

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA  
ZIRCÔNIA DOPADA COM ÓXIDOS MISTOS DE TERRAS  
RARAS PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO SÓLIDO  
EM SENSORES DE OXIGÊNIO**

**RODRIGO ARBEY MUÑOZ MENESES**

**ORIENTADOR: COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA**

**COORIENTADOR: JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ**

**TESE DE DOUTORADO EM SISTEMAS MECATRÔNICOS**

**PUBLICAÇÃO: ENM.TD-06A/13**

**BRASÍLIA/DF: OUTUBRO - 2013**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA  
ZIRCÔNIA DOPADA COM ÓXIDOS MISTOS DE TERRAS  
RARAS PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO SÓLIDO  
EM SENSORES DE OXIGÊNIO**

**RODRIGO ARBEY MUÑOZ MENESES**

**TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
DOUTOR EM SISTEMAS MECATRÔNICOS.**

**APROVADA POR:**

---

**Prof. Cosme Roberto Moreira da Silva, PhD. (ENM-UnB)  
(Orientador)**

---

**Prof. Palloma Vieira Mutterle, PhD. (ENM-UnB)  
(Examinador Externo)**

---

**Prof. Claudinei dos Santos, Dr. (FAT-UERJ)  
(Examinador Externo)**

---

**Prof. Jorge Luiz de Almeida Ferreira, Dr. (ENM-UnB)  
(Examinador Externo)**

---

**Prof. Flaminio Levi Neto, PhD. (ENM-UnB)  
(Examinador Interno)**

**BRASÍLIA/DF, OUTUBRO DE 2013**

## FICHA CATALOGRÁFICA

**MUÑOZ MENESES, RODRIGO ARBEY**

Microestrutura e Propriedades Elétricas da Zircônia Dopada com Óxidos Mistos de Terras Raras para Aplicação como Eletrólito Sólido em Sensores de Oxigênio. [Distrito Federal] 2013.

xx, 131 p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutor, Sistemas Mecatrônicos, 2013).  
Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.  
Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Síntese de pó	2. Zircônia cúbica
3. Refinamento Rietveld	4. Condutividade iônica
5. Eletrólitos Sólidos	6. Sensores de Oxigênio
I. ENM/FT/UnB	II. Título (série)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MUÑOZ M., R. A. (2013). Microestrutura E Propriedades Elétricas Da Zircônia Dopada Com Óxidos Mistos De Terras Raras Para Aplicação Como Eletrólito Sólido Em Sensores De Oxigênio. Tese de Doutorado em Sistemas Mecatrônicos, Publicação ENM.DM-06A/13, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 134 p.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Rodrigo Arbey Muñoz Meneses.

TÍTULO: Microestrutura e Propriedades Elétricas Da Zircônia Dopada Com Óxidos Mistos De Terras Raras Para Aplicação Como Eletrólito Sólido Em Sensores De Oxigênio.

GRAU: Doutor ANO: 2013

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta Tese de Doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa Tese de Doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

---

Rodrigo Arbey Muñoz Meneses.

SCRN 704/705 Bloco G Entrada 34, Apto 300.

70730-670 Brasília-DF- Brasil.

*À minha mãe*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço de todo coração os meus familiares, amigos, colegas, professores, técnicos, secretárias, e demais pessoas que de forma direta ou indireta estiveram relacionados com este trabalho de Doutorado. De forma particular agradeço a:

O Prof. Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva pela orientação, amizade, apoio e confiança durante estes anos.

O Dr. Carlos Humberto Llanos, pela sua amizade e constante apoio na realização deste trabalho.

O Dr. Jorge Enrique Rodriguez Paez pela sua amizade e constantes conselhos e sua importante colaboração.

O instituto de pesquisas energéticas e nucleares (IPEN), pelo fornecimento do carbonato de terras raras  $Re_2(CO_3)_3$  para fins desta pesquisa.

O Dr. Jose Luis Narváez, pela sua amizade, colaboração e apoio durante todos estes anos.

Todos meus amigos do Laboratório de Materiais Vítreos LAMAV (UFSCAR), em especial à Dr. Ana Cândida Martins Rodrigues, por terem disponibilizado a infraestrutura necessária para as caracterizações elétricas.

Paola Cristina Cajas Daza, por seu amor, paciência, *compreensão* nos anos que estamos juntos e aos meus filhos Miguel e Luciana por seu amor incondicional.

Os meus pais e irmãos pelo apoio, dedicação e conselhos em todos os momentos de minha vida.

O CNPq pelo apoio financeiro, fundamental na realização deste projeto.

E a Deus pela saúde e oportunidades colocadas no meu caminho...

## RESUMO

### MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA ZIRCÔNIA DOPADA COM ÓXIDOS MISTOS DE TERRAS RARAS PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO SÓLIDO EM SENSORES DE OXIGÊNIO.

**Autor:** Rodrigo Arbey Muñoz Meneses.

**Orientador:** Cosme Roberto Moreira da Silva

**Coorientador:** Jorge Enrique Rodríguez Páez

**Programa de Pós-graduação em Sistemas Mecatrônicos**

**Brasília, Outubro de 2013**

Neste trabalho são realizadas a síntese e caracterização da zircônia totalmente estabilizada para possível uso em sensores de oxigênio, utilizando-se como métodos de sínteses o método Pechini e a precipitação heterogênea. Como precursor de *íttria* foi usado um carbonato de terras raras produzido no Brasil, pela NUCLEMON, a partir da monazita brasileira. A vantagem de utilizar este carbonato é o baixo custo em relação às terras raras de alta pureza. O método Pechini permitiu obter pós com tamanho de partícula submicrométrico. Por outro lado, a precipitação heterogênea permitiu obter uma mistura de óxidos homogênea, estruturas do tipo *core-shell*. Em ambos os casos se garantiu a estabilização da fase cúbica da zircônia após sinterização. Corpos de prova foram confeccionados via prensagem uniaxial a frio e posteriormente sinterizados usando dois cronogramas de aquecimento, S1 e S2. Em todas as cerâmicas em estudo verificou-se que o tamanho de grão foi dependente do cronograma usado na sinterização. Por outro lado, diagramas de impedância evidenciam que as fases presentes, assim como o tamanho de grão, têm influencia direta sobre o comportamento elétrico das cerâmicas.

A amostra mais condutora, independente do método de síntese, foi obtida com adição de 10 % mol de *íttria*, confirmando que o excesso de dopagem em sistemas baseados em zircônia, neste trabalho dopagens de 12 e 14% mol, gera vazios de oxigênio que não participariam de forma efetiva no processo de condução, dando origem a defeitos mais complexos como *clusters* de vacâncias ou pares ordenados impureza/vazio da forma  $[Y''_{Zr} - V_{O}^{\bullet\bullet}]^x$ ,  $[Y'_{Zr} - V_{O}^{\bullet\bullet}]^x$  ou  $[Y'_{Zr} - V_{O}^{\bullet\bullet} - Y'_{Zr}]^x$  os quais dificultam a mobilidade dos portadores de carga. O valor de condutividade total à temperatura de 600 °C desta amostra foi de  $2,85 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Ao realizar uma comparação direta destes valores com os reportados na literatura, identifica-se semelhança com o sistema tradicional zircônia-íttria, o mais usado comercialmente como eletrólito em sensores de oxigênio, confirmando o

potencial uso deste sistema para esta aplicação específica. As vantagens de usar os sistemas baseados em zirconia terras raras obtidos neste trabalho são: baixo custo de fabricação, controle estequiométrico e reprodutibilidade do processo por poder controlar todas as variáveis no processo de produção da matéria prima.

