

SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO VIA ULTRASSONIFICAÇÃO

S. L. Mineiro¹, R. B. Marques²

¹ Laboratório Associado de Sensores e Materiais
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Av. dos Astronautas, 1758, Jardim da Granja - CEP 12227-010, São José dos Campos-SP, Brasil

² Instituto de Ciência e Tecnologia, UNIFESP, São José dos Campos, SP, Brasil
E-mail: sergiomineiro@gmail.com

RESUMO

O ramo da sonoquímica estuda a influência da irradiação de ondas ultrassônicas sobre soluções químicas. Em sistemas cerâmicos, quando os reagentes estão em suspensão, significativas alterações químicas e físicas podem ocorrer pelo efeito ultrassom, que são originários principalmente dos fenômenos de cavitação acústica. Como consequência, os materiais tornam-se mais reativos, facilitando a síntese final e podendo reduzir a temperatura e o tempo de tratamento térmico das cerâmicas, quando comparado aos processos convencionais. Neste trabalho o objetivo foi a utilização da ultrassonificação na obtenção de pós de zircônia. A síntese do material foi realizada pela rota química de precipitação, utilizando oxicloreto de zircônio como material precursor. As propriedades dos pós obtidos apresentaram partículas na faixa de tamanho nanométrico com certo estado de aglomeração. A estrutura cristalina apresentou uma evolução da fase tetragonal para a fase monoclinica, fato relacionado com o tamanho das partículas obtidas e com a temperatura de calcinação.

Palavras-chave: nanopartículas, zircônia, sonoquímica, fase cristalina, microscopia.

INTRODUÇÃO

O emprego do ultrassom em sínteses químicas, área conhecida como sonoquímica, permite a síntese de uma grande variedade de materiais, inclusive nanoestruturados, a partir da irradiação do ultrassom. Neste método se estuda a influência das ondas ultrassônicas nos sistemas químicos e nos materiais por eles obtidos. Para que o ultrassom seja gerado, uma corrente elétrica alternada de alta

frequência é aplicada a um material piezoelétrico conectado ao componente metálico, usualmente titânio ^(1,2). Com a transmissão de energia, significativos efeitos ocorrem, como alterações físicas e químicas. Estes efeitos são principalmente causados pelos fenômenos de cavitação acústica, onde ocorre a formação, crescimento e colapso de microbolhas de gás no interior da solução. O colapso das bolhas gera altas tensões de cisalhamento e forças hidrodinâmicas que conseguem modificar estruturas químicas, devido as condições especiais de temperatura, de pressão e taxa de resfriamento. Devido ao efeito de alta taxa de reação com condições de reação controláveis, o método de ultrassom tem capacidade para alteração da morfologia superficial, na composição e na reatividade do material particulado, como é o caso dos pós cerâmicos ^(3,4).

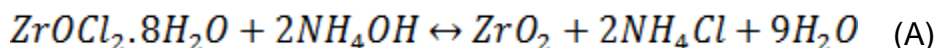
O dióxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2), é um óxido que vem sendo utilizado como um material com grandes aplicações tanto na área científica quanto na tecnológica, devido às suas excelentes propriedades elétricas e estruturais. As cerâmicas produzidas a partir da zircônia possuem alta rigidez, dureza, resistência química e baixa condutividade térmica ⁽⁵⁾. O óxido de zircônio puro, sem agentes dopantes, à pressão ambiente, apresenta três estruturas diferentes até seu ponto de fusão em 2650 °C, em temperatura ambiente possui estrutura monoclinica, a 1170 °C passa para a fase tetragonal e em 2370 °C possui a estrutura cúbica do tipo fluorita ⁽⁵⁾. A zircônia para ser utilizada como material estrutural requer a estabilização das fases tetragonal e cúbica. Esta transformação evita a mudança reversível tetragonal para monoclinica, que ocorre durante o resfriamento da cerâmica, a qual foi sujeita à temperaturas superiores a de transformação de fase. Durante o aquecimento ocorre um aumento de 3 a 5% em seu volume, isso gera a propagação das discordâncias, causando trincas que podem levar o material a fratura. Sendo assim, o uso de cerâmicas de zircônia pura como elementos estruturais é inviabilizado em altas temperaturas ⁽⁶⁾. Dependendo do dopante escolhido, do pH utilizado na síntese, do método de preparação, da temperatura e do mecanismo cinético, as propriedades da zircônia estabilizada podem ser alteradas ⁽⁷⁾. A zircônia parcialmente estabilizada possui uma resistência mecânica elevada, devido à introdução de átomos estabilizantes na rede, provocando vacâncias de oxigênio e mantendo o balanço das cargas. A zircônia totalmente estabilizada na forma tetragonal possui grande aplicação mecânica e estrutural devido à sua alta resistência mecânica, rigidez e resistência a impactos. A zircônia

