de problemas matemáticos procurar garantir a existência de uma solução antes de tentar encontrá-la, já que os cálculos envolvidos são geralmente complexos. Além disso, é também comum garantir a singularidade da solução, para que se saiba que a solução encontrada é, de fato, a de interesse. Em um problema puramente teórico, a existência e singularidade da solução bastariam para um resultado robusto. Para a solução de problemas com complexidade muito elevada, normalmente, recorre-se a métodos numéricos para a aproximação de uma solução de um sistema linear, dado que a integral é um operador linear. Nestes sistemas é desejável observar que a solução depende de forma contínua e direta dos dados de entrada, sistemas estes chamados de estáveis. Em problemas de modelagem de sistemas físicos é comum possuir dados experimentais como dados de entrada e, de forma geral, o que se quer é garantir que pequenos desvios nestes dados (geralmente devido a erros experimentais inevitáveis) causem apenas pequenos desvios na solução. Essas três características (existência, singularidade e estabilidade) são necessárias para que soluções envolvendo dados empíricos forneçam resultados robustos. Um problema cuja solução possui estas características é denominado de problema bem-posto. Soluções de problemas inversos, entretanto, geralmente falham ao atenderem o critério de estabilidade e, por este motivo são conhecidos como problemas mal-postos [80].

Um exemplo de problema mal-posto é a equação inversa do fluxo de calor. No problema direto, conhecendo o perfil de temperatura inicial é possível estabelecer o perfil de temperatura para qualquer instante seguinte sabendo as propriedades do sistema. Para um mesmo sistema, dois perfis iniciais completamente diferentes de temperatura, em longos períodos de tempo, resultam em perfis de temperatura muito similares. No problema inverso, é conhecido o estado final do sistema e deseja-se descobrir a distribuição da temperatura que deu origem àquele estado. Como os estados finais, que possuem condições iniciais bem diferentes, são bastante similares, pequenas flutuações nos dados

do estado atual do sistema podem resultar em perfis térmicos completamente diferentes. Neste caso, as equações de Fourier para o calor são o kernel do problema. De fato, o kernel de equações integrais tem a propriedade de "suavizar" a função ao qual está sendo multiplicado, tornando-a não evidente na resposta do sistema.

Devido a instabilidade apresentada neste tipo de problema, é necessário regularizar os dados obtidos como resposta. Um dos métodos mais difundidos para a regularização da solução de problemas inversos é a regularização de Tikhonov, método utilizado neste trabalho e será descrito na seção 2.5.

## 1.7 Materiais compósitos e aplicações

Há várias aplicações tecnológicas para materiais com expansão térmica negativa, principalmente no que diz respeito à produção de materiais compósitos. O tungstato de zircônio é um material que tem atraído a atenção para uso em materiais compósitos devido à natureza isotrópica da contração térmica e da sua magnitude. Expansão térmica anisotrópica é indesejável em materiais compósitos porque causam tensões que podem conduzir a trincas na peça. Em outras palavras, a mistura de um material com ETN e um material com expansão térmica positiva permitiria controlar a expansão térmica. Por exemplo, seria possível evitar problemas devido à expansão térmica positiva, como no caso de sensores. Em sistemas óticos de alta precisão, tais como dispositivos optoeletrônicos e sensores FBG (do inglês, *Fiber Bragg grating*), a expansão térmica negativa pode ser utilizada para compensar aumentos no índice de refração com a temperatura [81]. Outras aplicações seriam em cabeçotes de gravação de discos rígidos de computadores com a finalidade de reduzir a protusão térmica [82] e como um dos constituintes do cilindro interno do atuador da pinça de freio em automóveis [83].

A maioria dos materiais produzidos com  $ZrW_2O_8$  utilizaram amostras na forma de pó, ou sintetizados através de métodos de estado sólido em alta temperatura [84], ou através de técnicas hidrotérmicas [85]. Algumas investigações já foram realizadas na tentativa de produzir  $ZrW_2O_8$  em escala industrial (por sinterização, para produzir materiais densos [86], e na produção de materiais compósitos, tais como compósitos de matriz metálica [87]).

A fase  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  foi combinada, com êxito, com cimento para a produção de concreto. Os resultados sugerem que a adição de 60% de tungstato de zircônio resultaria em um material com expansão térmica nula [88]. Este resultado pode ser de grande interesse, porém o custo para produção em escala industrial é elevado.

A indústria microeletrônica é a área mais promissora para aplicações do  $ZrW_2O_8$ . Por exemplo, dissipadores de calor em placas de circuitos impressos podem ser construídos de tal forma que o coeficiente de expansão térmica destes materiais correspondam ao da

sílica ou alumina. O cobre é a matriz desejável para tais aplicações, pois possui elevada condutividade térmica, é relativamente fácil de processar na temperatura em que o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  é metaestável e já é amplamente utilizado para aplicações na área de microeletrônica [87]. As primeiras tentativas de produzir um material compósito de  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  e Cu foram por meio de prensagem isostática a quente, porém o método não obteve êxito devido a reações entre os componentes [87]. Holier e Dunard [89] contornaram este problema através da investigação sistemática das condições em que estas reações ocorrem, o que permitiu identificar as melhores condições tempo/temperatura para densificar o compósito de Cu/ $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Porém, a dilatação térmica do compósito foi maior do que a esperada, o que foi atribuído a formação da fase  $\gamma$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  durante o processamento e os ciclos térmicos.

Compósitos de  $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$  podem ser preparados simplesmente misturando  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  ou por um método desenvolvido por De Buysser *et al* [90, 91] que utiliza uma mistura não estequiométrica de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{WO}_3$ . As amostras foram obtidas com várias composições, e o coeficiente de expansão térmica diminui à medida que a quantidade de  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  aumenta. Compósitos poliméricos poliamida/ $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  mostraram uma expansão térmica inferior a do polímero puro. Filmes finos de poliamida tem sido utilizados em aplicações na área da microeletrônica e, por isso, controlar sua expansão térmica é muito importante.

Neste capítulo foram apresentados, dentre muitos fenômenos interessantes exibidos pelo tungstato de zircônio, as evidências da formação de novas ligações W-O durante a amorfização e o fenômeno de relaxação estrutural que precede a recristalização endotérmica da fase amorfa. Entretanto, a análise cinética preliminar, baseada em uma única energia de ativação, não se mostrou adequada para descrever o fenômeno de relaxação [9]. Assim, este trabalho tem por objetivo primordial, utilizando essencialmente as técnicas de calorimetria exploratória diferencial modulada e ressonância magnética nuclear do  $^{17}\text{O}$ , determinar o espectro de energia de ativação da relaxação estrutural da fase amorfa e avançar na compreensão do mecanismo responsável pelo fenômeno.

No próximo capítulo serão abordados os materiais e a metodologia empregados neste trabalho.

## 2 Metodologia

### 2.1 Obtenção das amostras

A amostra de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> utilizada neste trabalho foi fornecida por Wah Chang Co. (Albany, OR), sob a forma de pó. As amostras de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foram processadas em altas pressões com o auxílio de uma prensa hidráulica de 400 tonf e câmaras toroidais disponíveis no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Com este sistema, foi possível submeter o  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a uma pressão de 7,7 GPa por duas horas à temperatura ambiente. Na Figura 9 pode-se visualizar a amostra após o processamento em altas pressões e temperatura ambiente, bem como a prensa utilizada neste trabalho. A pressão a que a amostra foi submetida não pode

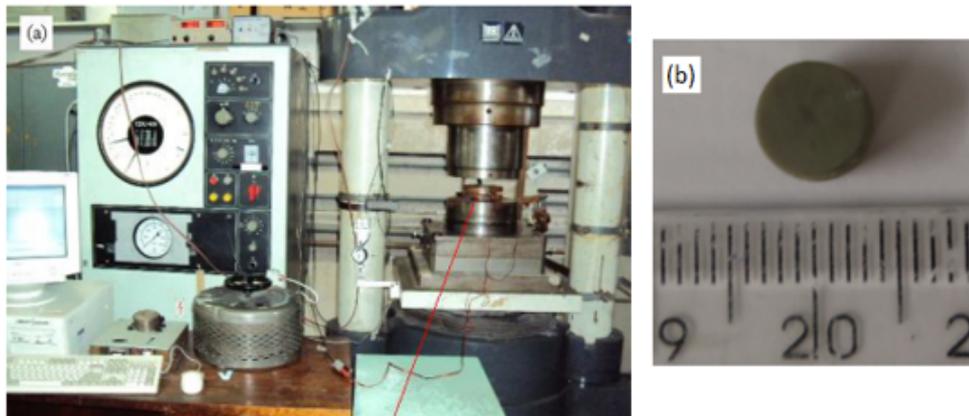


Figura 9 – Em (a), prensa de 400 tonf do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e em (b), tungstato de zircônio após processado a 7,7 GPa e temperatura ambiente por duas horas.

ser obtida a partir da razão entre força e área. Assim, para determinar com precisão a pressão a que o material foi submetido foram realizadas calibrações com materiais que apresentam variação na resistividade elétrica quando sofrem transições de fases causadas pelo aumento da pressão. Como calibrantes de pressão, foram utilizados dois metais de referência, o bismuto (Bi) e o itérbio (Yb), que apresentam transições de fases sólido/sólido em 2,5 GPa e 7,7 GPa (Bi) e 4,0 GPa (Yb) [92].

Durante a calibração da pressão, um circuito em série é montado com finas e estreitas lâminas de calibrantes e cobre sobre papel cartolina (que atua como isolador elétrico). Assim, conforme a força gerada pela prensa aumenta, uma corrente elétrica constante passa

pelos calibrantes e a diferença de potencial induzida (que varia proporcionalmente com a resistência elétrica) é medida. Durante o processamento, os calibrantes estão posicionados de forma a garantir que a corrente elétrica aplicada circule apenas por eles [93]. Na Figura 10 pode ser observado um esquema dessa montagem.

Os sinais referentes à diferença de potencial elétrico e a força aplicada na prensa são enviados a um computador que registra estas informações na forma de um gráfico - Figura 11 (a). Dessa forma, é possível estabelecer uma relação entre a força aplicada pela prensa e a pressão sobre a amostra - Figura 11 (b).



Figura 10 – Em (a), esquema da montagem para calibração da pressão e em (b), esquema ampliado do circuito elétrico. Adaptado da referência [86]

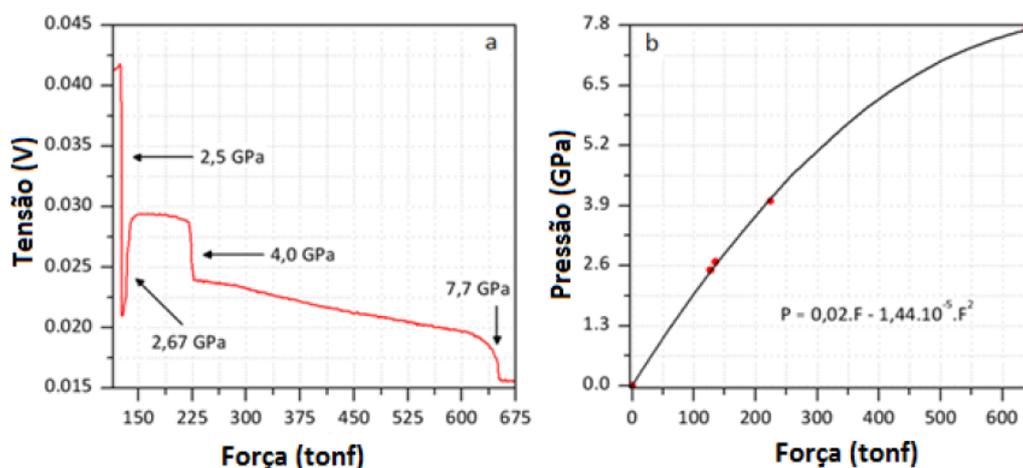


Figura 11 – (a) Diferença de potencial elétrico no material calibrante em função da força aplicada na prensa. (b) Pressão sobre a amostra em função da força aplicada pela prensa.

Após a amorfização, as amostras foram cominuídas em um almofariz de ágata e a natureza amorfa das amostras foi confirmada por difração de raios X, conforme descrito na seção seguinte.

## 2.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada na determinação da estrutura cristalina - ou verificação da natureza amorfa - das amostras utilizadas neste trabalho. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMAT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) e o equipamento utilizado foi um difratômetro Shimadzu XRD 6000. As análises foram realizadas com fendas de divergência (DS) e espalhamento (SS) de  $1^\circ$  e fenda de recepção (RS) de 0,30 mm, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite no feixe secundário. A tensão entre o filamento de tungstênio e o alvo de cobre foi configurada para 40 kV, enquanto a corrente do feixe foi mantida em 30 mA. A varredura angular foi conduzida com um passo de  $0,05^\circ$  e tempo de aquisição de 4 s para cada ponto. As amostras, em pó, foram dispostas em um porta-amostra de silício monocristalino orientado na direção [511], cuja radiação espalhada apresenta intensidade baixa e essencialmente constante após  $2\theta \approx 15^\circ$ . Para as amostras cristalinas a confirmação da(s) fase(s) foi feita por Refinamento Rietveld dos padrões de difração com o auxílio do *software FullProf* [94].

## 2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada

A técnica de calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) foi utilizada neste trabalho para a determinação das curvas de relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio. A técnica de DSC mede o fluxo de calor transferido para a amostra em função da temperatura que, usualmente, varia linearmente com o tempo,

$$T = T_i + \beta t \quad (2.1)$$

onde  $T_i$  é a temperatura inicial,  $\beta$  é a taxa de aquecimento ou resfriamento e  $t$  é o tempo. Da primeira lei da Termodinâmica sabe-se que o fluxo de calor transferido para a amostra é igual a taxa de variação da entalpia com o tempo, à pressão constante,  $\frac{dH}{dt}$  [72]. Esta condição foi satisfeita em todos os experimentos realizados neste trabalho, pois foram utilizados cadinhos não selados.

A técnica de MDSC é uma variação da técnica de DSC, que permite separar o fluxo total de calor em suas componentes reversível e não-reversível. Para que isso seja possível, sobrepõe-se à variação linear de temperatura um sinal modulado, geralmente senoidal (Figura 12),

$$T = T_i + \beta t + \tau \text{sen}(\omega t) \quad (2.2)$$

onde  $T_i$  é a temperatura inicial,  $\beta$  é a taxa de aquecimento/resfriamento média,  $\tau$  é a amplitude da temperatura modulada e  $\omega$  é a frequência angular da modulação [95]. Dessa

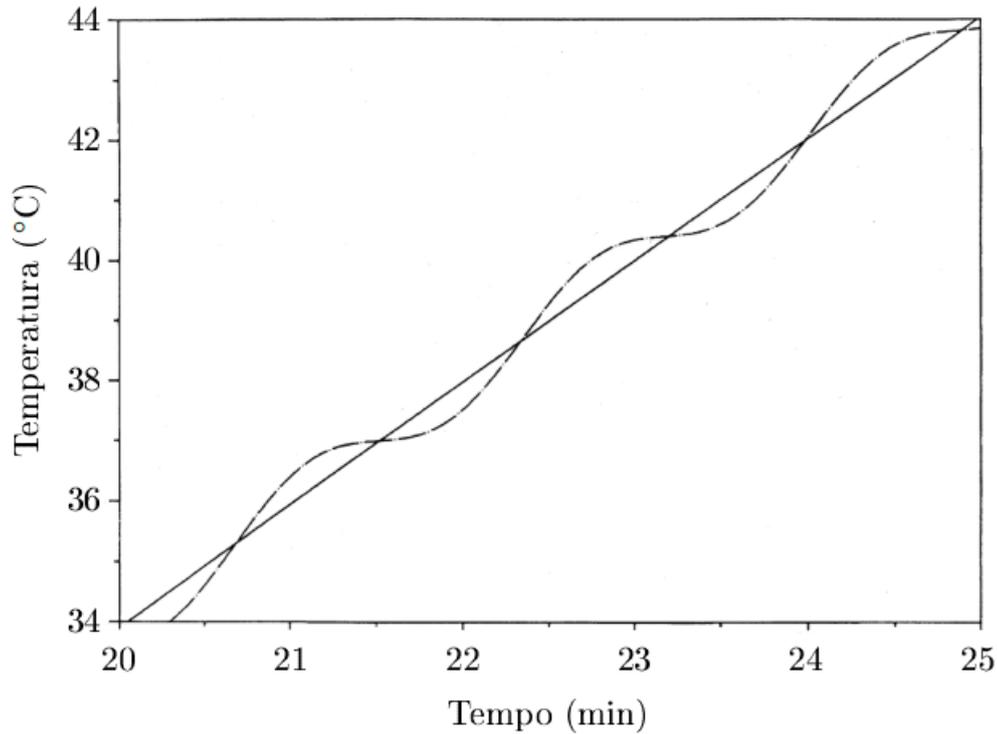


Figura 12 – Temperatura em função do tempo para uma medida de DSC convencional (linha sólida) e para uma medida de MDSC (linha tracejada). Adaptado da referência [88].

equação segue que

$$\frac{dT}{dt} = \beta + \tau\omega\cos(\omega t) \quad (2.3)$$

O fluxo de calor total transferido para a amostra é igual a soma do fluxo que se deve à sua capacidade calorífica (fluxo reversível) e o fluxo relativo a eventos dependentes do tempo:

$$\bar{Q}(T, t) = \underbrace{C_p\beta}_{\text{Fluxo reversível}} + \underbrace{\dot{Q}_{ext}(T_u, t)}_{\text{Fluxo não-reversível}} \quad (2.4)$$

em que as nomenclaturas reversível e não-reversível servem para distinguir a parcela do fluxo de calor total que depende da capacidade calorífica da amostra e o fluxo relacionado a processos cinéticos [72].

As calibrações da entalpia e da temperatura do equipamento foram realizadas utilizando materiais de referência, indicados pelo fabricante do equipamento, para os quais as temperaturas e entalpias de transformação são conhecidas. A tabela 2 apresenta os materiais empregados na calibração com os respectivos valores de temperatura e entalpia de transição de referência. Os valores de referência foram extraídos do *software* do fabricante do equipamento (NETZSCH).

Tabela 2 – Materiais Utilizados na calibração da entalpia e da temperatura do calorímetro exploratório diferencial.