Finalmente, com a matéria prima que permitiu obter a amostra mais condutora, foi confeccionado um protótipo de sensor de oxigênio tipo sonda lambda (STSL). Este protótipo foi testado de forma preliminar, utilizando-se um dispositivo projetado no laboratório fixado na saída do escapamento de automóvel, na presença de gás veicular. Os resultados destes testes preliminares evidenciaram que o dispositivo é sensível às variações no teor de oxigênio no gás, ao se excitar o carro com pulsos no acelerador.

## ABSTRACT

In this work synthesis and characterization of fully stabilized zirconia were carried out aiming possible application as oxygen sensors. Synthesis methods were in this case the Pechini and the heterogeneous precipitation. The rare earth carbonate produced in Brazil by Nuclémom was used as yttria precursor, from Brazilian monazite. The advantage of this carbonate is its low cost compared to high purity rare earth. Pechini method allowed synthesis of powder with sub-micrometric particle size. The heterogeneous precipitation produced a homogeneous mixture of core-shell structures. In both cases it was guaranteed stabilization of zirconia cubic phase after sintering.

Samples were cold uniaxial pressureless sintered at resistive furnace. Two sintering schedules were used, S1 and S2, independently of powder synthesis method. For all evaluated ceramics it was observed grain size dependence on the used sintering schedule. Impedance diagrams demonstrated direct influence of electric behavior with existing phases and grain sizes.

The most conductive sample, independently of synthesis method, was those with 10% mol of yttria. This confirm theoretical explanation that exceeding doping at zirconia based systems, in this case 12% and 14% mol, causes excess of oxygen vacancies that do not participate at conduction process. It gives rise to complex defects such as clusters of vacancies or ordered pair impurity/vacancy with the form  $[Y_{Zr}'' - V_O^{\bullet\bullet}]^x$ ,  $[Y_{Zr}' - V_O^{\bullet\bullet}]^{\bullet}$  ou  $[Y_{Zr}' - V_O^{\bullet\bullet} - Y_{Zr}']^x$  that impair charge mobility. Total conductivity at 600 °C was  $2.85 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  for Pechini powder. Obtained values for this system are similar to those of the traditional zirconia yttria system, largely used as electrolyte for oxygen sensors. Advantages of the system used in this work are low manufacturing costs, stoichiometric control of synthesis method and process reproductivity caused by control of variables at raw material production.

Finally, with the most conductive material, one lambda sensor prototype was manufactured. The prototype was tested preliminarily, using device specially designed at the University and fixed to automotive exhaust pipe. Preliminary results showed that the oxygen sensor prototype is sensitive to oxygen content at exhaust gas during accelerator pulses. These results confirm the potential of the system used in this work, for application at gas sensors.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>4</b>
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 ÓXIDO DE ZIRCÔNIO.....</b>	<b>5</b>
<b>3.2 CONDUTIVIDADE DA ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA. ....</b>	<b>7</b>
<b>3.3 APLICAÇÕES DA ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA. ....</b>	<b>11</b>
<b>3.3.1 Sensores de oxigênio. ....</b>	<b>12</b>
3.3.1.1 Funcionamento. ....	15
<b>3.3.2 Células a combustível de óxido sólido (SOFCs).....</b>	<b>16</b>
<b>3.4 MÉTODOS DE SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DA MATÉRIA PRIMA. ...</b>	<b>18</b>
3.4.1 Precursor polimérico. ....	18
3.4.2 Precipitação controlada. ....	20
3.4.3 Combustão. ....	21
3.4.4 Reação de Estado sólido.....	22
3.4.5 Sol-Gel.....	22
<b>3.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA .....</b>	<b>23</b>
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>28</b>
<b>4.1 MATERIAIS.....</b>	<b>28</b>
<b>4.2 SÍNTESE DA MATÉRIA PRIMA.....</b>	<b>30</b>
4.2.1 Método dos precursores poliméricos Pechini.....	30
4.2.2 Método de Precipitação controlada.....	32
<b>4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.....</b>	<b>35</b>
4.3.1 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG).....	35
4.3.2 Difractometria de Raios X (DRX) e Método de Rietveld. ....	36
4.3.3 Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR)..	36
4.3.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	37
<b>4.4 MOAGEM, COMPACTAÇÃO, SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....</b>	<b>37</b>
4.4.1 Moagem.....	37
4.4.2 Compactação.....	37
4.4.3 Sinterização.....	38

4.4.4	<b>Difração de raios X dos corpos de prova sinterizados.....</b>	<b>39</b>
4.4.5	<b>Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova sinterizados.</b>	<b>40</b>
4.4.6	<b>Densidade dos corpos de prova .....</b>	<b>41</b>
4.4.6.1	Densidade teórica do pó sintetizado neste trabalho .....	41
4.4.6.2	Densidade teórica do <i>óxido de ítrio</i> . .....	41
4.4.6.3	Densidade aparente dos corpos de prova compactados .....	42
4.4.7	<b>Espectroscopia de impedância.....</b>	<b>43</b>
4.5	<b>CONSTRUÇÃO DO PROTÓTIPO DE SENSOR TIPO SONDA LAMBDA (STSL): TESTES PRELIMINARES. ....</b>	<b>44</b>
4.5.1	<b>Força eletromotriz ao ar e tempo de resposta.....</b>	<b>45</b>
4.5.2	<b>Comportamento do sensor tipo sonda lambda com gás automotivo.....</b>	<b>46</b>
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>47</b>
5.1	<b>PÓ OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI .....</b>	<b>47</b>
5.1.1	<b>Caracterização da matéria prima .....</b>	<b>47</b>
5.1.1.1	Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier FTIR do pré-calcinado.....	47
5.1.1.2	Análise térmica diferencial e termogravimétrica do pré-calcinado.....	48
5.1.1.3	Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier FTIR do pré-calcinado com tratamento térmico a diferentes temperaturas. ....	50
5.1.1.4	Difratometria de raios X do pó pré-calcinado e calcinado.....	52
5.1.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó pré-calcinado. ....	59
5.1.1.6	Moagem, compactação e sinterização dos corpos de prova.....	61
5.1.2	<b>Caracterização dos corpos de prova sinterizados.....</b>	<b>61</b>
5.1.2.1	Difratometria de raios X .....	61
5.1.2.2	Análise por Microscopia eletrônica de varredura MEV da superfície das amostras sinterizadas. ....	63
5.1.2.3	Densidade aparente.....	67
5.1.2.4	Caracterização elétrica das cerâmicas por microscopia de impedância.....	69
5.2	<b>PÓ OBTIDO PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO HETEROGÊNEA..</b>	<b>78</b>
5.2.1	<b>Obtenção da matéria prima no formato core-shell.....</b>	<b>78</b>
5.2.1.1	Curvas de valoração do sistema $Y_2(NO_3)_3$ .....	78
5.2.1.2	Caracterização da fase sólida obtida: ATD/TG e DRX. ....	81
5.2.1.3	Caracterização da fase sólida obtida: FTIR.....	82
5.2.2	<b>Zircônia Hidratada, FTIR, MEV e DRX.....</b>	<b>84</b>