totalmente estabilizada na forma cúbica é aplicável principalmente em elementos de aquecimento, sensores de oxigênio e células de combustível, devido principalmente à alta mobilidade dos íons oxigênio em sua estrutura ⁽⁸⁾.

Neste trabalho relatamos a preparação de nanopartículas de óxido de zircônio através da utilização de ultrassonificação. As propriedades dos pós sintetizados, como morfologia e tamanho de partículas, estado de aglomeração das partículas e as fases cristalinas obtidas, serão correlacionadas com os parâmetros adotados no processamento por ultrassom, como o tempo de operação e a potência; e com parâmetros de calcinação, como tempo e as temperaturas utilizadas no tratamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados neste trabalho eram de grau analítico. O processador ultrassônico utilizado na pesquisa é do fabricante Sonics modelo Vibra-Cell VCX750. Foram realizadas duas sínteses (A e B) do pó de zircônia, diferenciando-se pelos parâmetros de processamento de ultrassonificação, partindo-se do oxiclreto de zircônio octo-hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$). A reação global da reação pode ser mostrada pela Equação (A):



Na síntese A, inicialmente diluiu-se com auxílio do ultrassom o oxiclreto de zircônio em água durante 15 minutos com amplitude de 70%. Após a diluição, adicionou-se lentamente hidróxido de amônio, obteve-se uma solução espessa de cor branca, atingindo temperaturas de aproximadamente 65 °C com 15 minutos de ultrassom. O pH medido foi de aproximadamente 10. Após a mistura, o material foi submetido a ciclos de filtração a vácuo e lavagens utilizando água deionizada. Nitrato de prata foi utilizado para observar a existência de resíduos após a lavagem. Por fim, foi realizado dois ciclos de lavagens utilizando álcool etílico seguido de filtragem do material. O processo de secagem foi realizado de maneira dinâmica, utilizando-se um rotoevaporador, com o banho na temperatura de aproximadamente 80 °C durante 1h. Após o processo de secagem o material seguiu para a calcinação. Foram determinadas as seguintes temperaturas para os estudos: 400 °C, 500 °C, 550 °C, 700 °C, 850 °C e 1000 °C. As temperaturas foram atingidas com uma taxa

de aquecimento de 10 °C por minuto e permanência por 1 h na temperatura. Após a calcinação, o material foi pesado e caracterizado.

A identificação das fases cristalinas foi realizada por difratometria de raios X (DRX). O difratômetro utilizado é da marca Panalytical modelo X`Pert. A identificação das fases presentes foi feita utilizando o programa X`Pert HighScore. Os picos observados pelo difratograma foram comparados com as fichas do JCPDS/ICDD, encontradas no banco de dados do programa. Os parâmetros estabelecidos para a análise das amostras foram radiação $K\alpha_{Cu}$ obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de 2θ entre 10 e 90° e varredura com passo angular de 0,02°. O tamanho médio de cristalito das amostras calcinadas foi realizado pela Equação (B). O cálculo foi determinado pela medida da largura a meia altura (FWHM) dos picos mais intensos correspondentes às fases monoclinica e tetragonal, segundo a equação de Scherrer ^(9,10).

$$D = (0,9 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (B)$$

Nesta equação, D é o tamanho do cristalito (nm), λ é o comprimento de onda (0,1540 nm), β é a largura a meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de difração. A correção do valor de β foi feita pela subtração do erro associado à configuração do difratômetro, o qual foi determinado pela utilização de uma amostra de silício monocristalino.

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) utilizando um microscópio Tescan Mira3 para observação da morfologia e do tamanho das partículas e o estado de aglomeração das mesmas.