Substância	Temperatura de referência (°C)	Entalpia de referência (J/g)
Adamantano (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )	-64,5	-22,0
Nitrato de potássio (KNO <sub>3</sub> )	128,7	-50,0
Índio (In)	156,6	-28,6
Sulfato de prata (Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	426,4	-51,9
Cloreto de céσιο (CsCl)	476,0	-17,2
Sulfato de lítio (Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	578,3	-228,0
Cromato de potássio (K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> )	668,0	-37,0

Sais inorgânicos foram empregados como padrões de calibração, porque o material dos cadinhos (platina) reage com metais puros em altas temperaturas.

Neste trabalho, todas as análises foram realizadas com o calorímetro exploratório diferencial modulado 204 F1 *Phoenix*, da Netzsch, instalado no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul, localizado no município de Bom Princípio – RS. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio ultrapuro (99,9992%) fornecido pela empresa Air Products, com fluxo de 20 mL/min e cadinhos de platina não selados. A taxa de aquecimento utilizada foi de 3 K/min e a amplitude e período de modulação foram de 1 K e 120 s, respectivamente. Todas as amostras foram utilizadas na forma de pó.

## 2.4 Análise Cinética

Para obter o espectro de energia de ativação da relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio, três amostras foram submetidas à análise de MDSC. Esse procedimento foi realizado para obtenção da curva de relaxação, detectável no sinal não-reversível do fluxo de calor. Cada amostra foi separada em três partes (a, b, c) e, para cada parte, foram realizadas três varreduras, cada uma desde a temperatura ambiente até aproximadamente 600 °C (limiar da recristalização). A curva de relaxação de cada amostra foi obtida após a subtração do sinal médio da segunda e terceira varredura, em que não há relaxação, do sinal da primeira varredura, em que a amostra relaxa.

Para obtenção dos parâmetros cinéticos o modelo utilizado foi o de Primak [74] descrito na seção 2.6. Desta forma, a partir das curvas de relaxação obtidas por MDSC

foi calculado o grau da reação,  $\alpha$ , que é uma medida do progresso da relaxação da fase amorfa do tungstato de zircônio em função da temperatura. Este valor foi calculado para cada uma das curvas de relaxação a partir da razão entre a área parcial e a área total do polinômio de grau 14 ajustado às curvas.

A resposta do sistema  $(1 - \alpha)$  está representada na equação 1.17 por  $P$ . Como já mencionado, esta equação descreve um problema inverso, cuja solução precisa ser regularizada. Para tanto, foi utilizado o método de regularização de Tikhonov, que é aplicável a equações lineares do tipo  $A\mathbf{x} = \mathbf{b}$ . Entretanto, antes de aplicar a regularização de Tikhonov, a equação 1.17 precisa ser transferida do seu domínio contínuo a um domínio discreto. Esse procedimento é feito através da discretização de Galerkin e consiste em discretizar a função resposta em um vetor  $\mathbf{b}$  e a função kernel em uma matriz  $A$  [96]. Assim, a função incógnita é descrita pelo vetor incógnita  $\mathbf{x}$  [74]. A matriz  $A$  é dada por

$$a_{ij} = \int_a^b \int_c^d \varphi(\epsilon, \tau) \theta_i(\tau) \psi_j(\epsilon) d\epsilon d\tau \quad (2.5)$$

e o vetor  $\mathbf{b}$  por

$$b_i = \int_c^d \theta_i(\tau) P(\tau) d\tau \quad (2.6)$$

com  $c \leq \tau \leq d$  e  $a \leq \epsilon \leq b$ .

As funções base são definidas como

$$\theta_i(\tau) = \begin{cases} h_\tau^{-1/2}, & \text{se } \tau \in [\tau_{i-1}, \tau_i] \\ 0, & \text{se } \tau \notin [\tau_{i-1}, \tau_i] \end{cases} \quad (2.7)$$

$$\psi_j(\epsilon) = \begin{cases} h_\epsilon^{-1/2}, & \text{se } \epsilon \in [\epsilon_{j-1}, \epsilon_j] \\ 0, & \text{se } \epsilon \notin [\epsilon_{j-1}, \epsilon_j] \end{cases} \quad (2.8)$$

onde  $h_\tau = \frac{(d-c)}{n}$ ,  $h_\epsilon = \frac{(b-a)}{n}$ ,  $\tau_i = ih_\tau$ ,  $\epsilon_i = ih_\epsilon$  e  $i = 0, \dots, n$  e  $n$  é o número de divisões da função e deve ser par.

Finalmente, com a versão discreta do problema, pode-se resolvê-lo através da regularização de Tikhonov.

## 2.5 Regularização de Tikhonov

A regularização numérica consiste na determinação da solução aproximada mais estável compatível com os dados observados, para um determinado nível de ruído. A regularização de Tikhonov é um método de regularização direto, que aplica uma penalização aos dados de alta instabilidade. Esta é a técnica de regularização mais difundida e possui aplicações práticas em diversas áreas que envolvem a resolução de problemas inversos

(estudos geofísicos, imagens em exames de tomografia computadorizada, perícia criminal) [97].

A ideia central consiste em filtrar os valores instáveis de forma a controlá-los através de um parâmetro regularizador,  $\lambda$ , ou seja, esse parâmetro dita o quão suave será a solução obtida. Contudo, para uma solução estável deve-se sacrificar a sua proximidade com a solução real (em outras palavras, a regularização é um compromisso entre a precisão e a suavidade) [98]. Assim, a forma da solução regularizada é

$$\mathbf{x}_\lambda = \arg \min_{\mathbf{x}} \left\{ \|\mathbf{A}\mathbf{x}_\lambda - \mathbf{b}\| + \lambda^2 \|\mathbf{x}\| \right\} \quad (2.9)$$

O sucesso da regularização está em escolher um parâmetro de regularização adequado. O objetivo é encontrar um equilíbrio entre o erro e a suavidade da solução. Caso a solução seja demasiadamente regularizada, o seu vetor terá valores mais uniformes e sua norma será pequena, contudo, o resíduo associado a esta solução será grande e, portanto, a solução obtida pode não expressar de forma adequada os resultados. Por outro lado, se optarmos por uma solução pouco regularizada conseguimos manter a norma do resíduo pequena, mas a norma da solução será grande devido ao grande ruído.

Como o parâmetro  $\lambda$  deve expressar o balanço adequado entre as normas do resíduo e da solução, é comum escolhê-lo em um gráfico em escala logarítmica da norma da solução  $\|\mathbf{x}_\lambda\|$  versus a norma do resíduo  $\|\mathbf{A}\mathbf{x}_\lambda - \mathbf{b}\|$ . Esta curva é parametrizada pelo parâmetro de regularização e é denominada de curva-L. Um exemplo da curva-L utilizada neste trabalho é apresentado na Figura 13.

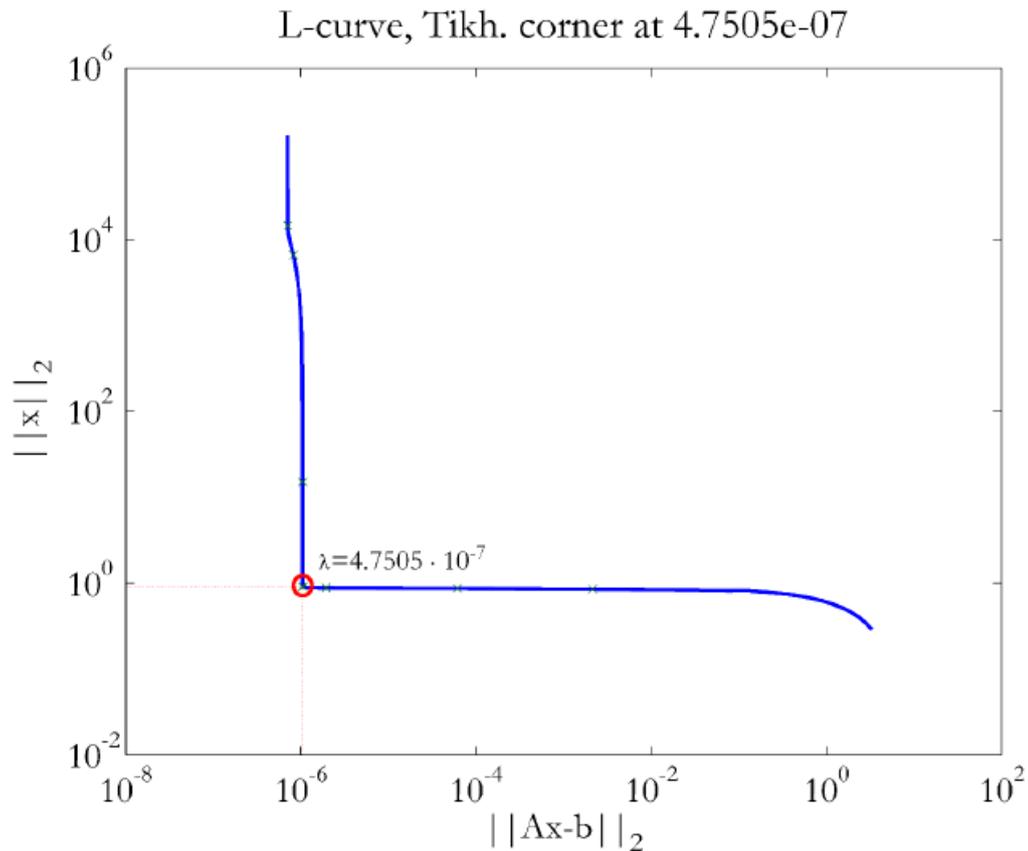


Figura 13 – Exemplo de curva L utilizada para a determinação do parâmetro de regularização ( $\lambda$ ).

O parâmetro escolhido é o valor de  $\lambda$  que parametriza o ponto correspondente ao canto (ou próximo ao canto) desta curva. Ao observarmos a curva entendemos o motivo desta escolha. O canto da curva-L representa a menor norma do resíduo cuja solução não saiu do controle.

Neste trabalho, os algoritmos de discretização de Garlekin e a regularização de dados de Tikhonov foram obtidos do pacote "*Regularization Tools*"[96] e implementados em *Octave* [99]. A discretização das funções resultou em um vetor com 64 elementos e uma matriz de (64x64).

## 2.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido

A técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) está fundamentada na absorção seletiva de ondas de rádio em determinadas frequências por amostras expostas a um campo magnético. Após a absorção, a amostra excitada retorna ao estado fundamental emitindo energia radiante na região das radiofrequências. A determinação

precisa dos valores destas radiofrequências específicas emitidas e da velocidade com que a amostra retorna ao estado inicial (relaxação) constituem a essência da informação pormenorizada que é possível obter tanto sobre a estrutura molecular como sobre a dinâmica interna e global da amostra [100].

O princípio físico envolvido em RMN é o spin nuclear. Todo núcleo atômico exibe um comportamento característico de momento angular e momento magnético ( $\mu$ ). O momento magnético pode ser descrito em termos do número quântico de spin,  $I$ , cujos valores podem ir desde zero até  $\frac{9}{2}$ . Núcleos que possuem número total de spin igual a zero têm momento angular associado nulo e, portanto, são RMN inativos. Já núcleos com spin  $\neq 0$  são detectáveis por RMN [101].

Os spins nucleares, na ausência de um campo magnético externo, estão orientados aleatoriamente. Porém, quando submetidos a um campo magnético externo  $B_0$ , de alta intensidade e homogêneo, os spins nucleares tendem a orientar-se a favor do campo aplicado. Para alterar essa orientação é necessário fornecer uma pequena quantidade de energia. Como o momento magnético é diferente para cada espécie nuclear, a energia necessária para alterar a orientação varia de núcleo para núcleo e é isso que permite utilizar individualmente os núcleos como sondas magnéticas [100].

Por exemplo, o núcleo  $^1\text{H}$ ,  $I = \frac{1}{2}$ , quando exposto a um campo magnético externo pode assumir apenas duas orientações que representam dois diferentes estados de energia. A diferença de energia entre estes estados corresponde a  $\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0$  onde  $\gamma$  é uma constante de proporcionalidade e  $h$  é a constante de Planck. A transição de um estado de energia para outro pode ser alcançada através da absorção ou emissão de radiação eletromagnética de frequência  $\nu_0$ ,

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.10)$$

$\nu_0$  é chamada de frequência de Larmor e é proporcional à intensidade do campo magnético aplicado,  $B_0$ . Para um conjunto de núcleos presentes em uma amostra haverá uma pequena diferença entre as populações em cada estado de energia e esta diferença gera uma magnetização nuclear resultante  $\vec{M}$  na direção de  $B_0$  associada ao ligeiro excesso de núcleos no estado de maior energia. Essa magnetização é o resultado da precessão dos spins nucleares em torno do campo que anula as componentes transversais, restando apenas a componente longitudinal a  $B_0$  (Figura 14 (a)) [101]. Em um experimento de RMN a amostra a ser analisada é submetida a um campo  $B_0$  e é colocada no interior de uma bobina de radiofrequência. Esta bobina gera pulsos de RF com um campo magnético  $B_1$  perpendicular à magnetização  $\vec{M}$ . Os pulsos de RF exercem um torque sobre  $\vec{M}$ , deslocando seu eixo de rotação na direção do plano XY e fazendo  $\vec{M}$  girar em torno de  $B_1$  com frequência igual à frequência de Larmor (Figura 14 (b), (c), (d)) [101]. Essa nova componente gerada no plano XY pode ser observada com um detector posicionado no mesmo plano de precessão. Quando o pulso de RF é suprimido o sistema tende a retornar

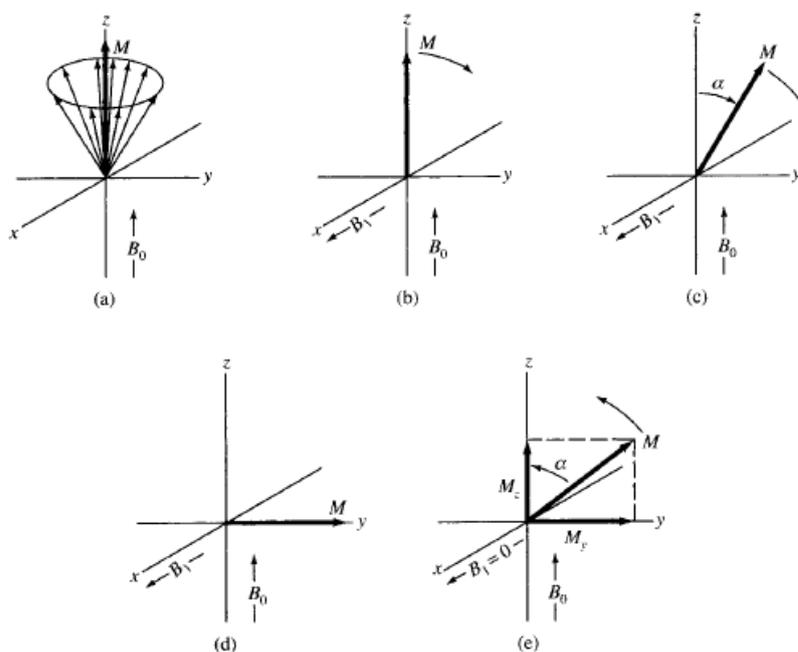


Figura 14 – Comportamento dos momentos magnéticos de núcleos em um experimento de RMN de pulso: (a) vetores magnéticos dos núcleos antes do pulso; (b), (c), (d) rotação do vetor magnetização durante a duração do pulso; (e) relaxação após o término do pulso. Adaptado da referência [101]

ao estado inicial (Figura 14 (e)). Este retorno é conhecido como processo de relaxação, ele é exponencial e origina o sinal FID (*Free Induction Decay*). Os sinais FID são detectados como uma função do tempo e, após a transformada de Fourier, são convertidos para o domínio das frequências [101].

O que torna o fenômeno de RMN relevante para o estudo de materiais é o fato de que núcleos da mesma espécie, com vizinhanças químicas diferentes absorvem em RF diferentes. Isto deve-se a um fenômeno denominado blindagem e pode ser compreendido considerando a contribuição dos elétrons que circundam o núcleo em estudo. Esses elétrons geram pequenos campos magnéticos secundários que podem se opor (efeito de blindagem) ou não (desblindagem) ao campo externo. Como consequência, o núcleo em estudo está exposto a um campo efetivo e o grau de blindagem depende da densidade eletrônica próxima a ele, ou seja, do ambiente químico em que ele se encontra. Isto justifica as diferentes frequências de absorção e a diferença entre a frequência de absorção com relação a um determinado núcleo de referência (padrão) é denominada deslocamento químico. Núcleos quimicamente equivalentes apresentam o mesmo deslocamento químico e, por isso, podem ser utilizados na identificação de grupos funcionais e na determinação dos arranjos estruturais [102].

Para se obter informações sobre a estrutura local de um material sólido, a ressonância magnética nuclear constitui uma técnica adequada, pois apesar da técnica de difração

de raios X ser de inestimável importância para determinação da estrutura do material, informações localizadas não podem ser facilmente obtidas por DRX [44]. Assim, através da técnica de RMN do  $^{17}\text{O}$  buscou-se uma compreensão mais detalhada do mecanismo responsável pela relaxação da fase amorfa do tungstato de zircônio mediante o acompanhamento da evolução dos oxigênios terminais O3 e O4 à medida em que a amostra sólida foi aquecida. Porém, RMN do estado sólido é significativamente mais complexa do que para amostras em solução [103].

A diferença mais significativa entre RMN de soluções e de sólidos reside no fato de que em sólidos há uma complicação devido ao número de interações anisotrópicas (interações que dependem da orientação dos eixos cristalográficos em relação ao campo externo) não observadas em RMN de soluções. O deslocamento químico anisotrópico geralmente alarga as linhas de RMN de amostras sólidas na ausência de técnicas específicas tal como Rotação em torno do Ângulo Mágico (MAS) [100].

Na presença de um campo magnético, a dependência orientacional das interações anisotrópicas é proporcional a  $(3\cos^2\theta - 1)$  onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo principal da interação e o campo magnético aplicado,  $B_0$  (Figura 15)[100]. Se um monocristal suficientemente grande é usado, então a dependência orientacional destas interações podem ser estudadas diretamente usando uma sonda que permita a rotação do cristal. Entretanto, esta técnica é raramente utilizada já que, normalmente, não é possível obter monocristais suficientemente grandes [104]. As interações anisotrópicas são mais comumente encontradas ao investigar amostras na forma de pó, como foi o caso de todas as amostras utilizadas neste trabalho.