<b>5.2.3</b>	<b>Precipitação Heterogênea ZrO<sub>2</sub></b> .....	<b>86</b>
5.2.3.1	Misturas à base de zircônia coprecipitada nas diferentes proporções (10, 12 e 14 % mol): FTIR.....	87
5.2.3.2	Misturas à base de zircônia coprecipitada nas diferentes proporções (10, 12 e 14 % mol): MEV. ....	89
5.2.3.3	Misturas à base de zircônia coprecipitada nas diferentes proporções (10, 12 e 14 % mol): DRX.....	92
<b>5.2.4</b>	<b>Caracterização dos corpos de prova sinterizados</b> .....	<b>93</b>
5.2.4.1	DRX.....	93
5.2.4.2	MEV.....	95
5.2.4.3	Densidades aparente e relativa dos corpos de prova sinterizados. ....	99
5.2.4.4	Espectroscopia de impedância.....	101
<b>5.4</b>	<b>ESTABILIZAÇÃO DA FORÇA ELETROMOTRIZ AO AR E TEMPO DE RESPOSTA</b> .....	<b>110</b>
<b>5.5</b>	<b>TESTE DO SENSOR COM GÁS AUTOMOTIVO</b> .....	<b>113</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES E DISCUSSÃO</b> .....	<b>115</b>
<b>6.1</b>	<b>Método Pechini</b> .....	<b>115</b>
<b>6.2</b>	<b>Método precipitação heterogênea</b> : .....	<b>117</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>119</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>120</b>
	<b>ANEXO A</b> .....	<b>129</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Diferentes estruturas cristalinas presentes na zircônia durante aquecimento/resfriamento: (1) monoclinica (2) tetragonal e (3) cúbica.....	5
Figura 3.2 Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia durante aquecimento/resfriamento (Kisi, 1998).....	6
Figura 3.3 Diagrama de Fases para a zircônia/ítria (Fonseca, 2001).....	7
Figura 3.4 Defeitos e/ou vazios de oxigênio gerados na estrutura cristalina da zircônia para conservar a neutralidade do composto. ....	8
Figura 3.5 Variação da condutividade total na zircônia dependente do teor de dopagem e do tipo de cátion utilizado, (Arachi et al., 1999). ....	9
Figura 3.6 Dependência da condutividade iônica da zircônia a 1000 °C com o raio iônico do dopante, (Arachi et al., 1999). ....	10
Figura 3.7 Corte transversal de uma sonda lambda (sensor de oxigênio), adaptado de (Tiffée et al., 2001). ....	12
Figura 3.8 Representação esquemática de um sistema de exaustão de gases, indicando a localização da sonda lambda, (Heywood, 1998). ....	13
Figura 3.9 Variação da potência e consumo de combustível em função do fator lambda (Heywood, 1998). ....	15
Figura 3.10 Curva característica da sonda lambda (Tiffée et al., 2001) ....	16
Figura 3.11 Princípio de funcionamento da célula a combustível, (Takahashi et al., 2011).....	17
Figura 3.12 Esquema do processo de precipitação controlada.....	21
Figura 3.13 Diagrama típico de impedância de uma eletrocerâmica evidenciando dois semicírculos, adaptado de (Abram, Sinclair, & West, 2003). ....	215
Figura 4.1 Difratoograma de raios X do carbonato de ítrio, (Meneses, 2010).....	28
Figura 4.2 Procedimento experimental para obtenção de zircônia estabilizada utilizando o Método Pechini, (adaptado de (Meneses, 2010)). ....	31
Figura 4.3 Diagrama de fluxo para obtenção da curva de valoração.....	32
Figura 4.4 (a) Diagrama de fluxo para obtenção de zircônia -ítria com formato do tipo “Core Shell” (b) formato esperado após a precipitação.....	34
Figura 4.5 (a) e (b) Cronogramas de sinterização utilizados para sinterizar CPs obtidos pelo Pechini e (c), (d) para sinterizar CPs obtidos pela coprecipitação heterogênea.....	39

Figura 4.6 (a) Corpo de prova na forma de tubo, (b) sensor tipo lambda com eletrodos de platina. ....	44
Figura 4.7 (a) Montagem experimental para calibração do tempo de resposta adotado neste trabalho, (b) Sensor tipo sonda lambda sendo testado ao ar. ....	45
Figura 4.8 Montagem experimental para monitoramento de gás veicular. ....	46
Figura 5.1 Espectro infravermelho na região de 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ para três amostras representativas Z12, Z8 e Z3-Pch pré-calcinadas a 250 ° C for 18 horas. ....	47
Figura 5.2 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) para quatro amostras analisadas, (a) Z3-Pch, (b) Z6-Pch, (c) Z8-Pch, e (d) Z12-Pch, ....	49
Figura 5.3 Espectro infravermelho na região de 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ para Z12-Pre, tratada termicamente a 500, 600 e 700 °C por duas horas. ....	51
Figura 5.4 Difratoograma de raios X da amostra Z12-Pch pré-calcinada e tratada termicamente a 400, 500, 600°C por duas horas. ....	53
Figura 5.5 Difratoogramas de raios X das amostras: (a) Z3-Pch, (b) Z6-Pch, tratadas termicamente a 600 °C por duas horas. ....	54
Figura 5.6 Difratoogramas de raios X das amostras: (c) Z8-Pch e (d) Z10-Pch tratadas termicamente a 600 °C por duas horas. ....	55
Figura 5.7 Refinamento Rietveld das amostras em pó tratadas termicamente a 1100 °C por duas horas: (a) Z3-Pch e (b) Z6-Pch. ....	56
Figura 5.8 Refinamento Rietveld das amostras em pó tratadas termicamente a 1100 °C por duas horas: (c) Z8-Pch e (d) Z10-Pch. ....	57
Figura 5.9 Refinamento Rietveld das amostras em pó tratadas termicamente a 1100 °C por duas horas: (e) Z12-Pch. ....	58
Figura 5.10 Micrografias obtidas por MEV para amostras: (a) Z8-Pch, (b) Z10-Pch, (c) Z12-Pch e (d) Z14-Pch, tratadas termicamente a 600 °C por duas horas, ampliação 370X. ....	60
Figura 5.11 Micrografias obtidas por MEV para amostras: (a) Z10-Pch e (b) Z12-Pch após moagem em moinho de atrito, ampliação 370X. ....	61
Figura 5.12 Difratoograma de raios X da amostra Z10-Pch sinterizada (a) Cronograma de sinterização S2 e (b) cronograma de sinterização S1. ....	62
Figura 5.13 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados: (a) Z10-Pch S1, (b) Z10-Pch S2, ampliação 5000X. ....	63
Figura 5.14 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados: (a) Z12-Pch S1, (b) Z12-Pch S2, ampliação 5000X. ....	64