A síntese B teve como objetivo empregar no sistema menor quantidade de energia. Esta síntese foi realizada de maneira similar a síntese A, com algumas modificações de parâmetros. A adição do hidróxido de amônio foi realizada durante a utilização do ultrassom, porém, com controle da temperatura da solução, que permaneceu em aproximadamente 5 °C durante a síntese. A amplitude do ultrassom foi reduzida para 45% e o seu modo de funcionamento foi ajustado para operar de forma pulsada. O método de secagem da síntese B foi alterado para um modo estático, utilizando-se um dessecador em vácuo com sílica-gel para a absorção da

umidade. As temperaturas utilizadas na calcinação se mantiveram as mesmas utilizadas na síntese A, assim como os métodos e parâmetros de análises.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após as etapas de filtração e lavagem das sínteses químicas, os dois materiais preparados foram secos. A perda de massa do pó obtido pela síntese B é maior quanto maior é a temperatura de calcinação, e foi maior em todas as temperaturas de calcinação adotadas quando feita a comparação com o pó obtido pela síntese A. Possivelmente a secagem realizada no rotoevaporador foi incompleta e o material poderia ter ficado por um maior período na temperatura de 80 °C. A eliminação ou a máxima diminuição de substâncias voláteis do material precipitado utilizados na síntese B não ocorreu no processo de secagem, como foi observado na síntese A. A secagem adotada para a síntese A mostrou-se adequada e é dependente do aumento da temperatura de calcinação.

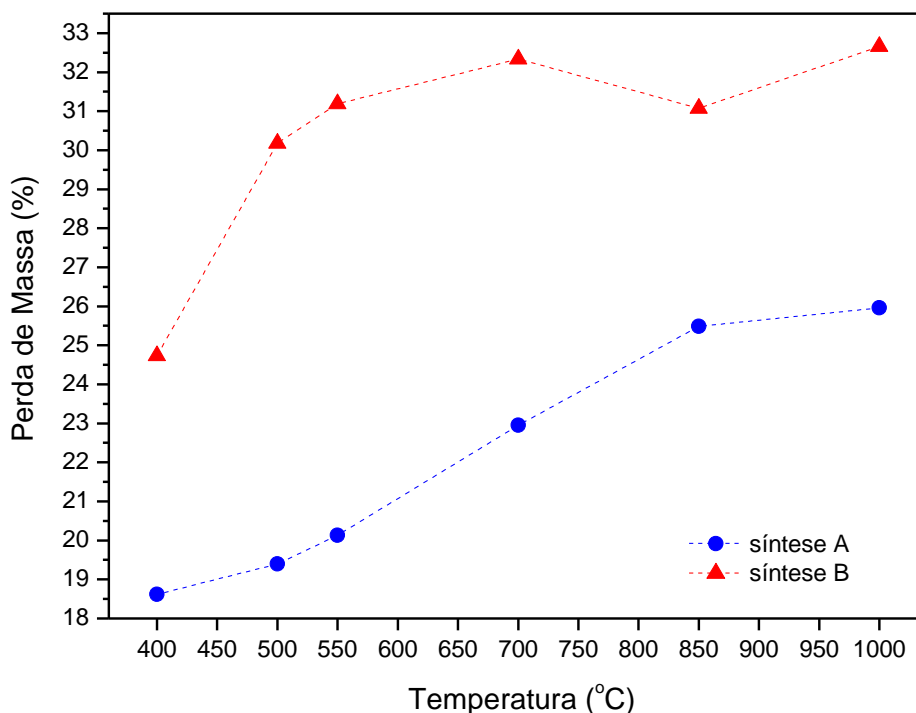


Figura 1. Gráfico da perda de massa dos pós sintetizados em função da temperatura de calcinação.

A Figura 2 mostra as imagens (FESEM) dos pós depois do processo de secagem. Nas micrografias é possível a observação de agregados de

nanopartículas de zircônia tanto nos pós processados pela síntese A como pela B. As análises de difratometria de raios X (não apresentadas) destes dois materiais sintetizados pelo método sonoquímico mostraram que são amorfos.