Uma amostra sólida é composta de muitos cristalitos e cada um deles está orientado aleatoriamente, de tal modo que a amostra em pó contém spins em todas as orientações possíveis. A frequência e intensidade de um pico de RMN é dependente da extensão dos efeitos anisotrópicos, e então, uma distribuição de picos é vista para uma amostra na forma de pó. O alargamento destes picos pode ser tão grande que fica impossível observar o espectro sob condições experimentais iguais às utilizadas para RMN de líquidos. Enquanto estes efeitos anisotrópicos podem apresentar um inconveniente para a espectroscopia, eles também podem ser interpretados para fornecer informações adicionais sobre a estrutura e dinâmica de um material em estado sólido - desta forma RMN de estado sólido pode ser usado para fornecer informações sobre a química de um material [60].

Outra complicação deve-se ao fato de que o núcleo  $^{17}\text{O}$  possui  $I = \frac{5}{2}$ . Núcleos com  $I > 1/2$  são considerados mais complexos do que aqueles com spin nuclear  $1/2$  por duas razões. Primeiro, um spin nuclear pode adotar  $2I + 1$  estados magnéticos e então, estes núcleos exibem transições múltiplas. No caso de spins semi-inteiros uma transição central entre  $m_l = +1/2$  e  $m_l = -1/2$  é observada, como no caso do spin  $1/2$ , e as transições adicionais são referidas como transições satélites. Segundo, núcleos com  $I > 1/2$  possuem

um quadrupolo elétrico, isto é, apresentam uma distribuição de carga não esférica. A interação elétrica entre o quadrupolo e o ambiente eletrônico encurta ao tempo de vida dos estados magnéticos de spin nuclear e, como consequência ocorre o alargamento dos picos nos espectros de RMN [100].

Neste trabalho foi utilizado o núcleo  $^{17}\text{O}$  que constitui apenas 0,037% do oxigênio natural. Em solução, o espectro com esta abundância natural pode ser observado sem dificuldade, possibilitando o uso de água como referência para o deslocamento químico. Entretanto, no estado sólido, a sensibilidade é reduzida pelo considerável aumento na largura das linhas (devido às interações anisotrópicas e as interações quadrupolares) e, por isso, o enriquecimento isotópico é necessário [59]. O enriquecimento isotópico da amostra sólida de tungstato de zircônio foi uma das principais dificuldades encontradas na realização deste trabalho.

Para contornar os efeitos que alargam os sinais, a técnica de alta resolução utilizada neste trabalho foi a rotação em torno do ângulo mágico (MAS). Esta técnica envolve a rotação física da amostra, em frequências tipicamente de 5 a 30 kHz, sobre um eixo inclinado no então chamado ângulo mágico de  $54,74^\circ$ , em relação ao campo magnético aplicado (Figura 15) [105].

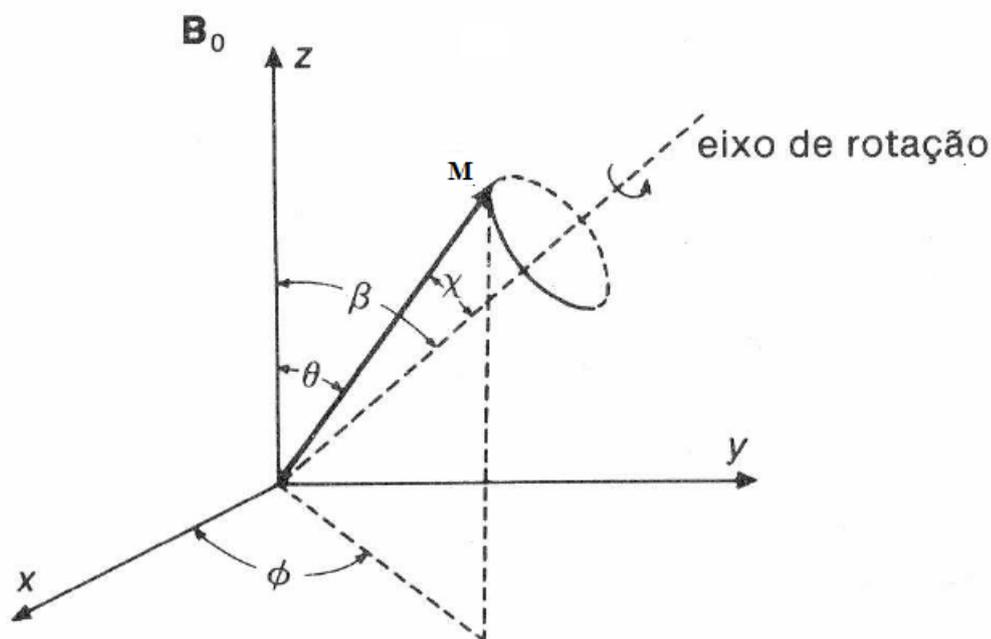


Figura 15 – Representação esquemática da técnica de MAS. Adaptado da referência [92].

A técnica considera o fato de que as interações que provocam alargamento dos sinais de RMN em sólidos têm dependências geométricas proporcionais a  $(3 \cos^2 \theta - 1)$  [60]. O valor médio do termo  $\langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$  é dado pela equação 2.11, onde os ângulos  $\beta$  e  $\chi$

estão definidos na Figura 15.

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1)(3\cos^2\chi - 1) \quad (2.11)$$

Em um sólido,  $\chi$  é fixo e o ângulo  $\beta$  pode ser ajustado experimentalmente de tal forma que o termo  $(3\cos^2\beta - 1) = 0$  em  $54,74^\circ$ . Sob essas condições, a dependência da orientação média das interações do spin nuclear é também zero, ou seja, a interação é simplesmente igual ao seu valor isotrópico. A frequência de rotação em torno do ângulo mágico deve ser comparável à largura do pico estático, pois se a rotação não é suficientemente rápida, além do pico central, surgem uma série de picos laterais, que são dependentes das interações anisotrópicas (Figura 16) [105].

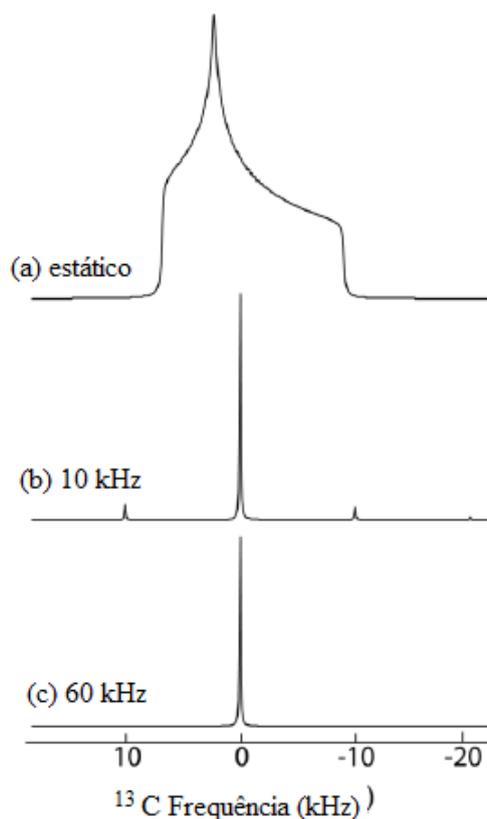


Figura 16 – Efeito da rotação em torno do ângulo mágico. Espectros obtidos para uma amostra sólida referentes ao núcleo  $C^{13}$  com (a) amostra estática; (b) 10 kHz e (c) 60 kHz. Adaptado da referência [97].

A amostra é empacotada dentro de um rotor de zircônia propelido por um fluxo de ar comprimido. O ângulo de rotação pode ser ajustado, conforme a configuração da sonda de RMN, para cada experimento. A configuração precisa deste ângulo é essencial para a técnica de MAS e é feita observando o sinal de RMN para o núcleo  $^{79}\text{Br}$  de uma amostra padrão de KBr. O pico central pode ser identificada através da variação da velocidade de rotação (a frequência deste pico permanece constante, enquanto a posição dos picos

laterais muda). A frequência de rotação é geralmente selecionada de modo a evitar a sobreposição entre os picos laterais e o pico central.

Para o enriquecimento isotópico, aproximadamente 1 g de  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> sob a forma de pó foi acondicionado em uma barquinha de alumina forrada com papel alumínio e então colocado em um forno tubular SANCHIS onde o material foi submetido a 200 °C por 1 hora. Esse tratamento térmico foi realizado para eliminar possíveis traços da fase gama, o que foi confirmado por difração de raios X e posterior análise de Rietveld com o auxílio do *software FullProf* [94].

O enriquecimento isotópico com oxigênio 17 foi realizado conforme descrito na literatura [59]. Para tanto, 0,36100 g do pó de partida foi transferido para um tubo de vidro comum (com diâmetro interno de 4,8 mm e 10 cm de altura). Uma seringa foi utilizada para adicionar 0,38383 g de água (em excesso) isotopicamente enriquecida com 35 a 40% de oxigênio 17 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc). O tubo com a água enriquecida e o  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foi congelado por imersão no nitrogênio líquido. Em seguida, foi colocado ao redor da parte congelada do tubo algodão molhado e, então, o tubo foi selado com um maçarico manual. A ampola selada foi colocada no interior de um vaso de pressão de aço de 19 mL (Autoclave Engineers). Água destilada foi adicionada ao redor da ampola de tal forma que o volume ocupado (água + ampola) correspondeu a 66% do volume interno total do vaso de pressão. Este procedimento foi realizado para equilibrar a pressão no interior e no exterior da ampola de vidro. O sistema foi colocado em um forno tubular e aquecido até 200 °C a uma taxa de 10 °C/min e, então, até 240 °C a uma taxa de 2 °C/min e mantido assim por 21 dias. Após esse período, o vaso de pressão foi removido do forno e resfriado à temperatura ambiente. Na Figura 17 (a) pode ser observada uma fotografia do vaso de pressão utilizado para o enriquecimento isotópico do tungstato de zircônio com oxigênio 17 e, ao lado, na Figura 17 (b) a fotografia da ampola de vidro com tungstato de zircônio e a água enriquecida com oxigênio 17. Após total sedimentação, a ampola foi aberta e a água foi removida com uma pipeta. A ampola aberta foi colocada em um tubo Schlenk que permaneceu em vácuo dinâmico por 12 horas para secar completamente a amostra. O pó cinza resultante foi transferido para uma barquinha de alumina e colocado em um forno tubular para desidratação sob vácuo. O forno foi aquecido a 225 °C a uma taxa de 10 °C/min e então, a 240 °C a uma taxa de 1,52 °C/min e mantido a 240 °C por 2 horas. Para confirmar a estrutura cristalina da amostra foi realizada uma análise de difração de raios X e posterior análise de Rietveld.

O  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> enriquecido com <sup>17</sup>O, foi submetido a uma medida de ressonância magnética nuclear, no Centro de Nanotecnologia (CNano) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em um espectrômetro Agilent 500 MHz, com um campo magnético de 11,7 T e com uma frequência de 67,8 Hz para o núcleo <sup>17</sup>O. O deslocamento químico do núcleo <sup>17</sup>O foi referenciado a partir do sinal da H<sub>2</sub><sup>17</sup>O (abundância natural) em 0 ppm



Figura 17 – (a) Ampola de vidro contendo  $\alpha\text{-ZrW}_2^{17}\text{O}_8$  e a água enriquecida com oxigênio 17 e (b) vaso de pressão utilizado para a preparação do  $\alpha\text{-ZrW}_2^{17}\text{O}_8$ .

(Anexo 1). A frequência de rotação da amostra foi de 10 kHz. A amostra foi empacotada em um rotor de zircônia com diâmetro de 4,0 mm.

O espectro de RMN da fase amorfa do tungstato de zircônio enriquecido com  $^{17}\text{O}$  foi obtido no Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB), em um espectrômetro Bruker 600 MHz, com um campo magnético de 14,1 T e com uma frequência de 81,4 Hz para o núcleo  $^{17}\text{O}$ . O deslocamento químico do núcleo  $^{17}\text{O}$  foi referenciado a partir do sinal da  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  (abundância natural) em 0 ppm (Anexo 2). A frequência de rotação da amostra foi de 25 kHz. A amostra foi empacotada em um rotor de zircônia com diâmetro de 2,5 mm. Em seguida, foram obtidos os espectros de RMN da fase amorfa após aquecer as amostras a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

## 2.7 Espectroscopias Vibracionais

Espectroscopias vibracionais foram utilizadas neste trabalho para obter informações sobre os modos de baixa energia presentes na fase  $\alpha$  do tungstato de zircônio. Ambos espectrômetros utilizados encontram-se instalado no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul, localizado no município de Bom Princípio – RS.

Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando geometria de retro-espalhamento, em um microscópio Olympus BXFM (com objetiva de 50x) acoplado a um espectrômetro Horiba LabRam Evolution HR800, equipado com laser de HeNe (632,81 nm), rede de difração com 600 linhas/mm e detector CCD operado a  $-70^\circ\text{C}$ , com

refrigeração Peltier. Os espectros Raman das fases  $\alpha$  e amorfa foram adquiridos em pontos distintos sobre a amostra na forma de pó, com tempo de aquisição de 100 s e 100% da potência máxima do laser.

Os espectros no infravermelho longínquo foram obtidos com um espectromêtro Bruker Vertex 70 V, na faixa de 150 a 20  $\text{cm}^{-1}$ , operado em vácuo. Os espectros foram adquiridos a temperatura ambiente a partir de amostras em pó das fases  $\alpha$  e amorfa, diluídas em polietileno de alta densidade (PEAD), na forma de pastilhas, com 2000 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Neste capítulo foram descritas as técnicas empregadas neste trabalho: difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial modulada, ressonância magnética nuclear do estado sólido e espectroscopias vibracionais. No próximo capítulo serão descritos os resultados e a discussão com relação aos objetivos da presente Tese.

### 3 Resultados e Discussão

O pó de partida da fase  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  foi caracterizado por difração de raios X (Figura 18). A estrutura cristalina cúbica do composto foi confirmada por refinamento Rietveld, usando o *software FullProf* [94]. O parâmetro de rede obtido pelo refinamento Rietveld, 9,15242(7) Å, está de acordo com a literatura [20, 45, 40].

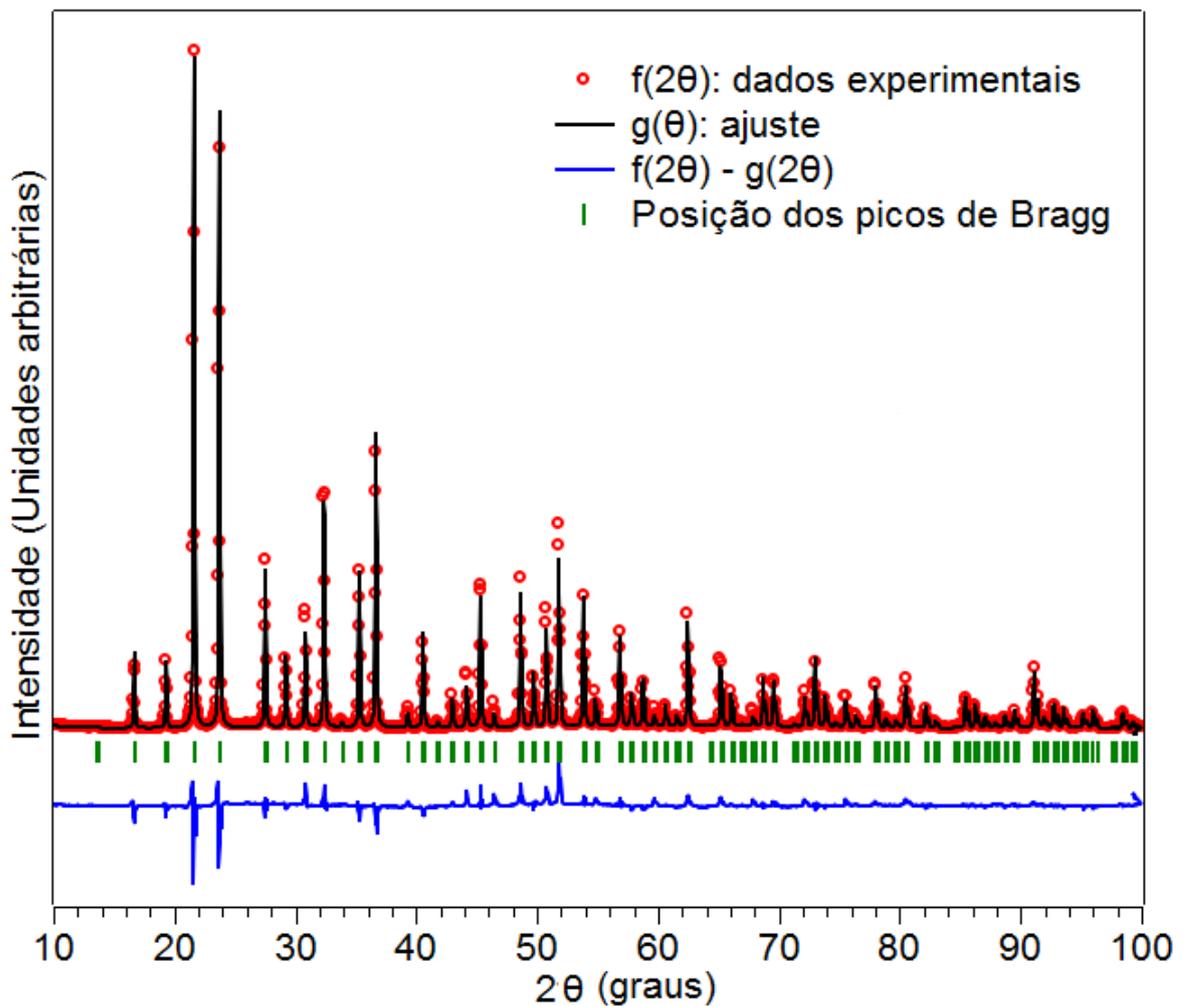


Figura 18 – Ajuste do padrão de difração obtido à temperatura ambiente para a amostra de partida de  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ .

O tungstato de zircônio amorfo ( $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) foi preparado através da prensagem de *pellets* de  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , no LAPMA. A pressão aplicada na amostra foi de 7,7 GPa, por duas horas à temperatura ambiente, usando uma câmara toroidal de alta pressão. Após o alívio da pressão, a natureza amorfa da amostra foi confirmada por difração de raios X, conforme pode ser visto na Figura 19. Este resultado está de acordo com o reportado na literatura [10, 9].

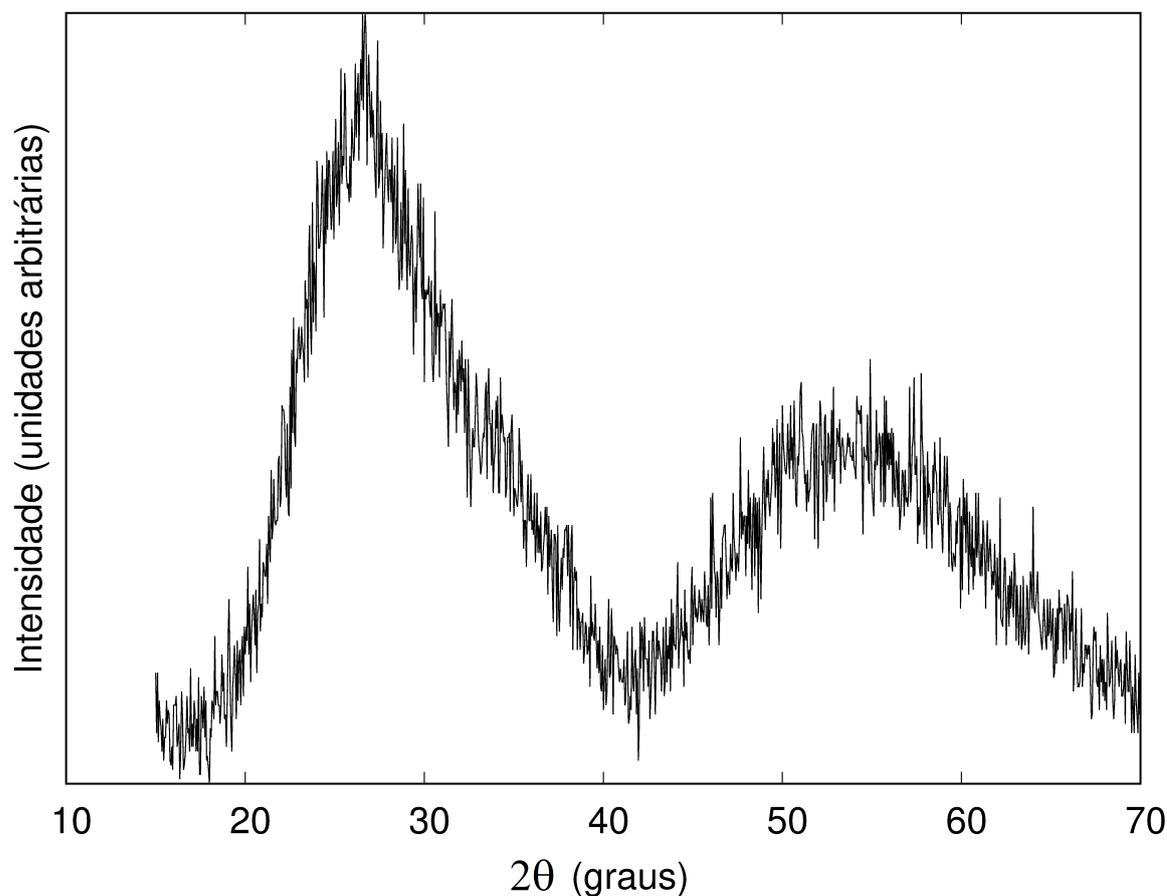


Figura 19 – Padrão de difração de raios X, em condições ambiente, do tungstato de zircônio após a amorfização a 7,7 GPa.

Para obtenção da curva de relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio, primeiramente, obteve-se o sinal do fluxo de calor não-reversível através da técnica de calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC). Para cada amostra foram realizadas três varreduras, cada uma desde a temperatura ambiente até aproximadamente 600 °C. A Figura 20 mostra o resultado das curvas do fluxo de calor do sinal não-reversível de MDSC da primeira varredura (em que a amostra relaxa) e da segunda e terceira varreduras (em que não há relaxação) para uma amostra. Foram realizadas duas varreduras após a relaxação para garantir a reprodutibilidade da linha de base.

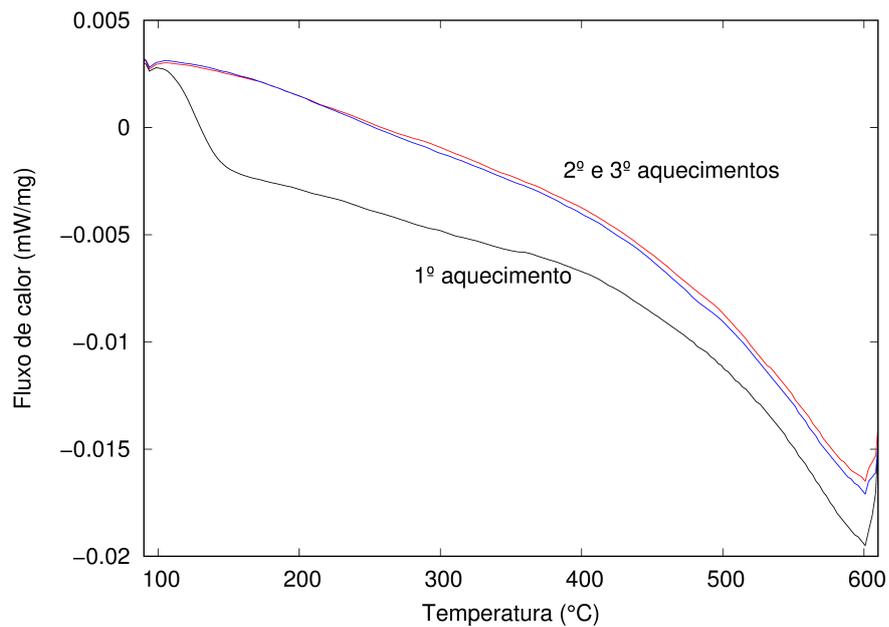


Figura 20 – Curvas do fluxo de calor não-reversível obtidas por MDSC com a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ( $\beta = 3$  °C/min, m = 50 mg).

A partir das medidas do fluxo de calor não-reversível obtido para três amostras amorfas, foram obtidas as curvas de relaxação do tungstato de zircônio amorfo (Figura 21). Isso foi feito subtraindo a média do fluxo de calor não-reversível da segunda e terceira varreduras da primeira.

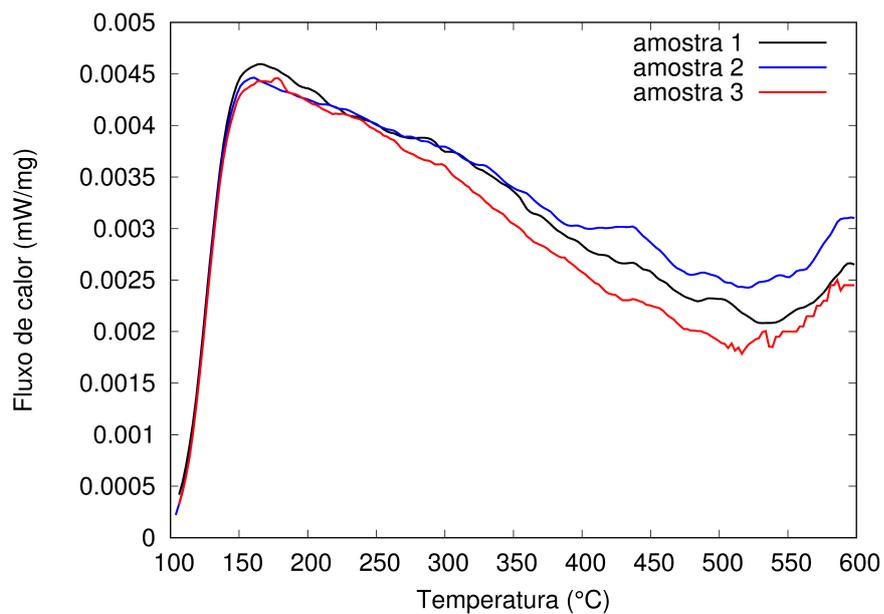


Figura 21 – Curvas de relaxação obtidas por MDSC com a-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ( $\beta = 3$  °C/min, m = 50 mg).

Nas curvas de relaxação é possível observar que inicialmente o tungstato de zircônio amorfo relaxa rapidamente e só a partir de 550 °C (próximo da temperatura de recristalização) ele volta a relaxar. Para calcular o progresso da relaxação estrural do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em função da temperatura foi ajustado um polinômio de grau 14 a cada umas das curvas de relaxação. Na Figura 22 é possível visualizar os dados experimentais e o ajuste para uma das curvas de relaxação.

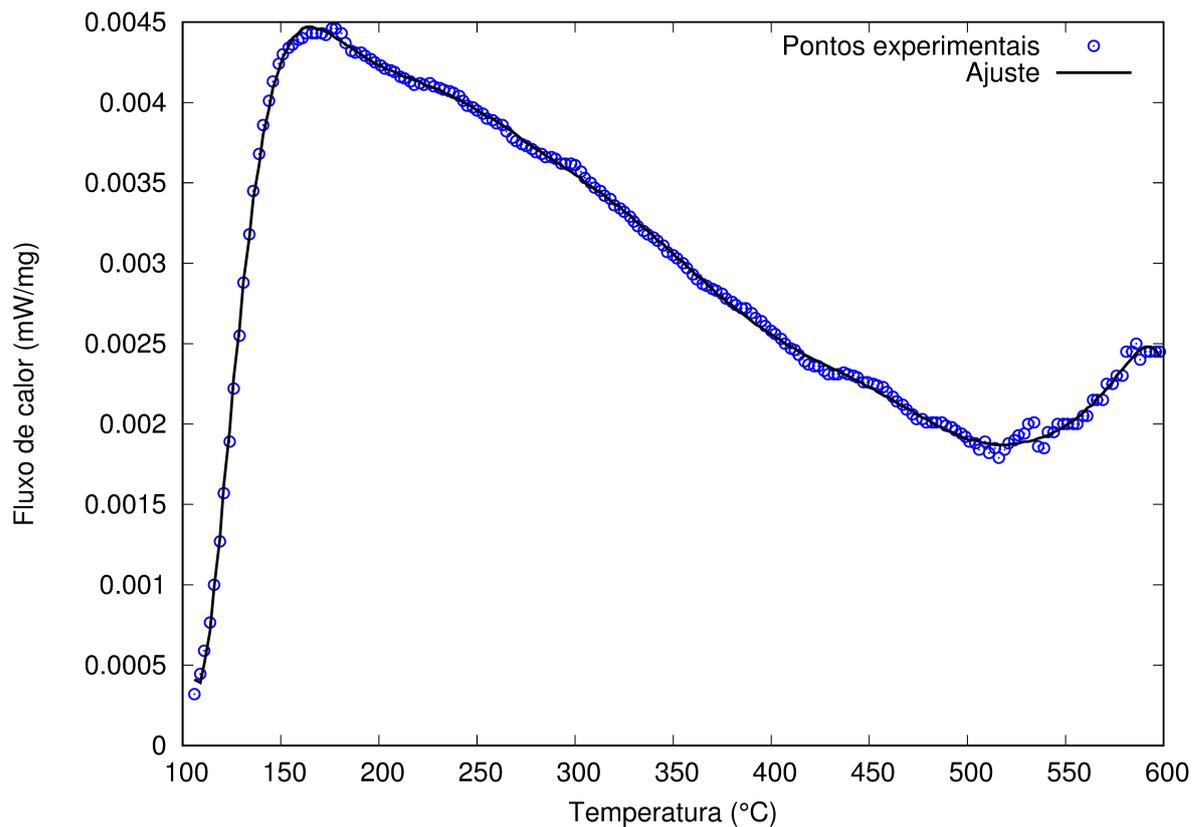


Figura 22 – Curva de relaxação obtido por meio do ajuste aos dados experimentais de um polinômio de grau 14.

Em seguida, o progresso foi calculado para cada uma das curvas de relaxação a partir da razão entre a área parcial e a área total do polinômio ajustado às curvas (Figura 23).

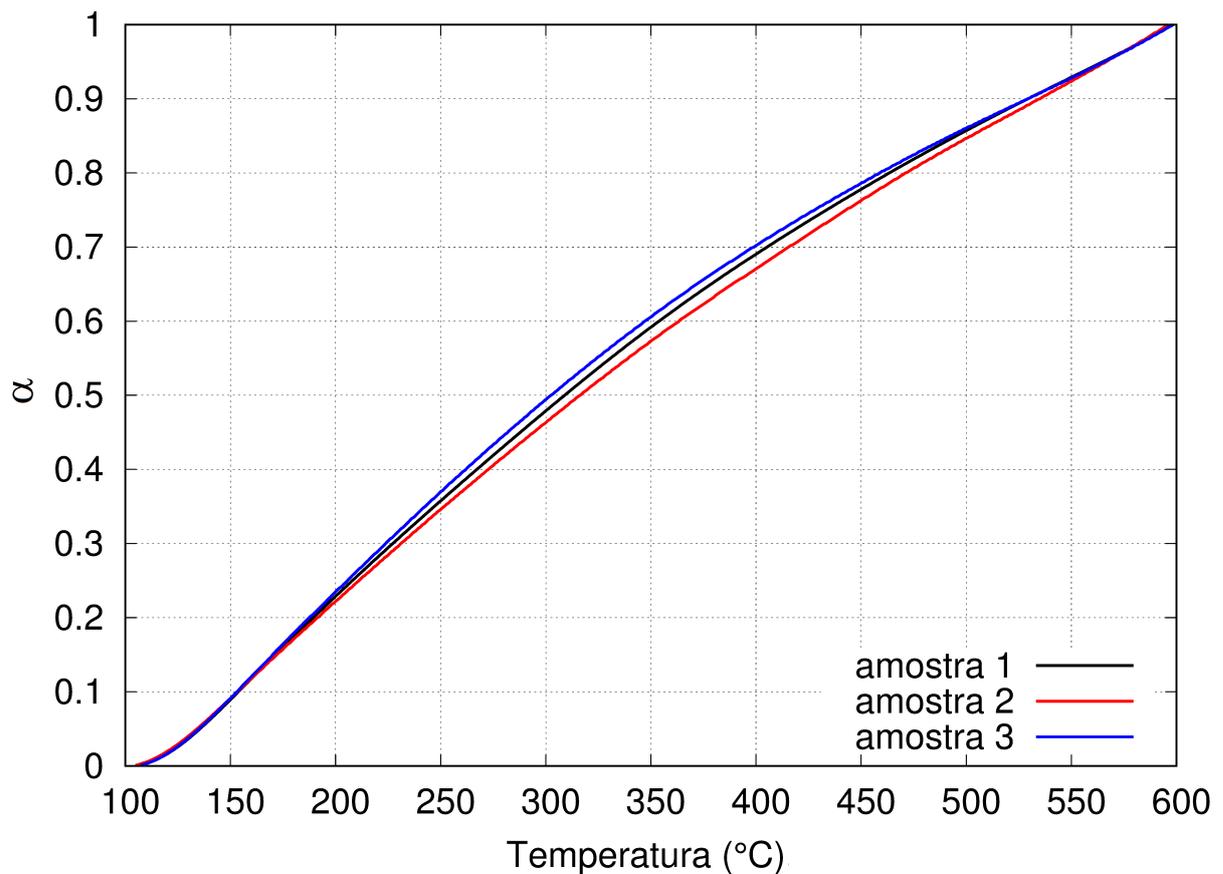


Figura 23 – Progresso da relaxação estrutural ( $\alpha$ ) para três medidas de MDSC realizadas nas mesmas condições.

Cabe reforçar que este progresso refere-se à relaxação, fenômeno que ocorre antes da recristalização, ou seja, a amostra continua amorfa. Com a determinação dos parâmetros cinéticos, foram obtidos os espectros de energia de ativação da relaxação estrutural do tungstato de zircônio amorfo para as três amostras, através da resolução do problema inverso oriundo do modelo de Primak e com a aplicação da regularização de Tikhonov (conforme descrito na seção 2.5) - Figura 24.

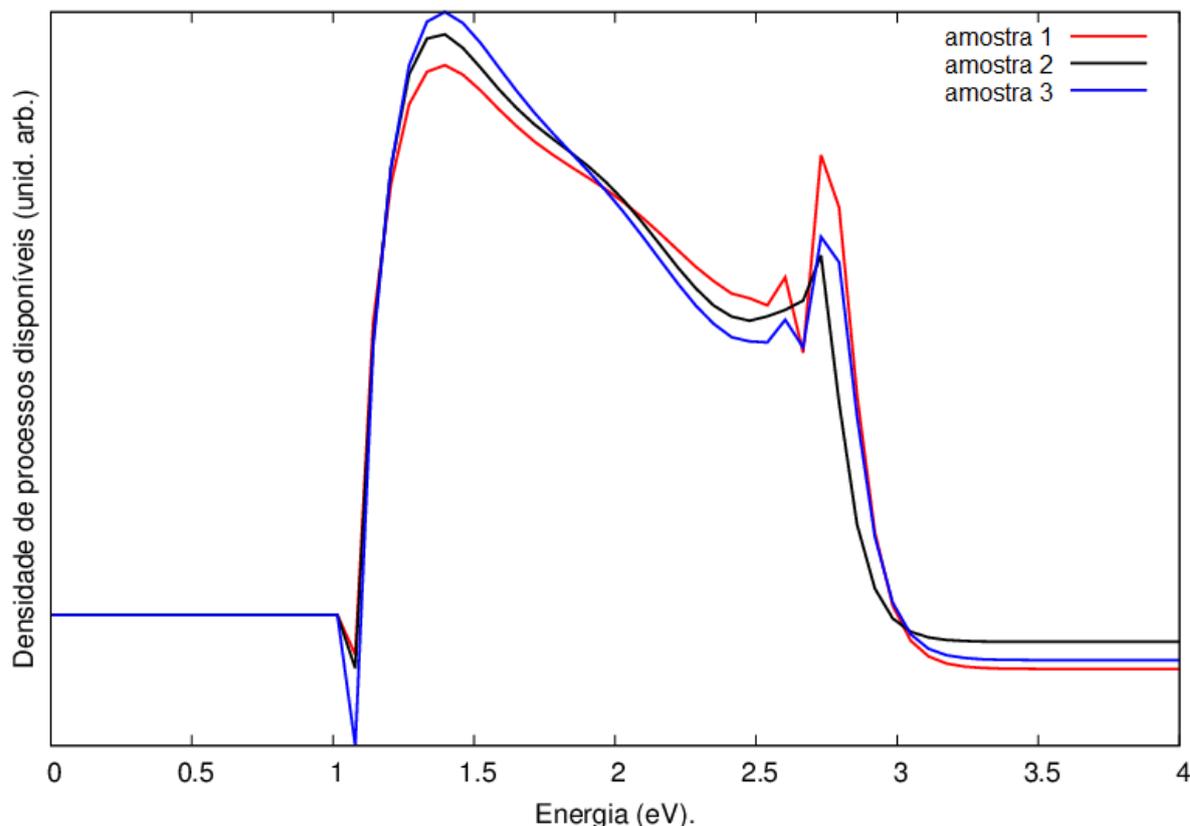


Figura 24 – Espectro de energia de ativação da relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio obtidos para três amostras.