Figura 5.15 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados: (a) Z14-Pch S1 e (b) Z14-Pch S2, ampliação 5000X. ....	65
Figura 5.16 Diagramas típicos de impedância das amostras em estudo tomados na temperatura de 300 °C: (a) Z10-Pch, (b) Z12-Pch .....	71
Figura 5.17 Diagrama típico de impedância da amostra Z14-Pch tomado na temperatura de 300 °C, continuação.....	72
Figura 5.18 Dependência da condutividade com a temperatura para os efeitos resistivos ao interior do grão .....	73
Figura 5.19 Dependência da condutividade com a temperatura para: (a) efeitos resistivos do contorno grão e (b) a condutividade total das cerâmicas em estudo.....	74
Figura 5.20 Gráficos de Arrhenius da condutividade ( $\log(\sigma \text{ TVs } 1/T)$ ) das cerâmicas em estudo referente aos processos condutivos (a) do interior do grão e (b) do contornos de grão .....	76
Figura 5.21 Gráficos de Arrhenius da condutividade ( $\log(\sigma \text{ TVs } 1/T)$ ) das cerâmicas em estudo referente ao processo condutivo total .....	77
Figura 5.22 Curva de valoração potenciométrica do sistema: (a) $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$ em diferentes concentrações e (b) para obter a zircônia dopada com 8% mol $\text{Re}_2\text{O}_3$ , utilizando como precipitante o $\text{NH}_4\text{OH}$ .....	79
Figura 5.23 Pontos de equivalência da curva de valoração referente à zircônia dopa 10% Mol $\text{Y}_2\text{O}_3$ , utilizando como agente precipitante o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). ....	80
Figura 5.24 ATD/TG do hidróxido de <i>ítrio</i> .....	81
Figura 5.25 Difratoograma de raios X de: (a) hidróxido de terras raras, $\text{Re}(\text{OH})$ , obtido após a precipitação e (b) <i>ítrio</i> obtida após tratamento térmico a 600 °C/2h. ....	82
Figura 5.26 Espectro FTIR de: (a) $\text{Y}(\text{OH})_3$ precipitado e (b) óxido de <i>ítrio</i> comercial e o utilizado neste trabalho (OTR) (Meneses, 2010).....	83
Figura 5.27 (a) Espectro infravermelho na região de 4000 até 400 $\text{cm}^{-1}$ para a zircônia hidratada e (b) Deconvolução do espectro em baixo numero de onda. ....	84
Figura 5.28 Micrografias obtidas por MEV para a zircônia hidratada, ampliação 10000X. ....	85
Figura 5.29 Difratoograma de raios X da: (a) zircônia hidratada e (b) coexistência de fases cristalinas da zircônia, tetragonal e monoclinica, com tratamento térmico a 600 °C/2h e (c) 1difratograma de raios X do óxido de zircônio monoclinico.....	86

Figura 5.30 (a) Espectro infravermelho para a mistura $ZrO_2:nH_2O + Re(OH)_3$ e (b) Deconvolução do espectro em baixo numero de onda.....	87
Figura 5.31 Espectro infravermelho para a mistura $ZrO_2:nH_2O + Re(OH)_3$ tratado termicamente a 400 e 600 °C.....	88
Figura 5.32 Micrografia obtida por MEV para a zircônia sem aditivo de estabilização (a), e (b) Zircônia com 10% mol aditivo, ampliação 17000X.....	90
Figura 5.33 Micrografia obtida por MEV para: (a) Zircônia com 12% mol aditivo de estabilização e (b) Zircônia com 14% mol aditivo de estabilização, ampliação 17000X....	91
Figura 5.34 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) realizado na zircônia com 14% mol aditivo de estabilização da figura 5,33.....	92
Figura 5.35 Difratoograma de raios X da amostras Z10-Pre contendo 10% mol de aditivo..	92
Figura 5.36 Difratoograma de raios X das amostras : (a) Z12-Pre e (b) Z14-Pre tratadas a 600 °C por duas horas.....	93
Figura 5.37 DRX e refinamento Rietveld de corpos de prova sinterizados a 1500 °C por duas horas, utilizando o cronograma de sinterização S2' para: (a) a amostra com 10% mol de dopado e (b) amostra com 12% mol de dopado.....	94
Figura 5.38 DRX e Refinamento Rietveld de corpos de prova sinterizados a 1500 °C por duas horas, utilizando o cronograma de sinterização S2'; amostra com 14% mol de dopado	95
Figura 5.39 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados: (a) Z10-Pre S1', (b) Z10-Pre S2' .....	96
Figura 5.40 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados: (a) Z12-Pre S1', (b) Z12-Pre S2' .....	97
Figura 5.41 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados: (a) Z14-Pre S1' e (b) Z14-Pre S2' .....	98
Figura 5.42 Diagramas típicos de impedância das amostras em estudo (a) Z10-Pre e (b) Z12-Pre, tomados na temperatura de 415 °C. ....	102
Figura 5.43 Diagrama típico de impedância da amostra Z14- Pre tomados na temperatura de 415 °C.....	103
Figura 5.44 Dependência da condutividade com a temperatura para (a)o grão, (b) contorno de grão para as cerâmicas em estudo. ....	104
Figura 5.45 Dependência da condutividade total com a temperatura para as cerâmicas em estudo. ....	105

Figura 5.46 Gráficos de Arrhenius da condutividade no interior dos grãos para as amostras em estudo, obtidas pelo método de precipitação heterogênea.....	107
Figura 5.47 Gráficos de Arrhenius da condutividade para as amostras em estudo obtidas pelo método de precipitação heterogênea (a) referente aos contornos de grão e (b) referente à condutividade total. ....	108
Figura 5.48 Estabilização da tensão $E$ fornecida pelo sensor sendo testada ao ar, (b) ampliação de zona de interesse.....	111
Figura 5.49 Força eletromotriz fornecida pelo sensor quando avaliada a repetitividade do comportamento nos diferentes pulsos.....	112
Figura 5.50 Força eletromotriz fornecida pelo sensor quando avaliado o tempo de resposta para um estímulo.....	113
Figura 5.51 Força eletromotriz fornecida pelo sensor quando avaliado o tempo de recuperação.....	114
Figura 5.52 (a) Resposta elétrica do sensor na presença de gás automotivo e (b) ampliação da zona de interesse .....	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1 Composição química do pó do carbonato de terras raras. (Hwang, 2006) .....	29
Tabela 4.2 Denominação e composição das amostras usadas neste trabalho. ....	35
Tabela 4.3 Denominação de amostras após sinterização .....	38
Tabela 5.1 Fração em peso obtida por refinamento Rietveld para as amostras em estudo com tratamento térmico a 1100 °C por duas horas.....	59
Tabela 5.2 Tamanho médio de grão para os diferentes corpos de prova sinterizados.....	67
Tabela 5.3 Densidades calculadas para os diferentes corpos de prova, antes e depois da moagem com moinho de atrito. ....	68
Tabela 5.4 Relação entre a densidade relativa e a densidade teórica para os diferentes corpos de prova sinterizados. ....	69
Tabela 5.5 Condutividade ( $10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) para as cerâmicas em estudo, obtidas neste trabalho na temperatura de 600 °C. ....	75
Tabela 5.6 Fator de bloqueio $\beta$ das amostras em estudo.....	75
Tabela 5.7 Energia de ativação ( $E_a$ ) calculada a partir das curvas de Arrhenius para o sistema obtido pelo método Pechini. ....	78
Tabela 5.8 Tamanho de grão para os diferentes corpos de prova sinterizados. ....	99
Tabela 5.9 Densidades calculadas para os diferentes corpos de prova, antes e depois da moagem com moinho de atrito. ....	100
Tabela 5.10 Relação entre a densidade relativa e a densidade teórica para os diferentes corpos de prova sinterizados. ....	101
Tabela 5.11 Condutividade ( $10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) para as cerâmicas em estudo, obtidas neste trabalho na temperatura de 600 °C. ....	106
Tabela 5.12 Fator de Bloqueio $\beta$ para o sistema em estudo obtido pelo método de precipitação heterogênea. ....	106
Tabela 5.13 Energias de ativação para o processo de condução iônica. ....	108
Tabela 5.13 Energias de ativação para o processo de condução iônica, (continuação).....	109
Tabela 5.14 Comparação da condutividade total das cerâmicas obtidas neste trabalho com amostras reportadas na literatura, obtidos na temperatura de 400, 600 e 800°C.....	109
Tabela 5.14 Comparação da condutividade total das cerâmicas obtidas neste trabalho com amostras reportadas na literatura, obtidos na temperatura de 400, 600 e 800°C, (continuação) .....	110