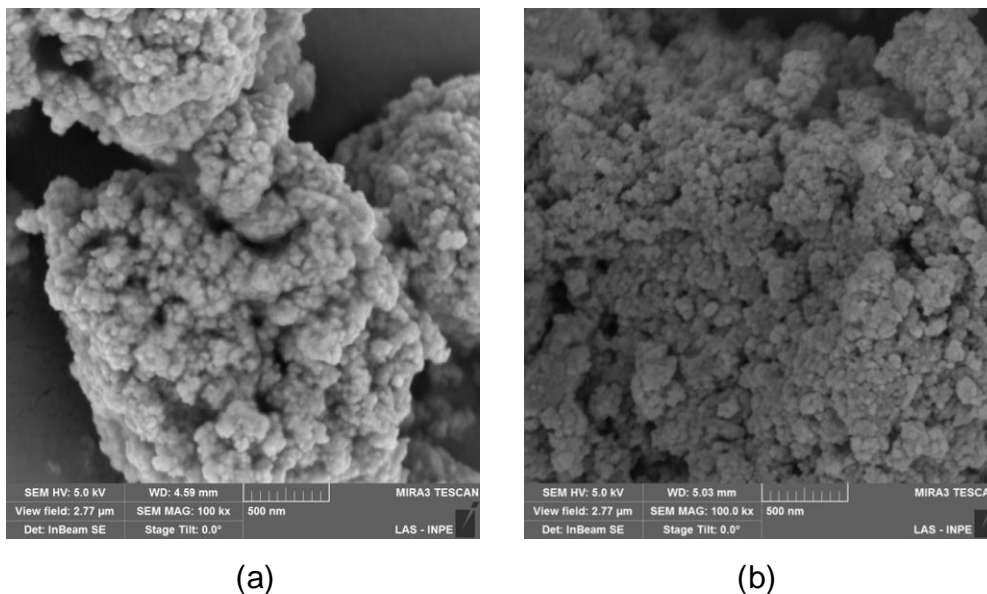


Figura 2. Micrografias do pós após a secagem: (a) síntese A e (b) síntese B.

A Figura 3 compara as imagens de MEV dos pós calcinados. Em comum, independente da temperatura de tratamento térmico e da síntese utilizada, é possível a observação de nanopartículas de zircônia que se aproximam do formato esférico. Aglomerados constituídos pelas nanopartículas também são observados e possuem desde tamanhos nanométricos com agrupamento de poucas partículas até aglomerados de tamanhos micrométricos, estes formados por conjuntos de vários nanoaglomerados. Em todas as temperaturas de calcinação as amostras apontaram aglomerados bem densificados e livre de porosidade. Quanto ao tamanho das partículas, nas imagens apresentadas os pós da síntese B são formados por tamanhos de 20 a 60 nm, 25 a 80 nm e 30 a 100 nm para as calcinações realizadas em 700 °C, 850 °C e 1000 °C respectivamente.

A comparação entre as duas rotas de síntese das amostras calcinadas em 1000 °C (Fig. 3c e 3d) parece indicar uma redução na faixa de tamanhos de partículas do pó sintetizado pela rota A (Fig. 3d). Para os aglomerados observou-se o mesmo comportamento de redução de tamanho para a síntese A. O pó obtido pela síntese A também parece ser composto por partículas e aglomerados com maior presença de poros em relação à síntese B. Neste caso, a aplicação de ondas

ultrassônicas com maior amplitude, ou seja, com maior potência, associada ao efeito sonoquímico na síntese A, teve um efeito de maior influência na solução do que os procedimentos utilizados na síntese B, os quais incluíram o controle da temperatura da solução em 5 °C e a secagem em temperatura ambiente da massa de precipitados formada.