É possível perceber na Figura 24, que os espectros de energia de ativação obtidos para três amostras amorfas apresentam poucas variações entre si. Isso é um indício de que o método utilizado é robusto. O espectro de energia de ativação representa a função de densidade de probabilidade de processos disponíveis em função da sua energia. É possível perceber que a curva possui dois máximos, o primeiro em 1,4 eV e o segundo 2,7 eV, o que indica um provável mecanismo com duas etapas distintas durante a relaxação. Além disso, estes máximos corresponderiam a maior quantidade (logo, maior probabilidade) de sítios disponíveis para o rearranjo atômico durante a relaxação.

Os valores dos máximos obtidos estão de acordo com os resultados obtidos por Rech [106] através de medidas de espectroscopia de impedância elétrica, embora o formato da curva seja visualmente diferente. Embora o processo estudado tenha sido o mesmo nos dois trabalhos, as diferentes técnicas empregadas para acompanhá-lo são sensíveis a fenômenos diferentes que não precisam, necessariamente, estar relacionados da mesma forma ao progresso da relaxação no material. Ainda assim, os dois máximos nos mesmos valores de energia em ambos os espectros são um indicativo de que o par de mecanismos observados nos dois estudos são os mesmos.

Com o espectro de ativação do processo é possível utilizar o modelo matemático desenvolvido para simular o progresso do processo de relaxação estrutural em situações arbitrárias. Para tanto, ajustou-se um polinômio de grau 16 à curva do espectro de energia de ativação, conforme pode ser visto na Figura 25.

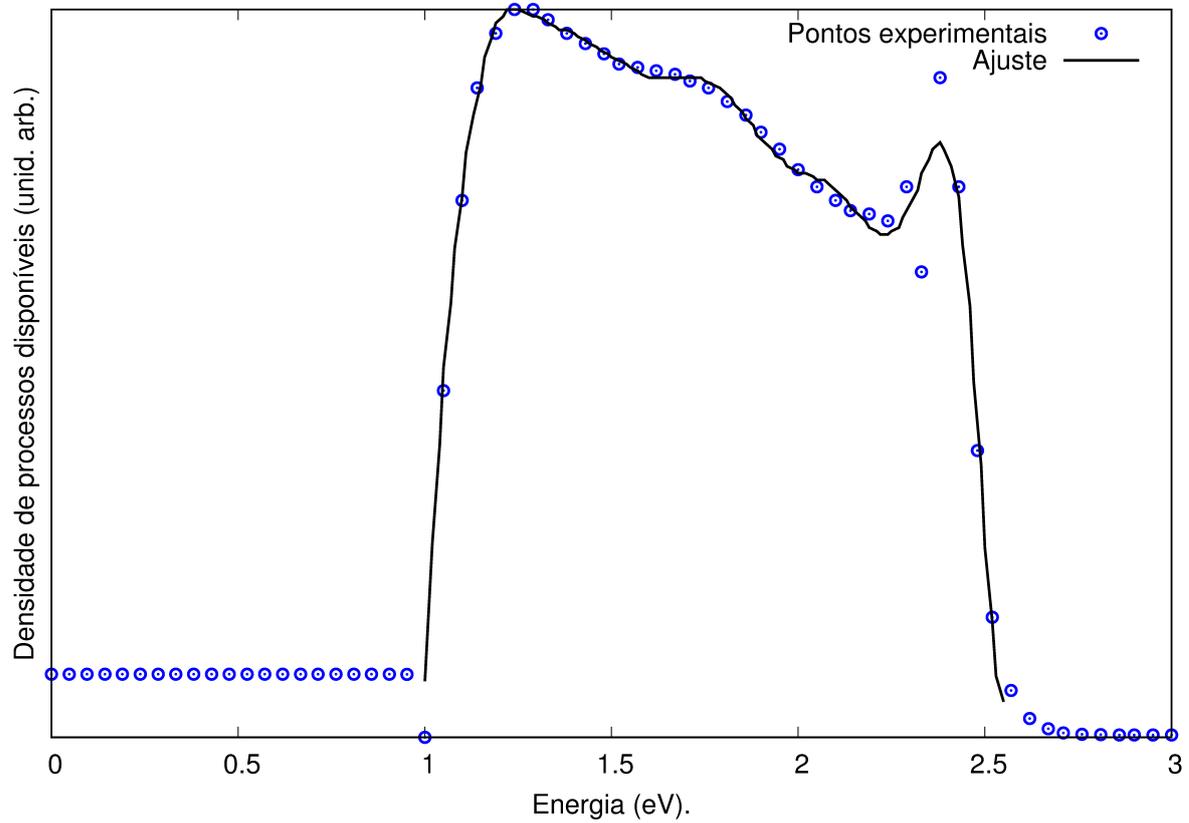


Figura 25 – Espectro de energia de ativação da relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio obtido por meio do ajuste aos dados experimentais de um polinômio de grau 16.

A Figura 26 apresenta a simulação do progresso da reação de relaxação estrutural em função do tempo a temperatura ambiente (25 °C).

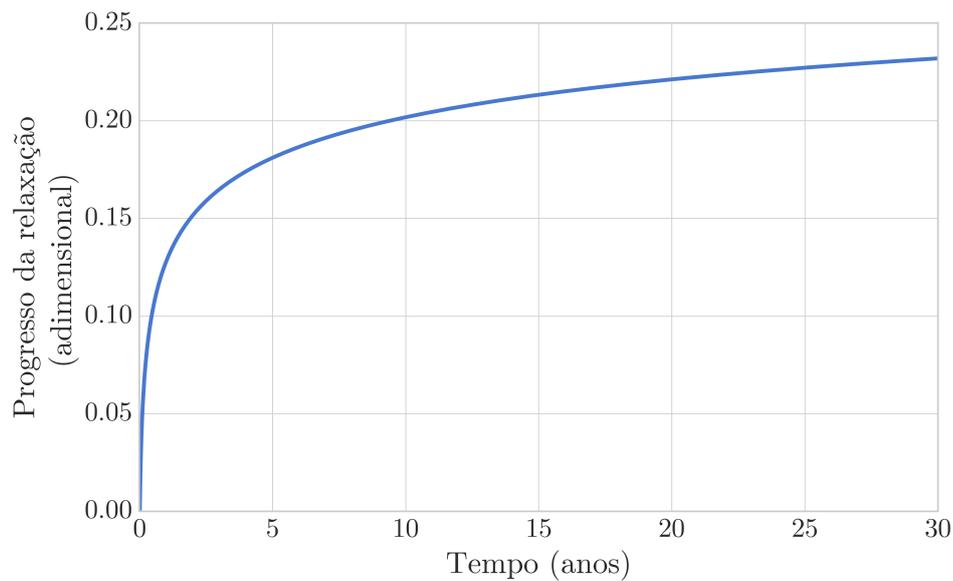


Figura 26 – Progresso da relaxação estrutural do tungstato de zircônio amorfo a 25 °C.

Observa-se que a relaxação estrutural é um processo que está constantemente ocorrendo, mesmo à temperatura ambiente, mas não a uma velocidade apreciável. Sendo o tungstato de zircônio amorfo um composto metaestável, este fato já era esperado.

Já a Figura 27 apresenta o progresso do processo de relaxação estrutural a temperaturas mais elevadas até o limiar de sua recristalização. É possível observar nesta figura, a grande diferença na escala de tempo em comparação com a Figura 26.

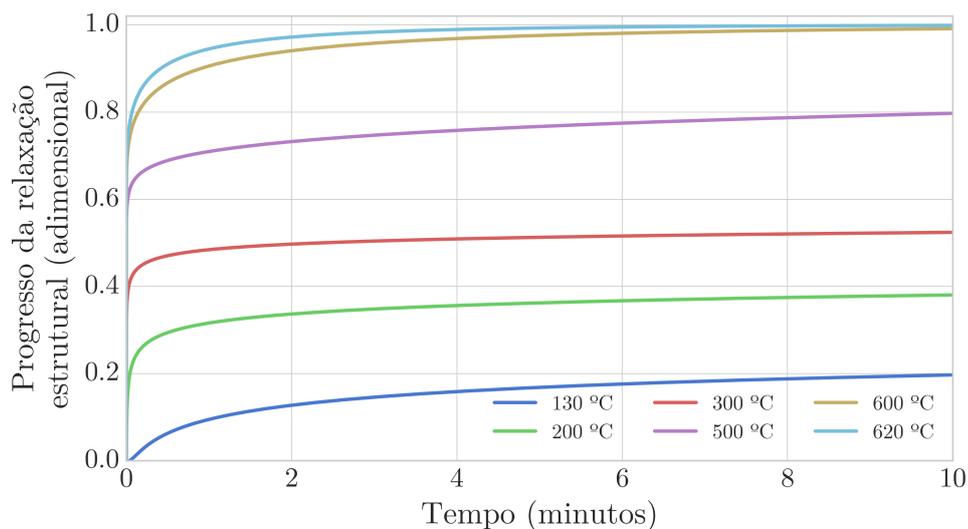


Figura 27 – Progresso da relaxação estrutural do tungstato de zircônio amorfo a diversas temperaturas.

Neste caso, os tratamentos térmicos apenas elevaram a probabilidade de que

processos menos energéticos ocorressem e aceleraram o processo até o ponto que a sua evolução tornou-se imperceptível. Apesar disso, independentemente da temperatura, em um período de tempo adequado, todos os processos de rearranjos iriam ocorrer, inclusive os de maior energia, já que suas probabilidades, apesar de pequenas, não são inexistentes. Todas as simulações em condições de temperatura constante mostradas na Figura 27 resultam em um progresso de relaxação estrutural dependente do logaritmo do tempo. Tratando-se de um material amorfo, este comportamento já era esperado para tratamentos isotérmicos como mostrado por Gibbs *et al* [70].

Para determinar se esse fenômeno é acompanhado por quebra de ligações foram realizadas análises de RMN do estado sólido. A Figura 28 mostra o espectro de RMN do  $^{17}\text{O}$  obtido para uma amostra sólida de  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  enriquecida com  $^{17}\text{O}$  à temperatura ambiente.

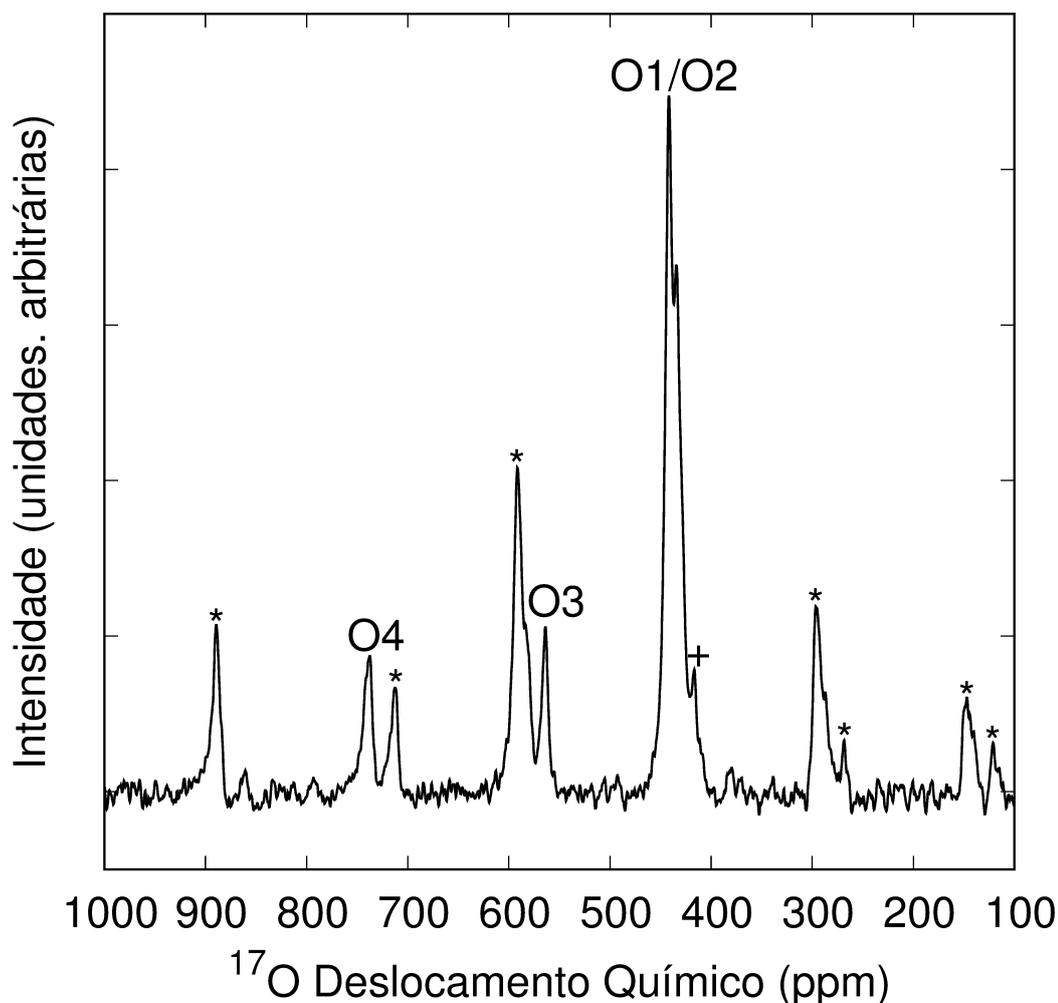


Figura 28 – Espectro de ressonância magnética nuclear do  $^{17}\text{O}$  para o  $\alpha\text{-ZrW}_2^{17}\text{O}_8$ . Os asteriscos indicam bandas laterais.

Na Figura 28 são observados picos correspondentes aos quatro sítios cristalográficos distintos do oxigênio na fase  $\alpha\text{-ZrW}_2^{17}\text{O}_8$ . O oxigênio terminal, O4, origina uma ressonância em 739 ppm. Este oxigênio aparece em um valor mais elevado na escala do deslocamento químico, pois, por possuir número de coordenação igual a 1, corresponde ao oxigênio menos blindado da estrutura. O sinal em 564 ppm corresponde ao O3, que situa-se em um sítio assimétrico W1-O3-W2 e, por isto, é esperado que esta ressonância situe-se entre o pico referente ao sinal do O4 e o sinal referente aos oxigênios O1 e O2, que possuem número de coordenação igual a 2. O1 e O2 estão em ambientes químicos semelhantes (Zr-O-W) e originam duas ressonâncias com picos parcialmente sobrepostos em 438 ppm. Pode ser visto no espectro de RMN, também, uma grande quantidade de bandas laterais, identificadas com asteriscos, consequência das transições satélites. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Hampson *et al* [44].

A Figura 29 mostra o espectro de RMN do tungstato de zircônio enriquecido com  $^{17}\text{O}$  obtido após o processamento em altas pressões.

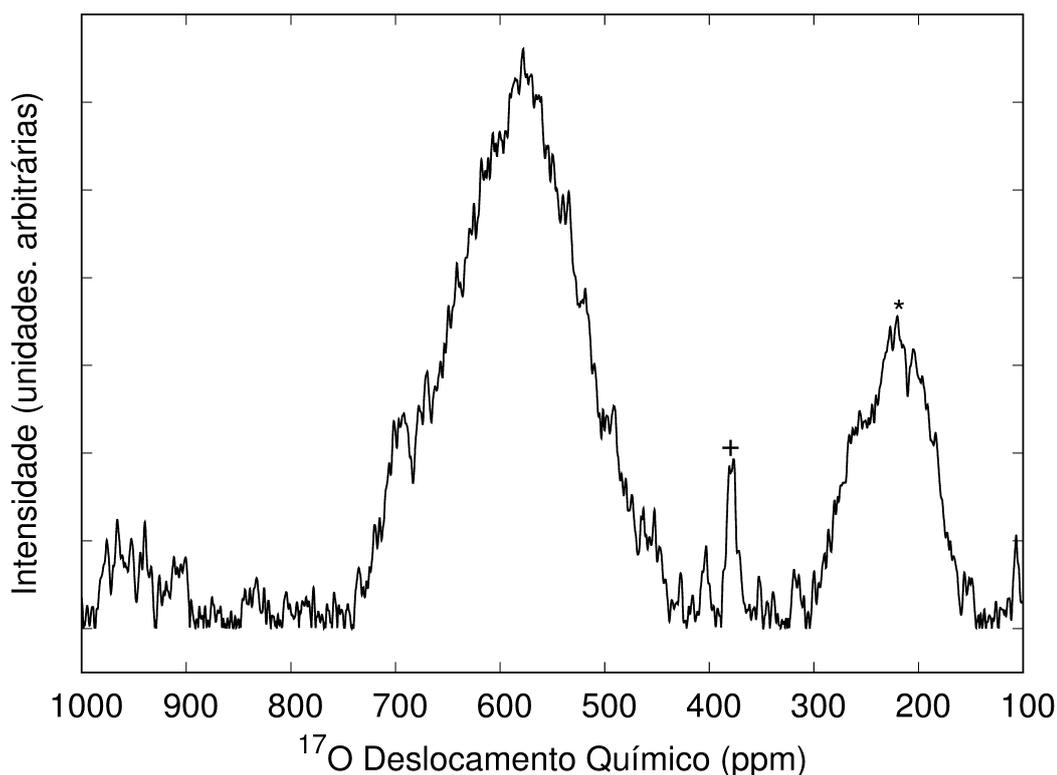


Figura 29 – Espectro de ressonância magnética nuclear do  $^{17}\text{O}$  para o  $\alpha\text{-ZrW}_2^{17}\text{O}_8$ . Os asteriscos indicam bandas laterais enquanto "+" indica o sinal referente a abundância natural do  $^{17}\text{O}$  presente no rotor de zircônia.