## LISTA DE SIGLAS

MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
SOFC	- Solid Oxide Fuel Cell
YSZ	- Ytria Stabilized Zircônia
DRX	- Difração de raios X
FTIR	- Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier
Mpa	- Mega Pascal
EDS	- Espectrografia de raios X por dispersão de energia
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	- <i>American Society for Testing Materials</i>
pH	- Potencial hidrogeniônico
OTR	- óxidos de Terras Raras
PSZ	- zircônia parcialmente estabilizada
Y-PSZ	- zircônia parcialmente estabilizada com ítria
TZP	- zircônia tetragonal policristalina
Y-TZP	- zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria
YSZ	- zircônia totalmente estabilizada com ítria

## LISTA DE SÍMBOLOS

$Zr^{4+}$	- Cátion da Zircônia com carga +4
$Re'_{Zr}$	- Cátion $Re^{3+}$ substituindo o cátion $Zr^{4+}$ (com carga +)
$O_o$	- Oxigênio tomando o valor do oxigênio
$V_o^{\circ}$	- Vazio de oxigênio gerado para o balanço de carga
$R$	- Constante dos gases (8,31439 J/K mol)
$F$	- Constante de Faraday (96485,3 J/V eq.g)
$T$	- Temperatura (K)
$PO_2(1)$	- Pressão parcial do oxigênio no gás de exaustão (% em volume)
$PO_2(2)$	- Pressão parcial do oxigênio no ambiente (~21% em volume)
$\lambda$	- Lambda
$I$	- Corrente elétrica
$V$	- Diferencia de potencial
$\sigma$	- Condutividade
$\omega$	- Frequência angular
$Z(\omega)$	- Impedância em função da frequência
$R$	- Resistência
$ Z $	- Módulo do valor de impedância
$Z'$	- Parte real do valor de impedância
$Z''$	- Parte imaginária do valor da impedância
$C$	- Capacitância
$Q$	- Carga armazenada no capacitor
$Z_C$	- Impedância do capacitor
$Z_{RC}$	- Impedância do circuito RC
$P$	- Resistividade
$A$	- Área da amostra
$M$	- Cátion
$X$	- Grupo H ou o grupo aquilo R.
$\lambda$	- Comprimento da onda
$d_{hkl}$	- Distância interatômica
$\phi$	- Ângulo de incidência da faixa difratada.
$d_C^P$	- Densidade do corpo de prova em estudo

$d_L$	- Densidade da água
$m_C^P$	- Peso do corpo de prova seco
$m_U$	- Peso do corpo de prova úmido
$m_{AP}^P$	- Peso do corpo de prova imerso na água
$\rho_{rm}$	- Densidade teórica por regra das misturas
$W_C$	- Percentual em peso da fase cúbica
$W_T$	- Percentual em peso da fase tetragonal
$d_{ma}$	- Densidade aparente
$E_a$	- Energia de ativação
$O_2$	- Moléculas de Oxigênio
$O^{-2}$	- Íons de Oxigênio
$CO$	- Monóxido de Carbono
u	- Unidade de massa atômica
m	- metro
K	- kelvin
°C	- celsius

# 1. INTRODUÇÃO

Eletrólitos sólidos baseados em zircônia parcial ou totalmente estabilizada têm sido amplamente estudados nas últimas décadas pela sua elevada condução iônica numa ampla faixa de temperatura e pressões parciais de oxigênio (Huijsmans, 2001), (Murray, et al 1998). As aplicações mais destacadas destes materiais são como sensores de oxigênio e células a combustível as quais ganharam importância no âmbito científico pelo impacto ambiental, ao ajudar no controle da contaminação atmosférica e na geração de energia limpa, respectivamente. Para estas duas aplicações o eletrólito é o encarregado de:

1 - separar duas regiões compostas por diferentes gases: de exaustão e atmosférico no caso do sensor de oxigênio e, do mesmo modo, separa o gás oxidante e gás combustível para as células a combustível.

2 - permitir a alta mobilidade do íon oxigênio entre as duas regiões anteriormente citadas (Lopez, 2005).

Para o seu correto funcionamento o eletrólito sólido deve cumprir os seguintes requisitos (Caproni, 2007):

- Alta densidade: superior aos 92% da teórica para evitar a passagem de gases pelo interior do eletrólito.
- Alta condutividade do íon oxigênio: o eletrólito sólido deve apresentar condutividade puramente iônica, com condutividade eletrônica desprezível.
- Estabilidade química e expansão térmica compatível com os eletrodos e/ou substratos.
- Condutividade maior que  $10^{-2}$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) na temperatura de operação.
- Resistente ao choque térmico.
- Possibilidade de miniaturização.
- Economicamente viável em escala industrial.

Para atingir estes requisitos, a matéria prima é obtida por diferentes métodos de síntese, com o intuito de produzir pó fino que resulte em eletrólitos sólidos com microestruturas uniformes e com baixa porosidade após sinterização. Destacam-se, entre estes métodos de síntese, a tradicional mistura de óxidos (Mineiro, 2008) e vários métodos químicos como a

co-precipitação, sol-gel (Lazar, 2002), Pechini (Grzebielucka et al., 2010), entre outros. Estes métodos garantem a obtenção de pós finos, homogêneos, com elevada sinterabilidade, com controle das suas características físicas, além do controle de sua estequiometria e pureza.

É importante ressaltar que a estabilização, parcial ou completa, da zircônia para uso como eletrólito sólido, somente é possível pela adição intencional de cátions bivalentes como o  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , e trivalentes  $In^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$  e  $Y^{3+}$ , além de todos os elementos terras raras compatíveis com estrutura da zircônia para formar solução sólida substitucional e assim gerar defeitos pontuais na rede possibilitando sua utilização (Denry & Kelly, 2008). Um fator fundamental a ser considerado é a relação custo/benefício, tendo em vista que os reagentes comumente usados para obtenção destes eletrólitos são geralmente de elevada pureza, o que se traduz em um custo elevado do dispositivo. Visando minimizar o custo, na literatura encontram-se trabalhos apresentando a parcial e total estabilização da zircônia, utilizando compostos contendo várias misturas de óxidos de terras raras, contendo como óxido majoritário o  $Y_2O_3$  na ordem de 44% em peso, e utilizando o método de coprecipitação como método de síntese (de Freitas, 2000), (Ribeiro, 1991), (Kuranaga., et al 2005).