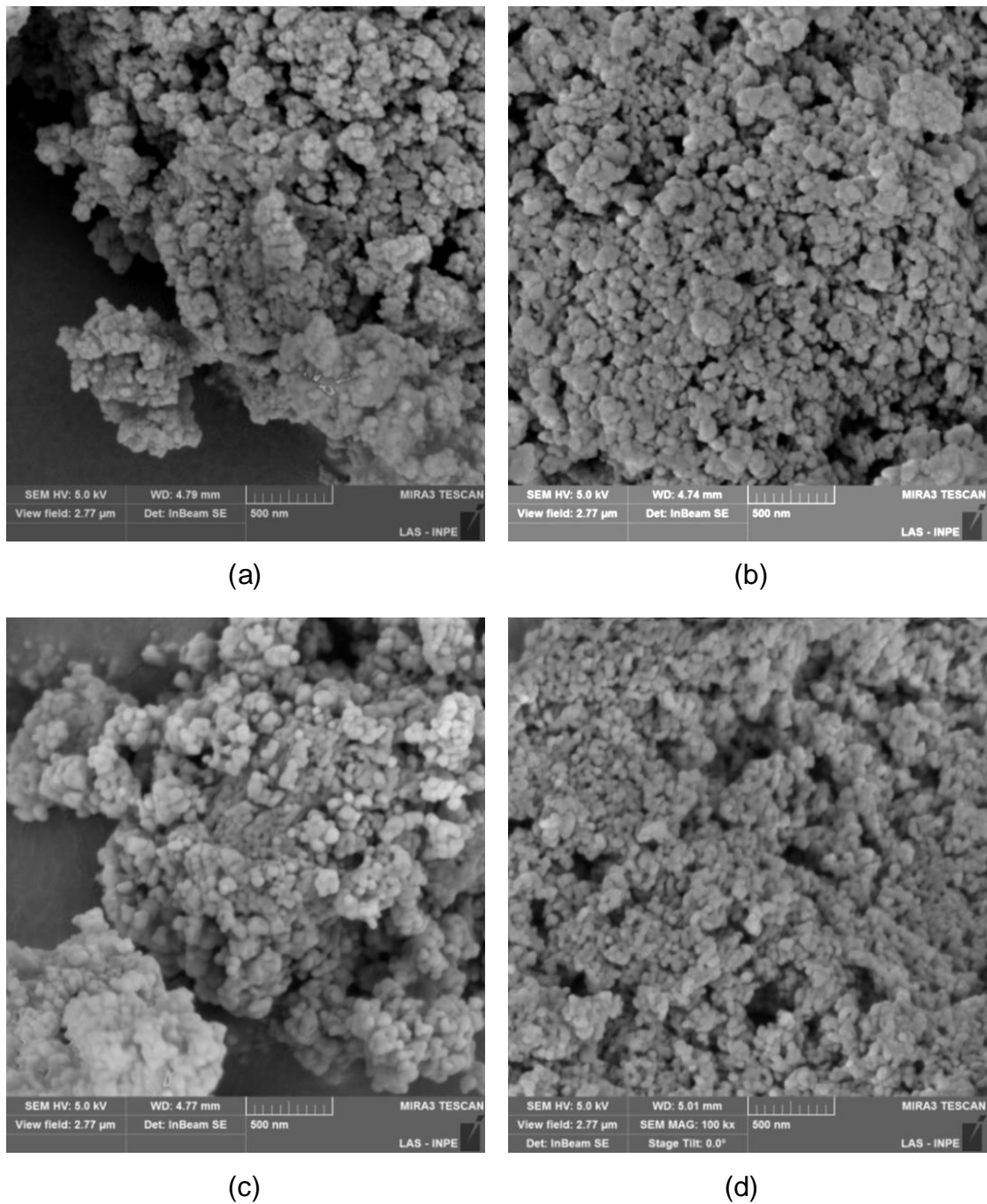


Figura 3. Micrografias dos pós calcinados em (a) 700 °C (b) 850 °C (c) 1000 °C da síntese B e do pó calcinado em 1000 °C da síntese A (d).

Sobre o resultado do estado de aglomeração apresentado pelos pós das duas sínteses estudadas neste trabalho, como é de conhecimento, a energia superficial relacionada às nanopartículas propiciou a formação de aglomerados. A temperatura utilizada na calcinação também reforçou o efeito da aglomeração, conforme pode ser visto na Figura 3. A lavagem do precipitado também pode ter gerado ou intensificado a união das nanopartículas, pois é uma etapa crítica na síntese por precipitação⁽¹¹⁾.