O espectro representado na Figura 29 apresenta uma única banda larga de ressonância centrada em 580 ppm. Este resultado indica que todos os oxigênios estão em

ambientes químicos semelhantes, ou seja, é impossível distinguir por RMN de estado sólido os oxigênios (O1, O2, O3 e O4) presentes na estrutura da fase cristalina. Além disso, o espectro do material amorfo descarta a possibilidade de que essa fase seja formada pela mistura de duas fases amorfas de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{WO}_3$  como já apontado por Soleilhavoup *et al* [107].

Na Figura 30 pode ser acompanhado a evolução dos espectros de RMN à temperatura ambiente das amostras amorfas enriquecidas com  $^{17}\text{O}$  após passar por diferentes temperaturas de tratamento térmico (200 °C, 400 °C, 600 °C e 615 °C).

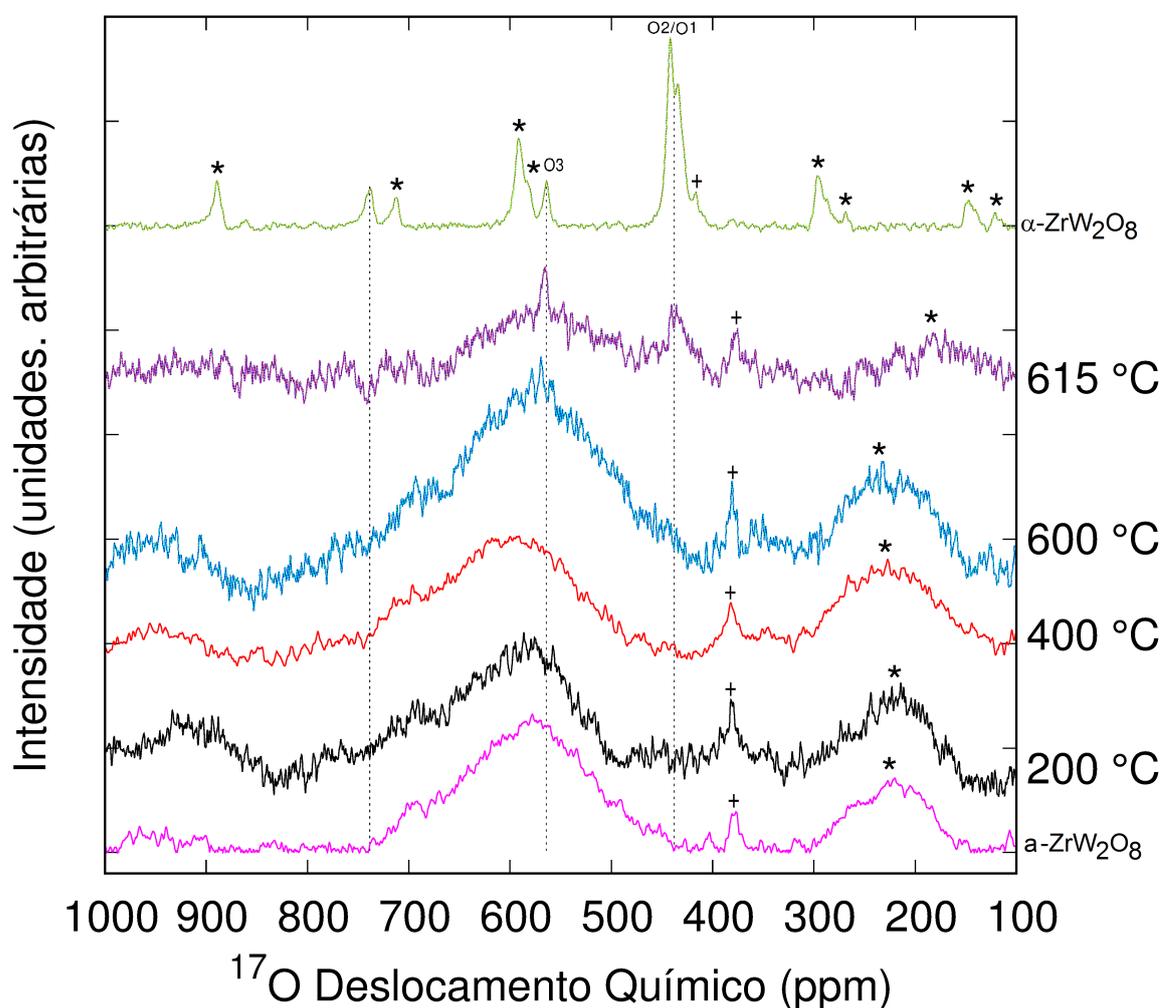


Figura 30 – Espectros de ressonância magnética nuclear do  $^{17}\text{O}$  da fase amorfa do  $\text{ZrW}_2^{17}\text{O}_8$  antes e após passar por diferentes temperaturas de tratamento térmico e da fase cristalina. Os asteriscos indicam bandas laterais enquanto "+" indica o sinal referente a abundância natural do  $^{17}\text{O}$  presente no rotor de zircônia.

É possível observar que não há mudanças significativas nos espectros após aquecer

as amostras amorfas enriquecidas até 400 °C, apenas um pequeno deslocamento da banda central para valores de deslocamento químico levemente superiores ao valor da amostra amorfa. Entretanto, no espectro obtido após aquecer o a-ZrW<sub>2</sub><sup>17</sup>O<sub>8</sub> até 600 °C (limiar da recristalização) é possível observar que há um pequeno deslocamento da banda central para valores próximos ao valor correspondente ao do O3 no espectro cristalino. Além disso, neste espectro é possível observar uma presença sutil dos sinais referentes aos oxigênios O3 e O2/O1.

Após aquecer o a-ZrW<sub>2</sub><sup>17</sup>O<sub>8</sub> até 615 °C (temperatura na qual o processo de recristalização já iniciou) é possível observar no espectro de RMN de estado sólido, novamente, a presença dos oxigênios O1/O2 e O3. A inexistência do sinal referente ao O4 pode ser um indício de que os oxigênios terminais só voltem a aparecer na estrutura após a completa recristalização. O fato do sinal do oxigênio O4 no espectro de RMN de estado sólido da fase cristalina aparecer em valores superiores de deslocamento químico em relação aos demais oxigênio da estrutura indica que este oxigênio encontra-se em um ambiente químico menos blindado em relação aos demais, ou seja, por possuir menor número de coordenação ele apenas se tornaria evidente, novamente, na estrutura após a completa recristalização. Assim, estes resultados sugerem que durante relaxação estrutural da fase amorfa ocorrem apenas rearranjos locais sem a quebra das ligações W-O formadas durante a amorfização.

Os padrões de DRX das mesmas amostras enriquecidas com <sup>17</sup>O submetidas a RMN de estado sólido submetidas são apresentados na Figura 31.

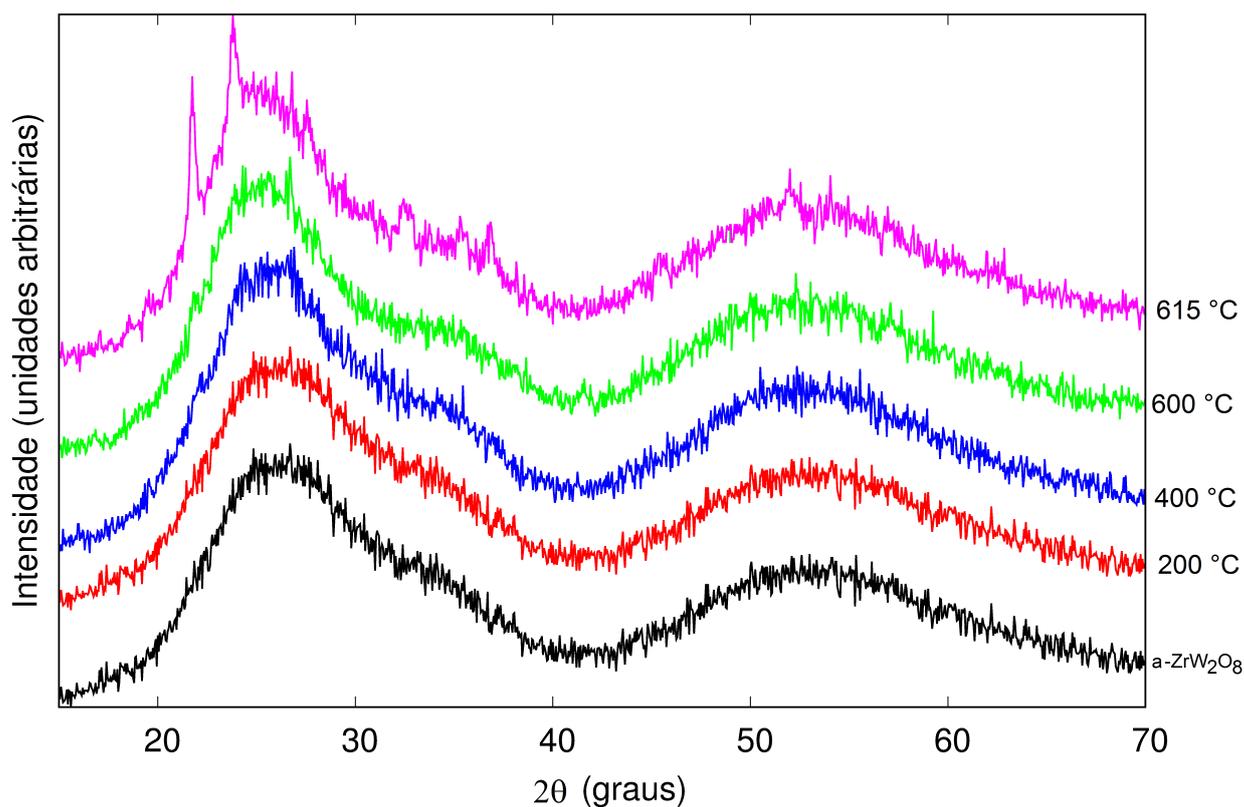


Figura 31 – Padrões de DRX, a temperatura ambiente, do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , e após tratamentos térmicos até 615 °C.

Conforme os padrões de DRX apresentados na Figura 30, até 400 °C a amostra mantém-se essencialmente amorfa. Porém, o padrão de DRX obtido para a amostra após ser aquecida até 600°C fornece pequenos indícios da recristalização. Este fato não deveria ser observado, já que nos cálculos realizados para obtenção do espectro de energia de ativação da relaxação estrutural, a amostra permanece amorfa até aproximadamente 610°C. Deve-se ressaltar que, para obtenção dos dados por MDSC, foram realizados aquecimentos dinâmicos a uma taxa de 3 °C até 600 °C, ou seja, ao atingir esta temperatura o aquecimento foi imediatamente interrompido. Os tratamentos térmicos realizados para obtenção dos espectros de RMN também foram realizados com a mesma taxa de aquecimento das medidas de MDSC (3 °C) até 600 °C. Mas, ao atingir esta temperatura a amostra permaneceu assim por 5 minutos. Este procedimento foi adotado para garantir a total relaxação da amostra. Como estamos tratando de fenômenos cinéticos, ao submeter a amostra a um passo isotérmico, mesmo por um curto período de tempo, foi suficiente para deslocar a temperatura de recristalização para um valor menor do que aquele observado nas medidas de MDSC. Por este motivo, são vistos os pequenos indícios de recristalização no padrão de DRX da amostra amorfa após ser aquecida até 600 °C. Este resultado está de acordo com os espectros de RMN, pois nessa temperatura já é possível visualizar, mesmo de forma

sutil, os sinais referentes aos oxigênios O2/O1 e O3. No entanto, após o aquecimento até 615 °C é possível observar nitidamente a recristalização parcial da amostra. Este resultado reforça os obtidos por RMN, já que nesta temperatura a presença dos oxigênios O2/O1 e O3 torna-se mais acentuada.

As Figuras 32 e 33 mostram a evolução dos espectros no infravermelho longínquo e Raman obtidos para amostras amorfas antes e após diferentes temperaturas de tratamento térmico bem como os espectros da fase cristalina.

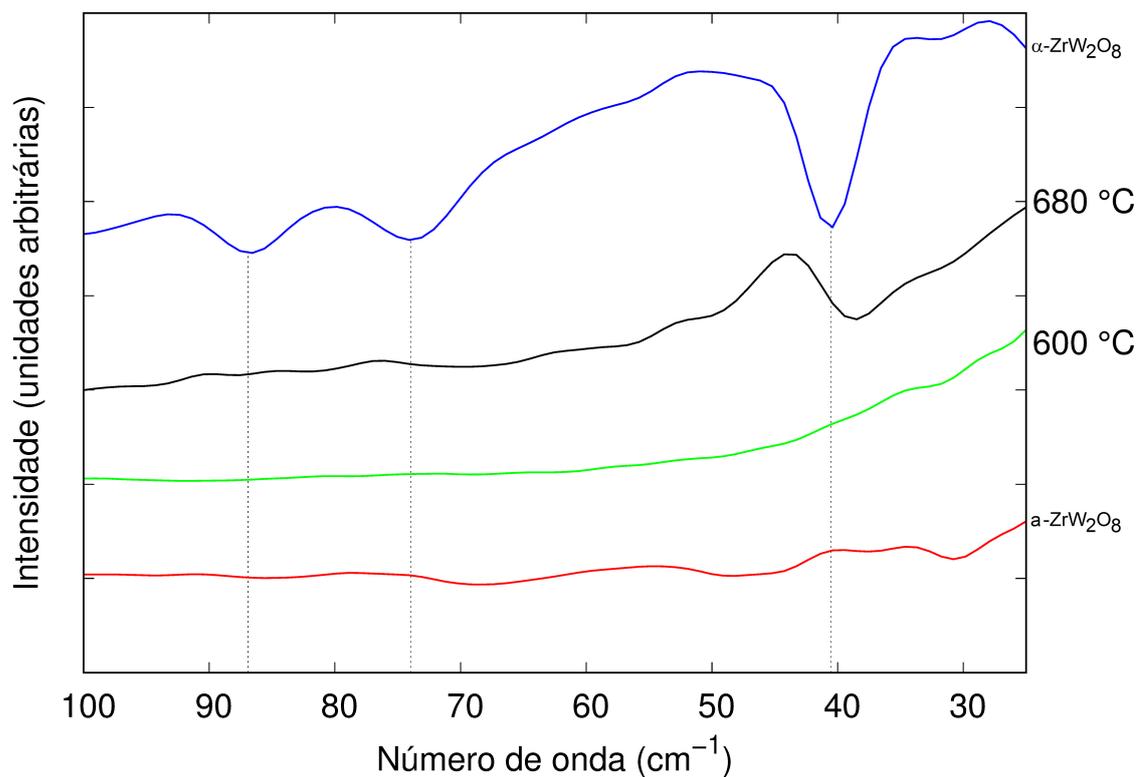


Figura 32 – Espectros de infravermelho longínquo da fase amorfa do  $ZrW_2O_8$  antes e após passar por diferentes temperaturas de tratamento térmico e da fase cristalina.

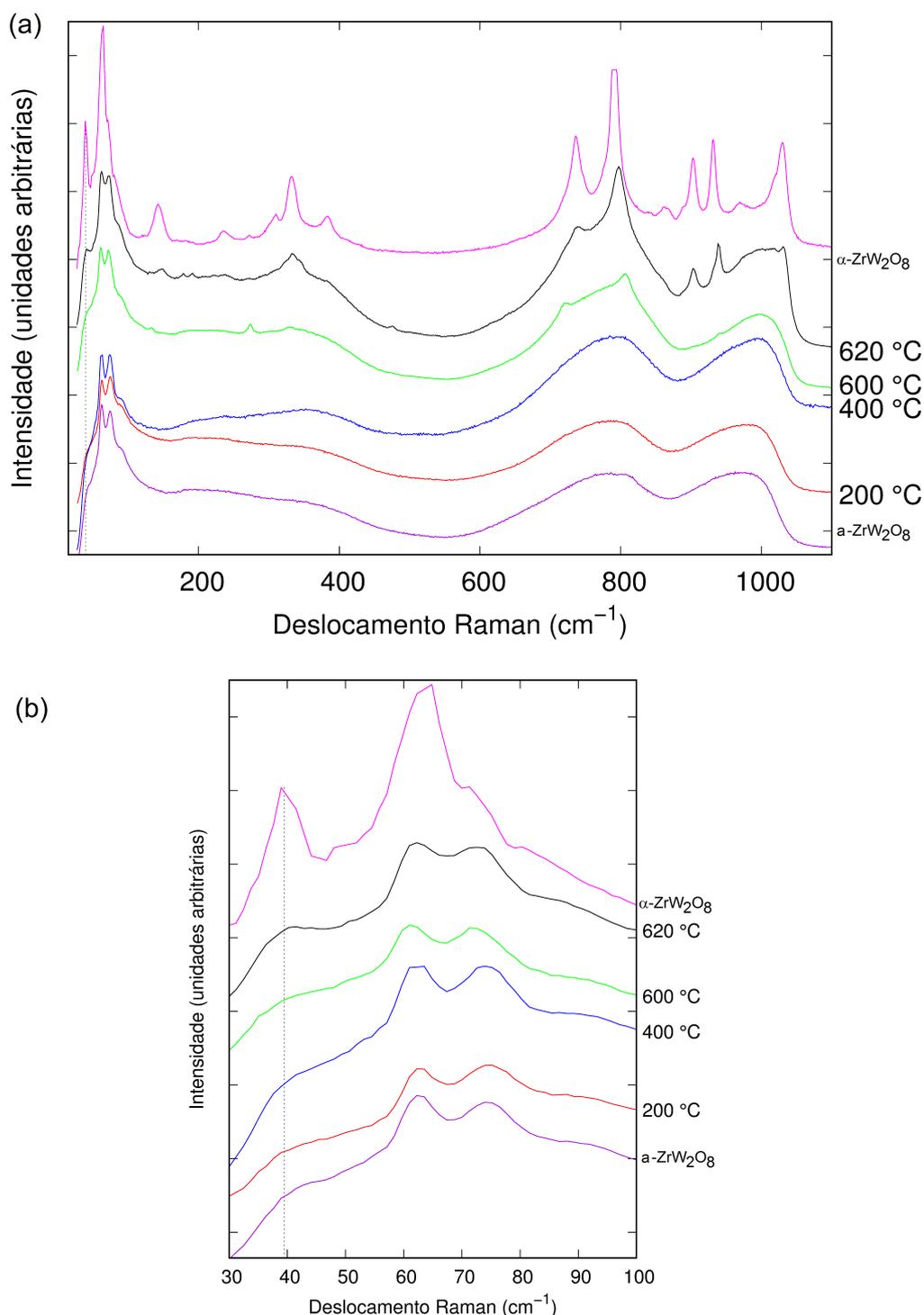


Figura 33 – Espectros Raman da fase amorfa do  $\text{ZrW}_2^{17}\text{O}_8$  antes e após passar por diferentes temperaturas de tratamento térmico e da fase cristalina.