Motivado nestes resultados, pelo impacto científico e econômico, neste trabalho utilizou-se um aditivo de estabilização diferente do utilizado pelos autores supracitados, contendo como óxido majoritário o óxido de ítrio com 76 % em peso, com o objetivo principal de obter a zircônia totalmente estabilizada para possível aplicação em sensores de oxigênio. Utilizaram-se dois métodos de síntese alternativos para alcançar este objetivo. O método dos precursores poliméricos “Pechini” e a denominada “precipitação heterogênea”. A utilização destes métodos de síntese apresenta-se como inovadora, pois na literatura consultada não foram constatados trabalhos utilizando estes métodos de síntese com esta matéria prima.

O presente trabalho foi dividido em três etapas:

1- Determinar a percentagem de óxido estabilizante necessário para obtenção da zircônia totalmente estabilizada utilizando-se o método dos precursores poliméricos Pechini. A técnica de caracterização determinante para confirmar as fases presentes foi a difratometria

de raios X com ajuda do refinamento Rietveld. Após a obtenção da matéria prima na forma desejada, foram sinterizados os corpos de prova e caracterizados por espectroscopia de impedância, técnica que permitiu conhecer o comportamento elétrico das cerâmicas.

2 - Obter a zircônia totalmente estabilizada pelo método da “precipitação heterogênea” com as composições anteriormente estabelecidas e da mesma forma, sinterizar e caracterizar corpos de prova para determinar o seu comportamento elétrico. A finalidade de apresentar estes dois métodos de síntese foi o interesse de comparar a influencia do método de síntese e da matéria prima no comportamento elétrico das cerâmicas obtidas.

3- Determinar o potencial uso, como sensor de oxigênio, da matéria prima obtida em este trabalho.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Sintetizar pós de zircônia estabilizada e obter, por sinterização no estado sólido, a zircônia totalmente estabilizada para possível aplicação em sensores de oxigênio usando como aditivo de estabilização um carbonato de terras raras da forma  $Re_2(CO_3)_3$ .

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Determinar o uso do carbonato de terras raras rico em ítrio como possível aditivo de estabilização da zircônia na sua fase cúbica. Para isso foram considerados vários teores em mol de aditivo (3, 6, 8, 10, 12, 14%) e o uso, preliminarmente, do método de síntese denominado precursor polimérico (Pechini).

Identificar quais das proporções em estudo apresentam como fase cristalina majoritária a fase cúbica da zircônia. Esta fase é de interesse por apresentar melhor condutividade iônica.

Obter as proporções de interesse fazendo uso de outro método de síntese, no caso a precipitação heterogênea.

Determinar a relação entre microestrutura e o comportamento elétrico dos corpos de prova sinterizados, utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de impedância.

Determinar o potencial uso, como sensor de oxigênio, do produto obtido neste trabalho, realizando testes preliminares ao ar, tempo de resposta e testes do comportamento da força eletromotriz frente a gás veicular.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

O óxido de zircônio, de fórmula química  $ZrO_2$ , ou zircônia como comumente é conhecida, tem diversas aplicabilidades tecnológicas, tais como: refratários, cerâmicas estruturais, biomateriais, sensores de oxigênio e eletrólito de células a combustível devido às suas excelentes propriedades químicas, mecânicas, elétricas e térmicas (Grzebielucka et al., 2010).

A zircônia pura apresenta comumente três polimorfos na sua estrutura cristalina no aquecimento até sua temperatura de fusão, figura 3.1. Em condições normais de temperatura e pressão, ela adota a estrutura monoclinica ou *baddeleyite* ( $m - ZrO_2$ ), com o  $Zr^{4+}$  coordenado por sete ânions. Com aumento da temperatura, aproximadamente a 1150 °C, a zircônia transforma-se em zircônia tetragonal com estrutura fluorita distorcida ( $t - ZrO_2$ ), com o  $Zr^{4+}$  coordenado por oito ânions, mas duas distancias entre ânions e cátions,  $Zr^{4+}-O^{2-}$ , são diferentes das demais. Finalmente, à temperatura de 2370°C transforma-se em zircônia cúbica com estrutura fluorita ( $F - ZrO_2$ ) com o  $Zr^{4+}$  perfeitamente coordenado por oito ânions (Rezaei et al., 2006; Zhuiykov, 2000). Cabe ressaltar que estas transformações de fase são reversíveis no resfriamento.

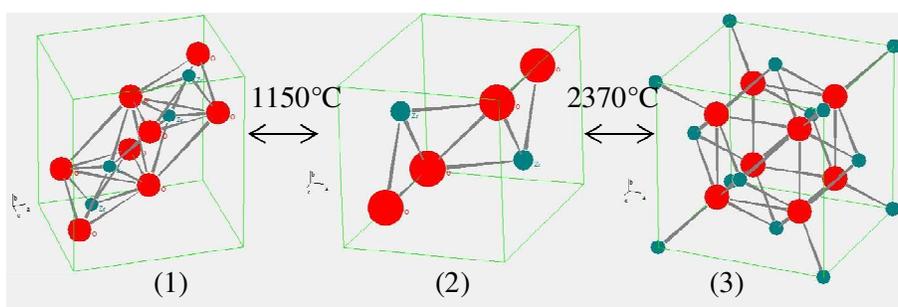


Figura 3.1 Diferentes estruturas cristalinas presentes na zircônia pura durante aquecimento/resfriamento: (1) monoclinica (2) tetragonal e (3) cúbica . (Representação da estrutura cristalina obtida com *software PowderCell*, a partir dos dados cristalográficos do banco de dados ICSD)

Para aplicações em altas temperaturas, acima de 1150 °C, a zircônia pura não é recomendada devido a sua transformação de fase reversível tetragonal-monoclínica, pois esta experimenta uma expansão volumétrica de 3-5% aproximadamente, como mostrado na figura 3.2, provocando trincas em toda extensão do material. Esta transformação de fase denomina-se transformação martensítica, fazendo referencia à martensita em metais (Kosmac et al., 1999). Porém, cerâmicas baseadas em zircônia podem ser parcial ou totalmente estabilizadas pela incorporação de cátions que possuem números de valência menor que 4, como por exemplo os cátions alcalinos terrosos  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e os cátions com terras raras estáveis  $Re^{3+}$  e  $Y^{3+}$  para formar solução sólida substitucional (Denry & Kelly, 2008); (Rout, 2009).