A caracterização por difração de raios X dos pós cerâmicos calcinados da síntese A pode ser visualizada na Figura 4. Os difratogramas dos pós obtidos foram comparados com a base de dados do ICDD e todos os picos de difração foram identificados como sendo da fase monoclinica (ICDD 37-1484) e da fase tetragonal (ICDD 50-1089) do óxido de zircônio. Conforme mencionado, após a etapa de secagem o material precipitado mostrou ser relativamente amorfo e assim permaneceu até a temperatura de 400 °C. No tratamento térmico em 500 °C foi identificada a presença de picos da fase tetragonal, a qual se mantém, aparentemente única, na temperatura de 550 °C. Na temperatura de 700 °C já foi detectada a presença da estrutura cristalina monoclinica, representada com clareza pelos picos em 28,2° e 31,3° no eixo 2θ, mas ainda a fase tetragonal mostrou-se dominante, pela observação das intensidades dos picos mais representativos de cada fase. Na temperatura de 850 °C ocorre uma inversão e os picos da fase monoclinica tornam-se mais intensos e mais aparentes em várias posições, indicando que o processo de transformação da fase tetragonal para monoclinica é crescente. Na máxima temperatura empregada, em 1000 °C, o pico tetragonal de maior intensidade relativa na posição 30,2° ainda aparece no difratograma, confirmando a coexistência das duas fases, mas com predominância da estrutura monoclinica. A síntese B apresentou o mesmo resultado descrito na síntese A. O difratograma mostrado na Figura 5 destaca os picos característicos da fase tetragonal e da monoclinica compreendidos entre 23° e 38° da posição 2θ, evidenciando a evolução das fases com os acréscimos da temperatura de calcinação.

Na precipitação da zircônia pelo processamento via ultrassom o pó sintetizado exhibe uma transformação de fase progressiva à medida que a temperatura de calcinação é elevada. O fato interessante é que a fase tetragonal foi estabilizada em

temperatura ambiente sem adição de qualquer agente estabilizante, o que pode ser atribuído a um efeito de nanotamanho que afeta a composição da fase e estabiliza a fase tetragonal em temperatura ambiente.

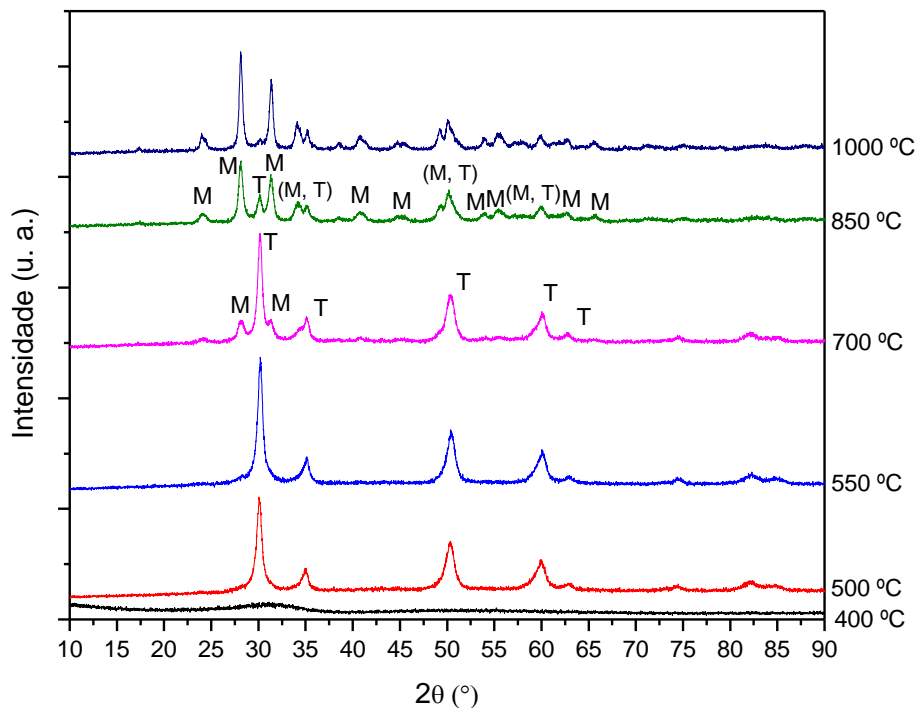


Figura 4. Difratoigramas de raios X após as calcinações do pó obtido pela síntese A.