Nas Figuras 32 e 33 é possível identificar nos espectros de infravermelho longínquo e Raman da fase  $\alpha\text{-ZrW}_2^{17}\text{O}_8$  o modo vibracional de baixa energia associado ao movimento de elevada amplitude dos oxigênios terminais. Em particular, no espectro de infravermelho longínquo da fase cristalina (Figura 32) observa-se uma forte banda de absorção em

40  $\text{cm}^{-1}$  além de bandas em 74  $\text{cm}^{-1}$  e 86  $\text{cm}^{-1}$ , o que está de acordo com os resultados obtidos por *Gava et al* [51]. No espectro Raman, é possível observar este mesmo modo (Figura 33 (a)) em 40  $\text{cm}^{-1}$ .

Estes resultados são importantes para identificar a presença de oxigênios terminais na estrutura. O pico Raman em 40  $\text{cm}^{-1}$  está associado a modos de vibração com uma grande componente translacional do poliedro de  $\text{WO}_4$  e, portanto, constitui um modo bastante sensível à presença do oxigênio terminal. Na fase amorfa, em que não há oxigênio terminal, não é possível observar esta banda em 40  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros Raman e infravermelho, mesmo nas amostras aquecidas previamente até 600 °C. Ao aquecer a amostra amorfa até 680 °C (acima da temperatura de recristalização) é possível visualizar novamente a banda em 40  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho e após aquecer a amostra amorfa até 620°C este modo, em particular (Figura 33 (b)), torna-se novamente perceptível no espectro Raman. Estes resultados reforçam os obtidos por RMN e DRX, de que na fase amorfa não há oxigênios terminais na estrutura e que durante a relaxação estrutural (mediante aquecimento) não ocorre quebra de ligações. Somente após a recristalização estes oxigênios voltam a aparecer na estrutura.

A determinação preliminar da energia de ativação da recristalização também fornece evidências de que a relaxação não é acompanhada de quebra de ligações, pois o valor determinado para energia de ativação da recristalização estimado por meio de medidas de DSC, é superior aos valores obtidos no espectro de energia de ativação da relaxação estrutural. A determinação desta energia ainda está sendo explorada, pois o sinal de DSC exibe um evento endotérmico (associado à recristalização), seguido de um pico exotérmico, que foi atribuído a um *annealing* de defeitos da fase cristalina por Ramos et al [9]. A sobreposição dos eventos endotérmico e exotérmico nas medidas de DSC dificulta a determinação precisa da energia de ativação da recristalização, por isso ainda estão sendo estudados os melhores métodos para obtenção deste valor.

Assumindo que a amorfização por altas pressões do tungstato de zircônio é resultado da formação de novas ligações, consequência do grande número de modos de baixa energia que amaciam simultaneamente, e a partir dos resultados obtidos, pressupõe-se que o mecanismo por trás da relaxação estrutural do tungstato de zircônio amorfo envolva apenas mudanças no posicionamento topológico dos átomos (ordem topológica de curto alcance). Este tipo de processo está associado a mudanças irreversíveis na densidade volumétrica do material mediante aquecimento, visto que envolve uma redistribuição de volumes livres que dificilmente podem ser recuperados [108].

Possivelmente, durante a relaxação estrutural a fase amorfa tem sua mobilidade reativada termicamente e a ampla faixa de temperatura em que este processo ocorre sugere uma distribuição contínua de energias de ativação. Esta análise não exige uma forma específica para o espectro de energia de ativação, nem que ele seja suave, e, isto nos leva a

assumir um sistema de dois níveis [70, 109]. Esta abordagem é amplamente utilizada na literatura para explicar a relaxação estrutural de materiais amorfos [110, 111, 112, 113].

Através do sistema de dois níveis (do inglês *Two Level System* -TLS), modelo proposto por Kronmüller [114], em um sólido amorfo, átomos ou grandes grupos de átomos ficam agrupados topologicamente de várias formas. Cada um destes diferentes agrupamentos corresponde a um estado mínimo de energia. Um estado que caracteriza um determinado agrupamento é dito metaestável quando, apesar de representar uma situação de equilíbrio em uma determinada temperatura, transições entre ele e seus vizinhos mais próximos são, estatisticamente, bastante prováveis. As transições entre níveis de energias quaisquer são ativadas termicamente. Na Figura 34 pode-se ver uma forma de representar transições entre níveis de energia para um material amorfo.

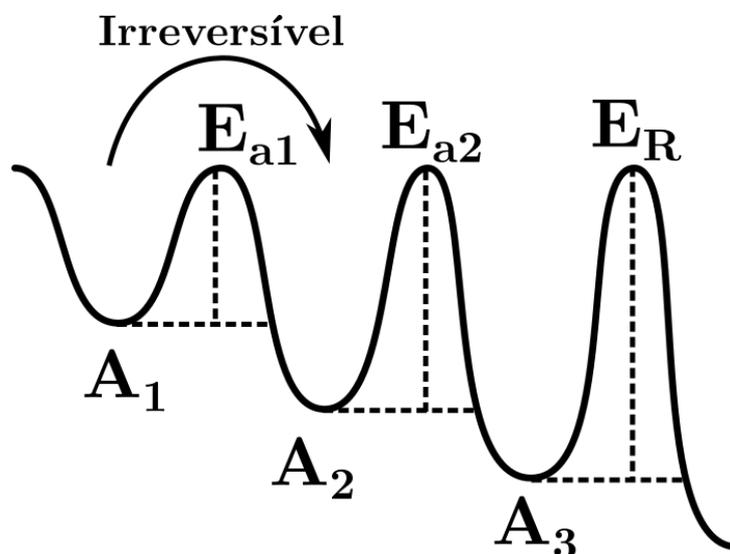


Figura 34 – Diagrama de poços de potencial que representam transições entre níveis de energia termicamente ativadas. Adaptado da referência [70].

Esta é uma forma simples de representação, onde cada um dos mínimos de energia está associado a um mínimo em um diagrama de poços de potencial. Os níveis de energia correspondem a estados metaestáveis. Na faixa de temperaturas em que foi calculado o espectro de energia de ativação (100 °C até 600 °C - extensão em que a relaxação é perceptível nas curvas de MDSC) os dois máximos obtidos (1,4 eV e 2,7 eV) corresponderiam a  $E_{p1}$  e  $E_{p2}$  no diagrama da Figura 34. Estes processos são irreversíveis, e por isso, conforme a temperatura de tratamento térmico aumenta são observadas mudanças irreversíveis nas propriedades do tungstato de zircônio amorfo, tal como visto por Catafesta *et al* [7], Rech [106], Lorenzi [10] e Ramos *et al* ramos2011. As configurações de energia mais baixa são mais estáveis e correspondem a agrupamentos de menor volume livre que aquelas de energia mais elevada. Isto explica o sutil deslocamento das curvas de RMN do  $^{17}\text{O}$  das amostras após serem aquecidas até 600°C para valores de maior deslocamento químico.

Assim, a relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio corresponderia apenas ao ordenamento topológico dos átomos ou grupo de átomos. Nesta representação simples, este sistema amorfo é composto por grupos de átomos que têm mobilidade entre diferentes níveis de energia e as energias características destas transições são dadas pelo espectro de energia de ativação, que foi calculado através do modelo de Primak [74].

Finalmente, na temperatura de recristalização é fornecida energia suficiente para que ocorra o rompimento das ligações W-O formadas durante o processo de amorfização. Esta afirmativa tem como suporte os resultados de espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho longínquo e de Ressonância magnética nuclear do núcleo de  $^{17}\text{O}$  que apontam a inexistência de modos vibracionais de baixa energia na fase amorfa, bem como de oxigênios terminais. Ao aquecer as amostras acima da temperatura de recristalização, evidências da existência de oxigênios terminais reaparecem, confirmando a quebra de ligações.

## 4 Conclusões

A relaxação estrutural irreversível da fase amorfa do tungstato de zircônio foi explorada por meio das técnicas de ressonância magnética nuclear de estado sólido do núcleo  $^{17}\text{O}$  (MAS-RMN) e espectroscopias vibracionais de modo a procurar compreender o mecanismo envolvido neste processo. Além disso, por este fenômeno estar distribuído em uma ampla faixa de temperatura e, conseqüentemente, possuir uma distribuição de energias de ativação foi calculado o espectro de energias envolvidos durante a relaxação estrutural por meios de medidas de MDSC.

Embora os resultados de DRX sejam importantes para determinação da estrutura do material, somente a partir dos resultados obtidos por RMN do estado sólido foi possível obter informações sobre o ambiente químico local durante a relaxação da estrutura amorfa do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Ou seja, somente através da técnica de RMN foi possível identificar os oxigênios envolvidos na recristalização parcial da amostra.

O estudo da evolução dos oxigênios (em particular do oxigênio terminal, indicado por O4 no espectro de RMN da fase cristalina) presentes na estrutura do material amorfo durante a relaxação revelou que durante o processo não ocorre a quebra das ligações W-O formadas durante a amorfização. O deslocamento do pico do  $^{17}\text{O}$  observado nos espectros de RMN das amostras amorfas após diferentes temperaturas de aquecimento indica que o processo de relaxação envolve rearranjos locais da estrutura. Uma possível inferência sobre o mecanismo por trás deste rearranjo envolveria a reconfiguração da estrutura para estados com agrupamentos de menor volume livre.

Nós assumimos que este rearranjo local pode ser interpretado como uma mudança termoativada irreversível na concentração de volumes livres. Esta mudança é caracterizada por uma distribuição contínua de energias de ativação ao invés de um único valor. Nesta abordagem, consideramos que a relaxação pode ser descrita por um sistema de dois níveis (TLS) e o espectro destas energias, calculado a partir de medidas de MDSC do calor liberado durante a relaxação, exibe dois máximos (em aproximadamente 1.4 eV e 2.7 eV) que corresponderiam a transições para configurações com menor energia local.

Com o espectro de ativação calculado foi possível simular o processo em condições variadas. Esta simulação revelou o fato de que a relaxação estrutural do tungstato de zircônio está ocorrendo a todo o instante, a qualquer temperatura. O aumento da temperatura acelera o processo de tal forma que permite a sua observação no período de tempo típico dos experimentos.

Além disso, a partir da estimativa preliminar da energia de ativação da recristalização, por meio de medidas de DSC, demonstrou que a energia necessária para que ocorra

quebra de ligação na estrutura amorfa é superior às aquelas determinadas no espectro da relaxação estrutural.

Como continuidade deste trabalho pretende-se determinar de forma mais rigorosa a energia de ativação da recristalização estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio que envolve a quebra das ligações W-O formadas durante a amorfização.

# Referências

- 1 PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. d. Amorfização do  $ZrW_2O_8$  induzida por altas pressões. *Cerâmica*, scielo, v. 51, p. 399 – 407, 12 2005. ISSN 0366-6913. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132005000400015&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132005000400015&nrm=iso)>. Citado na página 15.
- 2 GRAHAM, J. et al. A new ternary oxide,  $ZrW_2O_8$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 42, n. 11, p. 570, 1959. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 19.
- 3 MARTINEK, C.; HUMMEL, F. A. Linear thermal expansion of 3 tungstates. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 51, n. 4, p. 227, 1968. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 19.
- 4 MARY, T. A. et al. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 kelvin in  $ZrW_2O_8$ . *Sci.*, v. 272, n. 5258, p. 90–92, 1996. Citado 5 vezes nas páginas 15, 17, 19, 20 e 21.
- 5 PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. da. Pressure-induced amorphization and negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$ . *Science*, v. 280, n. 5365, p. 886–889, 1998. Citado 5 vezes nas páginas 15, 21, 23, 24 e 25.
- 6 RAMIREZ, A. P.; KOWACH, G. R. Large low temperature specific heat in the negative thermal expansion compound. *Phys. Rev. Lett.*, v. 80, p. 4903–4906, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 23.
- 7 CATAFESTA, J. et al. Tunable linear thermal expansion coefficient of amorphous zirconium tungstate. *J. Amer. Cer. Soc.*, v. 89, n. 7, p. 2341–2344, 2006. Citado 6 vezes nas páginas 15, 21, 24, 27, 29 e 68.
- 8 ARORA, A. K. et al. The pressure-amorphized state in zirconium tungstate: a precursor to decomposition. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, n. 7, p. 1025, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 15, 24 e 27.
- 9 RAMOS, G. R. et al. Exothermic relaxation and endothermic recrystallization of amorphous zirconium tungstate. *Phys. Rev. B*, v. 84, n. 9, 2011. Citado 7 vezes nas páginas 15, 25, 28, 29, 35, 52 e 67.
- 10 LORENZI, F. R. L. *Montagem de um dispositivo para espectroscopia de ressonância de ultrassom e aplicação na análise da relaxação estrutural da fase amorfa do tungstato de zircônio*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Caxias do Sul - UCS, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 15, 29, 52 e 68.
- 11 RHICHERSON, D. W. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. [S.l.]: Taylor & Francis, 2006. v. 29. Citado na página 16.
- 12 MILLER, W. et al. Negative thermal expansion: a review. *J. Mater. Sci.*, v. 44, n. 20, p. 5441–5451, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 19.
- 13 EVANS, J. S. O. Negative thermal expansion materials. *J. Chem. Soc.*, p. 3317–3326, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17 e 20.

- 14 ROY, R.; AGRAWAL, D. K.; MCKINSTRY, H. A. Very low thermal expansion coefficient materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 19, n. 1, p. 59–81, 1989. Citado na página 17.
- 15 CHONG, N. C.; NANNAJI, S.; NAM, P. S. Negative thermal expansion ceramics: A review. *Mat. Sci Eng. R*, v. 95, n. 0, p. 303–308, 1987. Citado na página 17.
- 16 SLEIGHT, A. W. Isotropic negative thermal expansion. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 28, n. 1, p. 29–43, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 21.
- 17 SLEIGHT, A. W. Thermal contraction. *Endeavour*, v. 19, n. 2, p. 64–68, 1995. Citado na página 17.
- 18 BARRERA, G. D. et al. Negative thermal expansion. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 17, n. 4, p. R217, 2005. Citado na página 17.
- 19 EVANS, J. S. O.; MARY, T. A.; SLEIGHT, A. W. Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family. *J. Solid State Chem.*, v. 133, n. 2, p. 580–583, 1997. Citado na página 17.
- 20 EVANS, J. S. O. et al. Negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$  and  $HfW_2O_8$ . *Chem. Mater.*, v. 8, n. 12, p. 2809–2823, 1996. Citado 4 vezes nas páginas 17, 21, 23 e 52.
- 21 EVANS, J. S. O.; MARY, T. A.; SLEIGHT, A. W. Negative thermal expansion in  $Sc_2(WO_4)_3$ . *J. Solid State Chem.*, v. 137, p. 148–160, 1998. Citado na página 17.
- 22 QI, J.; HALLORAN, J. Negative thermal expansion artificial material from iron-nickel alloys by oxide co-extrusion with reductive sintering. *J. Mater. Sci.*, v. 39, n. 13, p. 4113–4118, 2004. Citado na página 17.
- 23 SALVADOR, J. R. et al. Zero thermal expansion in YbGaGe due to an electronic valence transition. *Nature*, v. 425, p. 702–705, 2003. Citado na página 17.
- 24 GOVINDARAJ, R.; SUNDAR, C. S.; ARORA, A. K. Atomic scale study of negative thermal expansion in zirconium tungstate. *Phys. Rev. B*, v. 76, p. 012104, 2007. Citado na página 17.
- 25 TUCKER, M. G. et al. Negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$ : Mechanisms, rigid unit modes, and neutron total scattering. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 255501, 2005. Citado na página 17.
- 26 KENNEDY, C. A.; WHITE, M. A. Unusual thermal conductivity of the negative thermal expansion material,  $ZrW_2O_8$ . *Solid State Commun.*, v. 134, n. 4, p. 271 – 276, 2005. Citado na página 17.
- 27 KORTHUIS, V. et al. Negative thermal expansion and phase transitions in the  $ZrV_{2-x}P_xO_7$  series. *Chem. Mater.*, v. 7, n. 2, p. 412–417, 1995. Citado na página 17.
- 28 LIGHTFOOT, P. et al. The widespread occurrence of negative thermal expansion in zeolites. *J. Mater. Chem.*, v. 11, p. 212–216, 2001. Citado na página 17.
- 29 WELCHE, P. R. L.; HEINE, V.; DOVE, M. T. Negative thermal expansion in beta-quartz. *Phys. Chem. Miner.*, v. 26, n. 1, p. 63–77, 1998. Citado na página 17.