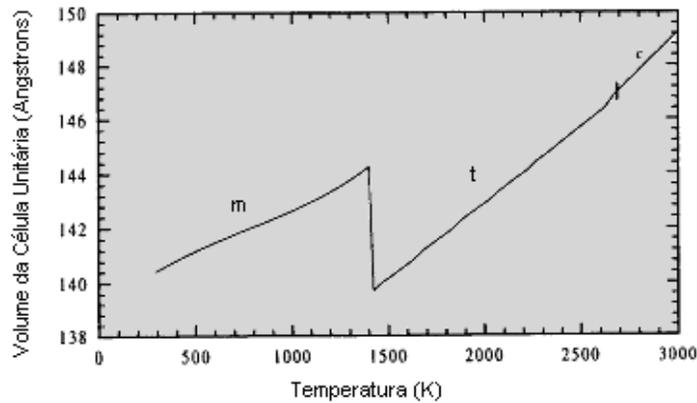


Figura 3.2 Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia durante aquecimento/resfriamento (Kisi, 1998)

O óxido mais amplamente usado para estabilização parcial ou total da zircônia é o óxido de ítrio,  $Y_2O_3$ , pois este confere à cerâmica um aumento considerável nas suas propriedades elétricas e mecânicas, quando comparado com a zircônia pura. Quando a dopagem se faz com concentrações acima de 8% em mol leva à zircônia cúbica (Badwal et al., 2005), com 3% em mol à zircônia tetragonal (Riegel et al., 2002), e para valores entre esses extremos obtém-se uma mistura de fases estável até a temperatura ambiente, conhecida como zircônia parcialmente estabilizada ou *PSZ* (“*Partially Stabilized Zirconia*”) (Kosmac et al., 1999). O diagrama de fases para a zircônia/ítria da Figura 3.3, ilustra, de forma clara, o efeito da adição deste óxido sobre as faixas de estabilidade dos três polimorfos da zircônia. Também pode se apreciar que a única fase ordenada no sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , é a  $Zr_3Y_4O_{12}$  com estrutura romboédrica, relacionada também com a estrutura tipo fluorita.

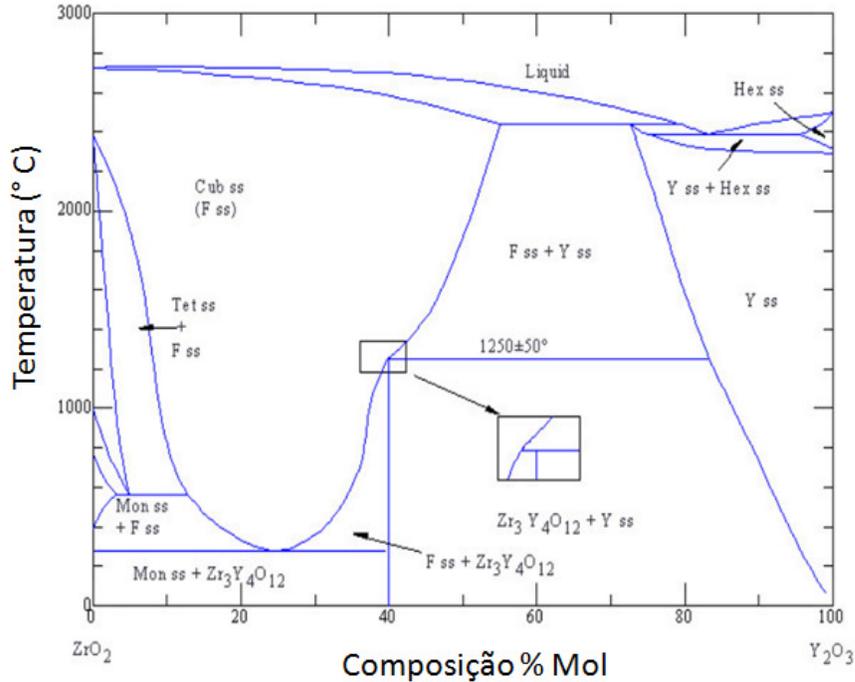
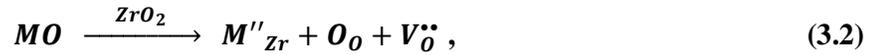
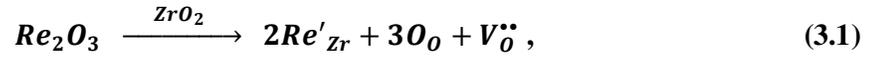


Figura 3.3 Diagrama de Fases para a zircônia/ítria (Fonseca, 2001).

### 3.2 CONDUTIVIDADE DA ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA

A obtenção da zircônia na fase cristalina cúbica à temperatura ambiente somente é possível adicionando-se intencionalmente átomos de impurezas que possuam número de valência menor que a do cátion principal ( $Zr^{4+}$ ), como mencionado no item 3.1. Assim o cristal obrigatoriamente deve compensar essa diferença de carga para manter a sua eletroneutralidade. A forma como o material balanceia as suas cargas ocorre pela introdução de defeitos pontuais, vazios de oxigênio (Fonseca et al., 2002), os quais dificultam a transformação de fases reversível através do impedimento dos movimentos atômicos necessários para se obter a fase mais estável à temperatura ambiente, no caso a fase monoclinica. Sem dúvida, o fenômeno da estabilização, ainda hoje, não foi totalmente esclarecido. Não obstante se sabe que a estabilização é influenciada pela presença de vacâncias aniônicas, da concentração e da estrutura do aditivo e, por fim, dos níveis energéticos eletrônicos.

Usando a notação de Kröger e Vink (Fonseca et al., 2002), a relação de formação destes vazios pela adição de óxidos trivalentes ( $Re_2O_3$ ) ou bivalentes ( $MO$ ), pode ser escrita como:



onde  $Re'_{Zr}$  e  $M''_{Zr}$  representam os cátions substituindo o zircônio gerando desbalanceamento de carga e  $V_O^{\bullet\bullet}$  representa um vazio de oxigênio introduzido para efeito de compensação de carga. Os vazios de oxigênio são os defeitos predominantes nas soluções sólidas à base de zircônia. Particularmente quando a zircônia é dopada com óxidos da forma  $Re_2O_3$ , figura 3.4, um vazio de oxigênio é gerado por cada molécula de óxido adicionada, resultando na concentração de vazios ser linearmente dependente da quantidade de dopante.

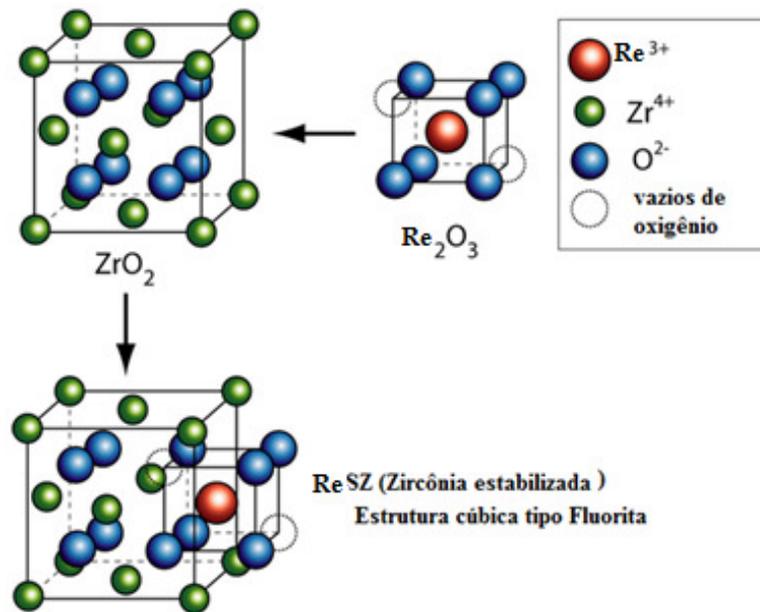


Figura 3.4 Defeitos e/ou vazios de oxigênio gerados na estrutura cristalina da zircônia para conservar a neutralidade do composto, adaptado de (Cajas, 2012).