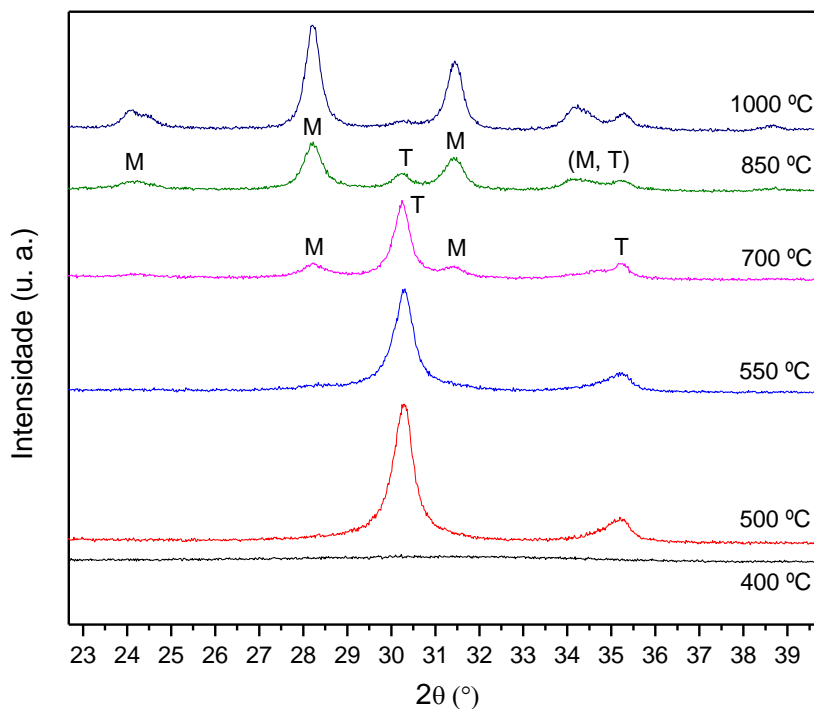


Figura 5. Difratoigramas de raios X após as calcinações do pó obtido pela síntese B.

O tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer em função da temperatura de calcinação está mostrado na Figura 6. Os valores dos tamanhos de cristalitos apresentou boa correspondência com os tamanhos de partículas observados por microscopia e variaram entre 20 a aproximadamente 80 nm.