- 30 GOODWIN, A. L. et al. Colossal positive and negative thermal expansion in the framework material  $\text{Ag}_3[\text{CO}(\text{CN})_6]$ . *Science*, v. 319, p. 794–797, 2008. Citado na página 17.
- 31 CHAPMAN, K. W.; CHUPAS, P. J.; KEPERT, C. J. Compositional dependence of negative thermal expansion in the prussian blue analogues  $\text{M}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_6$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$ ). *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, n. 21, p. 7009–7014, 2006. Citado na página 17.
- 32 MARGADONNA, S.; PRASSIDES, K.; FITCH, A. N. Zero thermal expansion in a prussian blue analogue. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 126, n. 47, p. 15390–15391, 2004. Citado na página 17.
- 33 GOODWIN, A. L.; CHAPMAN, K. W.; KEPERT, C. J. Guest-dependent negative thermal expansion in nanoporous prussian blue analogues  $\text{M}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_{6 \cdot x}\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $\text{m} = \text{zn, cd}$ ). *J. Am. Chem. Soc.*, v. 127, n. 51, p. 17980–17981, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- 34 MATSUDA, T. et al. Universal thermal response of the prussian blue lattice. *Phys. Rev. B*, v. 79, p. 172302, 2009. Citado na página 17.
- 35 ADAK, S. et al. Thermal expansion in 3d-metal prussian blue analogs — a survey study. *J. Solid State Chem.*, v. 184, n. 11, p. 2854–2861, 2011. ISSN 0022-4596. Citado na página 17.
- 36 CATAFESTA, J. et al. Pressure-enhanced decomposition of  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . *J. Phys. Chem. Solids*, v. 77, p. 151–156, 2015. Citado na página 17.
- 37 MITTAL, R. et al. Negative thermal expansion in cubic  $\text{ZrMo}_2\text{O}_8$ : Inelastic neutron scattering and lattice dynamical studies. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 70, p. 214303, 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.214303>>. Citado na página 17.
- 38 HO, C. Y. C. Y. *Thermal expansion of solids (CINDAS data series on material properties)*. [S.l.]: ASM International, 1998. Citado na página 19.
- 39 EVANS, J. S. O. et al. Thermal expansion in the orthorhombic gamma phase of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Phys. Rev. B*, v. 60, n. 21, p. 14643–14648, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 21.
- 40 CHANG, L. L. Y.; SCROGER, M. G.; PHILLIPS, B. Condensed phase relations in the systems  $\text{ZrO}_2/\text{WO}_2/\text{WO}_3$  and  $\text{HfO}_2/\text{WO}_2/\text{WO}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 50, n. 4, p. 211–215, 1967. ISSN 1551-2916. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 52.
- 41 OKADA, Y.; TOKUMARU, Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 k. *J. Appl. Phys.*, v. 56, n. 2, p. 314–320, 1984. Citado na página 20.
- 42 DUAN, N.; KAMESWARI, U.; SLEIGHT, A. W. Further contraction of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *J. Am. Chem. Soc.*, v. 121, n. 44, p. 10432–10433, 1999. Citado na página 20.
- 43 GRZECHNIK, A. et al. A new polymorph of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  synthesized at high pressures and high temperatures. *Chem. Mater.*, v. 13, n. 11, p. 4255–4259, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 24.

- 44 HAMPSON, M. R.; EVANS, J. S. O.; HODGKINSON, P. Characterization of oxygen dynamics in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *J. Am. Chem. Soc.*, v. 127, n. 43, p. 15175–15181, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 21, 25, 46 e 61.
- 45 EVANS, J. S. O.; DAVID, W. I. F.; SLEIGHT, A. W. Structural investigation of the negative-thermal-expansion material  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, v. 55, n. 3, p. 333–340, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768198016966>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 52.
- 46 PRYDE, A. K. A. et al. Origin of the negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 8, n. 50, p. 10973, 1996. Citado na página 23.
- 47 ERNST, G. et al. Phonon density of states and negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Nature*, v. 396, n. 3, p. 147–149, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/24115>>. Citado na página 23.
- 48 CAO, D. et al. Frustrated soft modes and negative thermal expansion in. *Phys. Rev. Lett.*, v. 89, p. 215902, 2002. Citado na página 23.
- 49 CAO, D. et al. Correlated atomic motions in the negative thermal expansion material a local structure study. *Phys. Rev. B*, v. 68, p. 014303, 2003. Citado na página 23.
- 50 TUCKER, M. G. et al. Negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ : Mechanisms, rigid unit modes, and neutron total scattering. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 255501, 2005. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.255501>>. Citado na página 23.
- 51 GAVA, V.; MARTINOTTO, A. L.; PEROTTONI, C. A. First-principles mode gruneisen parameters and negative thermal expansion in  $\alpha\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 109, p. 195503, 2012. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.195503>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 67.
- 52 SHARMA, S. M.; SIKKA, S. Pressure induced amorphization of materials. *Prog. Mater Sci.*, v. 40, n. 1, p. 1–77, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- 53 EVANS, J. S. O. et al. Compressibility, phase transitions, and oxygen migration in zirconium tungstate,  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Science*, v. 275, n. 5296, p. 61–65, 1997. Citado na página 23.
- 54 UMEMOTO, K. et al. Anomalous pressure-induced transition(s) in ice XI. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, p. 105502, 2004. Citado na página 24.
- 55 FIGUEIREDO, C. A. et al. Compression mechanism and pressure-induced amorphization of gamma- $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ). *Phys. Rev. B*, v. 76, n. 18, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- 56 RAVINDRAN, T. R.; ARORA, A. K.; MARY, T. A. High-pressure raman spectroscopic study of zirconium tungstate. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 13, n. 50, p. 11573, 2001. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/13/i=50/a=316>>. Citado na página 24.
- 57 GALLARDO-AMORES, J. M. et al. XRD study of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  versus temperature and pressure. *Int. J. Inorg. Mater.*, v. 2, n. 1, p. 123–129, 2000. Citado na página 24.

- 58 PEREIRA, A. S.; PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. da. Raman spectroscopy as a probe for in situ studies of pressure-induced amorphization: some illustrative examples. *J. Raman Spectrosc.*, v. 34, n. 7-8, p. 578–586, 2003. Citado na página 24.
- 59 HAMPSON, M. R. et al. Synthesis and NMR studies of  $^{17}\text{O}$  enriched  $\text{AM}_2\text{O}_8$  phases. *Solid State Sci.*, v. 7, n. 7, p. 819–826, 2005. ISSN 1293-2558. Selected articles from the 4th International Conference on Inorganic Materials Antwerp, Belgium 19-21 Septembre 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255805000397>>. Citado 3 vezes nas páginas 25, 47 e 49.
- 60 HAMPSON, M. R. *Structure and dynamics in framework materials*. Tese (PHD Thesis) — Durham University, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 25, 46 e 47.
- 61 KEEN, D. A. et al. Structural description of pressure-induced amorphization in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 98, p. 225501, 2007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.225501>>. Citado na página 25.
- 62 VARGA, T.; WILKINSON, A. P. Zirconium coordination change upon the pressure-induced amorphization of cubic  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{ZrMo}_2\text{O}_8$ . *Phys. Rev. B*, v. 79, p. 224119, 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.224119>>. Citado na página 25.
- 63 ARORA, A. K.; OKADA, T.; YAGI, T. Structural analysis of pressure-amorphized zirconium tungstate. *Phys. Rev. B*, v. 81, n. 13, 2010. Citado na página 25.
- 64 KEEN, D. A. et al. Diffraction study of pressure-amorphized  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  using in situ and recovered samples. *Phys. Rev. B*, v. 83, n. 6, 2011. Citado na página 25.
- 65 PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E.; JORNADA, J. A. H. da. Entropy increase in the amorphous-to-crystalline phase transition in zirconium tungstate. *Solid State Commun.*, v. 134, n. 5, p. 319–322, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 27.
- 66 VARGA, T. et al. Heats of formation for several crystalline polymorphs and pressure-induced amorphous forms of  $\text{AMo}_2\text{O}_8$  (A = Zr, Hf). *Chem. Mat.*, v. 19, n. 3, p. 468–476, 2007. Citado na página 27.
- 67 RAMOS, G. R. *Relaxação exotérmica e recristalização do tungstato de zircônio amorfo*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Caxias do Sul - UCS, 2011. Citado na página 29.
- 68 ROURA, P.; FARJAS, J. Structural relaxation kinetics for first- and second-order processes: Application to pure amorphous silicon. *Acta Mater.*, v. 57, n. 7, p. 2098 – 2107, 2009. Citado na página 30.
- 69 PRIMAK, W. Large temperature range annealing. *J. Appl. Phys.*, v. 31, p. 1524–1533, 1960. Citado na página 30.
- 70 GIBBS, M. R. J.; EVETTS, J. E.; LEAKE, J. A. Activation energy spectra and relaxation in amorphous materials. *J. Mater. Sci.*, v. 18, n. 1, p. 278–288, 1983. ISSN 0022-2461. Citado 3 vezes nas páginas 30, 60 e 68.

- 71 KAWAKAMI, K.; PIKAL, M. J. Calorimetric investigation of the structural relaxation of amorphous materials: Evaluating validity of the methodologies. *J. Pharm. Sci.*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 94, n. 5, p. 948–965, 2005. ISSN 1520-6017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jps.20298>>. Citado na página 30.
- 72 HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIN, H. J. *Differential Scanning Calorimetry: an introduction for practitioners*. [S.l.]: Springer, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 30, 38 e 39.
- 73 CHIAVARI, E. *Differential Scanning Calorimetry: Applications in Fat and Oil Technology*. [S.l.]: CRC Press, 2014. Citado na página 30.
- 74 PRIMAK, W. Kinetics of processes distributed in activation energy. *Phys. Rev.*, v. 100, n. 6, p. 1677–1689, 1955. PR. Citado 4 vezes nas páginas 31, 40, 41 e 69.
- 75 LIDE, D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. Taylor and Francis, 2004. (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed, v. 85). ISBN 9780849304859. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=WDI18hA006AC>>. Citado na página 31.
- 76 BURNHAM, A. K. An nth-order gaussian energy distribution model for sintering. *Chemical Engineering Journal*, v. 108, n. 1–2, p. 47 – 50, 2005. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894704004218>>. Citado na página 31.
- 77 BOBROV, O. P.; KHONIK, V. A.; ZHELEZNY, V. S. Determination of activation energy spectra of irreversible structural relaxation of metallic glasses using non-isothermal stress relaxation data. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 223, n. 3, p. 241 – 249, 1998. ISSN 0022-3093. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309397004456>>. Citado na página 31.
- 78 PLACZEK, G.; BLANCH, G. *The Functions En(x)*. [S.l.]: Nat. Research Council of Canada, 1946. (National Research Council of Canada). Citado na página 32.
- 79 PARKER, R. L. Understanding inverse theory. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 5, n. 1, p. 35–64, 1977. Citado na página 33.
- 80 HADAMARD, J. Sur les problèmes aux dérivées partielles et leur signification physique. *Princeton University Bulletin*, v. 13, p. 49–52, 1902. Citado na página 33.
- 81 WEN, H. L.; LIN, J.; LO, Y. L. *Process for preparation of zirconium tungstate ceramic body, zirconium tungstate ceramic body prepared thereby, and temperature compensated fiber bragg grating device*. 2005. US Patent 6,936,235. Citado na página 34.
- 82 MISSEL, F. P.; JORNADA, J. A. H. D.; PEROTTONI, C. A. *Material para reduzir a protusão térmica dos pólos em gravação magnética*. 2006. BR 0000220605917091. Citado na página 34.
- 83 D'ALMEIDA, O.; WOYDT, M.; AUDREN, J. T. *Materials of active-piston actuators*. 2007. US Patent 7,298,068. Citado na página 34.
- 84 CLEARFIELD, A.; BLESSING, R. H. The preparation of a crystalline basic zirconium tungstate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 36, n. 5, p. 1174–1176, 1974. Citado na página 34.

- 85 WU, H.; BADRINARAYANAN, P.; KESSLER, M. R. Effect of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and negative thermal expansivity of zirconium tungstate nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 95, n. 11, p. 3643–3650, 2012. ISSN 1551-2916. Citado na página 34.
- 86 MEYER, C. D. et al. Processing effects on the microstructure observed during densification of the NTE-compound  $ZrW_2O_8$ . *Cryst. Eng.*, v. 5, n. 3-4, p. 469–478, 2002. ISSN 1463-0184. Citado na página 34.
- 87 VERDON, C.; DUNAND, D. C. High-temperature reactivity in the  $ZrW_2O_8$ -Cu system. *Scripta Mater.*, v. 36, n. 9, p. 1075 – 1080, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646296004812>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.
- 88 KOFTEROS, M. et al. A preliminary study of thermal expansion compensation in cement by  $ZrW_2O_8$  additions. *Scripta Mater.*, v. 45, n. 4, p. 369 – 374, 2001. Citado na página 34.
- 89 HOLZER, H.; DUNAND, D. C. Phase transformation and thermal expansion of Cu/ $ZrW_2O_8$  metal matrix composites. *J. Mater. Res.*, v. 14, p. 780–789, 3 1999. Disponível em: <[http://journals.cambridge.org/article\\_S0884291400048081](http://journals.cambridge.org/article_S0884291400048081)>. Citado na página 35.
- 90 BUYSSER, K. D. et al.  $ZrO_2$ - $ZrW_2O_8$  composites with tailor-made thermal expansion. *Ceram. Silik.*, v. 48, n. 4, p. 139–144, 2004. ISSN 0862-5468. Citado na página 35.
- 91 LOMMENS, P. et al. Synthesis and thermal expansion of  $ZrO_2$ / $ZrW_2O_8$  composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 25, n. 16, p. 3605–3610, 2005. ISSN 0955-2219. Citado na página 35.
- 92 SHERMAN, V. W. F.; STADTMULLER, A. A. Hochdruck-experimente: Experimental techniques in high-pressure research. . *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, v. 36, n. 11, p. 1227–1228, 1988. Citado na página 36.
- 93 CATAFESTA, J. *Comportamento estrutural sob pressão de materiais com expansão térmica anômala*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2011. Citado na página 37.
- 94 CARVAJAL, J. R. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, 1990. Citado 3 vezes nas páginas 38, 49 e 52.
- 95 VERDONCK, E.; SCHAAP, K.; THOMAS, L. C. A discussion of the principles and applications of modulated temperature DSC (MTDSC). *Inter. J. Pharm.*, v. 192, n. 1, p. 3–20, 1999. Citado na página 38.
- 96 HANSEN, P. C. Regularization tools version 4.1 (for Matlab version 7.3). *Numer. Algorithms*, v. 46, p. 189–194, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 43.
- 97 HANSEN, P. *Discrete Inverse Problems: Insight and Algorithms*. Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM, 3600 Market Street, Floor 6, Philadelphia, PA 19104), 2010. (Fundamentals of Algorithms). ISBN 9780898718836. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=r-uK2bzAUrUC>>. Citado na página 42.

- 98 HSIAO, G. C.; WENDLAND, W. L. A finite element method for some integral equations of the first kind. *J. Math. Anal. Appl.*, v. 58, n. 3, p. 449–481, 1977. ISSN 0022-247X. Citado na página 42.
- 99 EATON, J. W.; BATEMAN, D.; HAUBERG S. WEHBRING, R. *GNU Octave version 3.8.1 manual: a high-level interactive language for numerical computations*. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2014. ISBN 1441413006. Disponível em: <<http://www.gnu.org/software/octave/doc/interpreter>>. Citado na página 43.
- 100 GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*. [S.l.]: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002. Citado 3 vezes nas páginas 44, 46 e 47.
- 101 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Principles of instrumental analysis*. [S.l.]: Brooks/Cole, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 45.
- 102 JACOBSEN, N. E. *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*. [S.l.]: Wiley, 2007. Citado na página 45.
- 103 KAUFMANN, E. N. *Characterization of materials*. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2003. Citado na página 46.
- 104 GEROTHANASSIS, I. P. Oxygen-17 NMR spectroscopy: Basic principles and applications (part II). *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, v. 57, n. 1, p. 1–110, 2010. ISSN 0079-6565. Citado na página 46.
- 105 POLENOVA, T.; GUPTA, R.; GOLDBOURT, A. Magic Angle Spinning NMR spectroscopy: A versatile technique for structural and dynamic analysis of solid-phase systems. *Anal. Chem.*, v. 87, n. 11, p. 5458–5469, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 48.
- 106 RECH, G. L. *Efeito da Relaxação Estrutural Sobre a Permissividade Dielétrica do Tungstato de Zircônio Amorfo*. Tese (Trabalho de conclusão de curso) — Universidade de Caxias do Sul, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 68.
- 107 SOLEILHAVOUP, A. et al. Using O-17 solid-state NMR and first principles calculation to characterise structure and dynamics in inorganic framework materials. *Magn. Reson. Chem.*, v. 45, n. S, 2007. Citado na página 62.
- 108 EGAMI, T. Structural relaxation in amorphous alloys - compositional short range ordering. *Materials Research Bulletin*, v. 13, n. 6, p. 557 – 562, 1978. ISSN 0025-5408. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540878901782>>. Citado na página 67.
- 109 KRONMÜLLER, H. The role of two-level systems in amorphous metallic alloys. ii. micromagnetic theory of magnetic after-effects in amorphous ferromagnets. *physica status solidi (b)*, WILEY-VCH Verlag, v. 127, n. 2, p. 531–541, 1985. ISSN 1521-3951. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2221270213>>. Citado na página 68.
- 110 PAZ, A. P. et al. Identification of structural motifs as tunneling two-level systems in amorphous alumina at low temperatures. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 90, p. 224202, Dec 2014. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.224202>>. Citado na página 68.

- 111 HYGATE, G.; GIBBS, M. R. J. Irreversible structural relaxation in amorphous pd 82 si 18 : a two-level-systems analysis. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 2, n. 6, p. 1425, 1990. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/2/i=6/a=003>>. Citado na página 68.
- 112 FANTINI, P.; FERRO, M.; CALDERONI, A. Field-accelerated structural relaxation in the amorphous state of phase change memory. *Applied Physics Letters*, v. 102, n. 25, 2013. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/102/25/10.1063/1.4812352>>. Citado na página 68.
- 113 PHILLIPS, W. A. Two-level states in glasses. *Reports on Progress in Physics*, v. 50, n. 12, p. 1657, 1987. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0034-4885/50/i=12/a=003>>. Citado na página 68.
- 114 KRONMÜLLER, H. Theory of magnetic after-effects in ferromagnetic amorphous alloys. *Philosophical Magazine Part B*, v. 48, n. 2, p. 127–150, 1983. Citado na página 68.