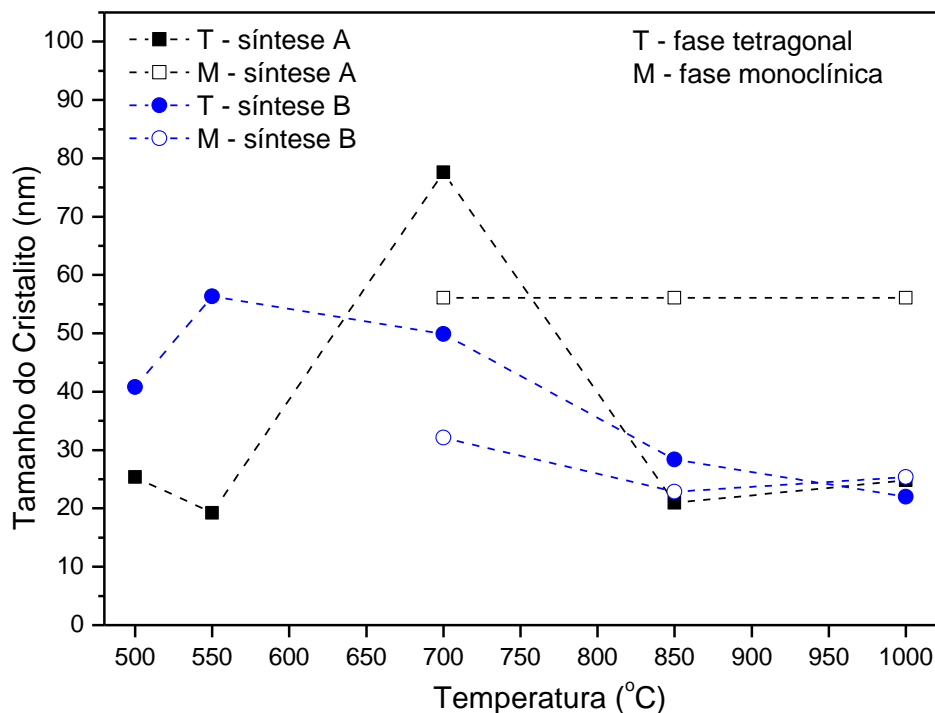


Figura 6. Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi empregado o método de ultrassom para a obtenção de pós cerâmicos de zircônia. A síntese química resultou na formação de partículas de tamanhos nanométricos abaixo de 100 nm. Os pós processados se apresentaram na forma de aglomerados devido a alta reatividade do material particulado. Para se ter um controle da formação de aglomerados na obtenção de nanopartículas é necessário a complementação da pesquisa, com diferentes métodos e componentes para minimizar o estado de aglomeração. Em relação às estruturas cristalinas observadas, devido às partículas nanocristalinas obtidas e à temperatura de calcinação, o material precipitado, que em princípio era amorfo, quando calcinado se transformou em tetragonal e em uma coexistência de fases tetragonal e monoclinica, até a presença majoritária da fase monoclinica na temperatura de 1000 °C, máxima temperatura utilizada no tratamento térmico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq pelo recurso destinado para o desenvolvimento do projeto e FAPESP pelo auxílio financeiro para a participação no 60º CBC.

REFERÊNCIAS

- [1] SUSLICK, K. S.; FANG, M. M.; HYEON, T.; MDLELENI, M. M. Applications of sonochemistry to materials synthesis. *Sonochemistry and Sonoluminescence*, v. 524, p. 291-320, 1999.
- [2] PATIL, M. N.; PANDIT, A. B. Cavitation - A novel technique for making stable nano-suspensions. *Ultrasonics Sonochemistry*, v 14, p. 519-530, 2007.
- [3] CABANAS-POLO, SUSLICK, K. S.; SANCHEZ-HERENCIA, A. J. Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH)₂ powders. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, p. 901-906, 2011.
- [4] OKKAY H.; BAYRAMOGLU M.; OKSUZOMER M. F. Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} synthesis for solid oxide fuel cell electrolyte by ultrasound assisted co-precipitation method. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, n. 3, p. 978–983, 2013
- [5] MARCONDES, S. P. Zircônia estabilizada por praseodímio. 2008. 72p. Dissertação (Curso de Física - Departamento de Física) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande.
- [6] FLORIO, D. Z. Estudos de sinterização e de envelhecimento térmico de cerâmicas de zircônia-ítria por espectroscopia de impedância. 1998. 101p. Dissertação (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) - Universidade de São Paulo.
- [7] PAN, Mei; LIU, jiu-Kog; LU, Meng-Kai; XU, Dong; YUAN, Duo-Rong; CHEN, Daí-Rong, YANG, Ping; YANG, Zhao-He. Preparation of zirconia xerogels and ceramics by sol-gel method and the analysis of their thermal behavior. *Thermochimica Acta*, v. 376, p. 77-82, 2001.
- [8] BANSAL, G. K., HEUER, A H. Precipitation in partially stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 58 (5-6), p. 235-238, 1975.
- [9] CULLITY, D. B.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3rd. ed., Prentice Hall, New Jersey, 2001.

[10] GUTZOV, S.; PONAHOLO, J.; LENGAUER, C. L.; BERAN, A. Phase Characterization of Precipitated Zirconia. J. Am. Ceram. Soc., v. 77 (6), p. 1649-1652, 1994.

[11] WANG, Shaoyan; LI, Xiaoan; ZHAI, Yuchun; WANG, Kaiming. Preparation of homodispersed nano zirconia. Powder Technology. V. 168, n. 2, p. 53-58, 2006.

SYNTHESIS OF ZIRCONIUM OXIDE CERAMIC POWDERS BY PRECIPITATION METHOD VIA ULTRASONICATION

ABSTRACT

The sonochemistry studies the influence of the irradiation of ultrasonic waves on chemical solutions. At ceramic systems, when reactants are in suspension, significant chemical and physical changes may occur by the ultrasound effect that is mainly originated from acoustic cavitation phenomena. As a consequence, these materials become more reactive, facilitating the final synthesis and reducing the temperature and the thermal treatment time for ceramics when compared to conventional processes. In this work the goal was to use the ultrasonication method to obtain zirconia powders. The synthesis of the material was realized by chemical precipitation route, using oxychloride zirconium as a precursor material. The powders showed particles in the nanometer size range with a certain agglomeration state. The crystal structure showed an evolution of the tetragonal phase to the monoclinic phase, fact related to the size of the particles obtained and the calcination temperature.

Key-words: nanoparticles, zirconia powders, sonochemistry, crystalline phase, microscopy.