Se a zircônia fosse um cristal perfeito (ideal), ou seja, sem concentração de vazios ( $V_O^{\bullet\bullet} = 0$ ), a transferência de carga elétrica pelo interior da cerâmica estaria dificultada e somente seria favorecida pela temperatura, pois esta formação de defeitos, vazios de oxigênio, é termicamente ativada. Desta forma em eletrólitos sólidos baseados em zircônia, somente a aparição extra de vazios de oxigênio tornará possível o transporte dos íons de oxigênio, de um sitio vazio para outro utilizando o mecanismo de saltos.

Conseqüentemente os responsáveis pela transferência de carga no eletrólito sólido são os vazios de oxigênio (Peters et al., 2007). Baseado no anteriormente dito, e considerando observações experimentais, a condutividade iônica irá depender fortemente da concentração de vazios de oxigênio  $[C_{V\ddot{O}}]$  como estabelece a equação 3.3, (Subhash & Kendall, 2002):

$$\sigma = qC_{V\ddot{O}}\mu, \quad (3.3)$$

onde,  $q$  é a carga do portador de carga;  $C_{V\ddot{O}}$  a concentração de portadores de carga e  $\mu$  a mobilidade dos portadores de carga. Esta relação indica claramente que a condutividade iônica esta diretamente relacionada com a concentração dos portadores de carga e a sua mobilidade. Analisando a equação 3.3 é de se esperar um crescimento monótono da condutividade com o incremento da concentração de vazios de oxigênio. Não obstante, a condutividade depende também de outros fatores, como a composição do cristal e o tipo de cátion utilizado, como reportado na literatura para o sistema  $ZrO_2-Re_2O_3$  (onde  $Re = Sc, Yb, Y, Dy, Gd e Eu$ ) (Arachi et al., 1999), figura 3.5. O autor reporta que experimentalmente a condutividade da zircônia dopada se altera em função da concentração de dopante como também do tipo de cátion utilizado e apresenta um máximo para um valor específico de concentração. Experimentalmente, este valor máximo é apresentado para concentrações de dopante inferiores ao esperado pela equação 3.3.

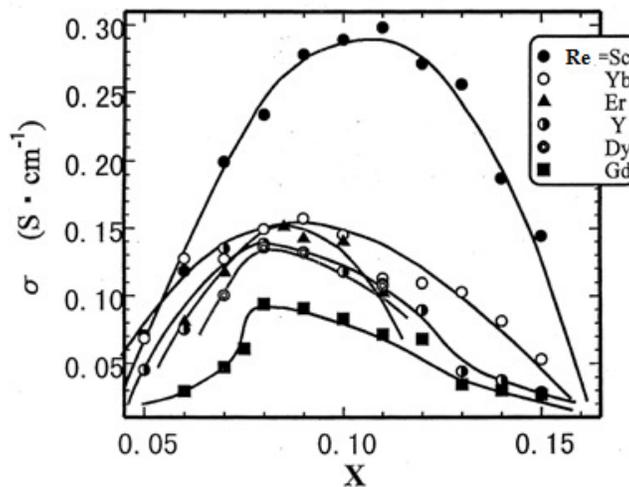


Figura 3.5 Variação da condutividade total na zircônia dependente do teor de dopagem e do tipo de cátion utilizado, (Arachi et al., 1999).

Uma explicação plausível discutida na literatura, (Muccillo, 2008), (Peters, 2008), atribui este comportamento às cargas efetivas que as impurezas e os vazios de oxigênio apresentam fazendo-as interagir entre si devido à força Coulombiana. Esta interação entre impureza/vazio daria origem a outro tipo de defeito, da forma  $[Y_{Zr}'' - V_O^{\bullet\bullet}]^x$ ,  $[Y_{Zr}' - V_O^{\bullet\bullet}]^{\bullet}$  ou  $[Y_{Zr}' - V_O^{\bullet\bullet} - Y_{Zr}']^x$ , nomeado como: par associado ou *cluster*, complexo impureza/vazio, ou ainda, dipolo, pois este defeito se comporta como dipolo elétrico quando submetido a um campo elétrico. Para altas concentrações de impureza/vazio, devido à alta concentração de dopante, as interações Coulombianas seriam mais evidentes ocasionando influência mútua entre os possíveis dipolos formados obstruindo a mobilidade dos portadores de carga e diminuindo a concentração de sítios vazios ativos, originando um decréscimo na condutividade iônica.

Analisando a figura 3.5 pode-se notar que quando a dopagem é feita com 8 % mol de  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ , ou 8,5 % mol de  $Er_2O_3$  ou 9 % mol de  $Yb_2O_3$  ou ainda 11% mol de  $Sc_2O_3$ , ocorre o máximo de condutividade para cada sistema individual. Este comportamento da condutividade diferenciado pode ser atribuído à diferença de tamanho de raio iônico entre o íon dopante e o íon principal. Esta dependência da condutividade fica evidente se analisamos a figura 3.6 onde está exposta a concentração de dopante com a condutividade e raio iônico do íon dopante (valores de condutividade tomados a 1000 °C).

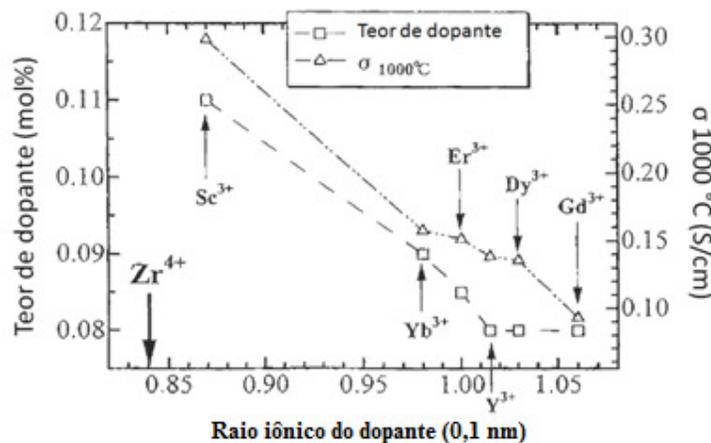


Figura 3.6 - Dependência da condutividade iônica da zircônia a 1000 °C com o raio iônico do dopante, (Arachi et al., 1999).

Ainda da figura 3.6 pode-se observar que a condutividade decresce com o incremento do raio do íon dopante. Assim íons com maiores raios iônicos,  $Dy^{3+}$  e  $Gd^{3+}$ , apresentam o menor valor de condutividade. Para o íon  $Sc^{3+}$  é evidenciado um comportamento diferenciado devido ao seu raio iônico ser similar ao raio do íon principal  $Zr^{4+}$ , apresentando o maior valor de condutividade, (Arachi et al., 1999).

Particularmente, quando o  $ZrO_2$  é dopado com  $Y_2O_3$ , uma grande concentração de vacâncias é produzida. Esta concentração de vazios é a responsável por facilitar a difusão seletiva do  $O^{2-}$ , (Zhu, 2005). Entretanto, e considerando que a mobilidade dos portadores de carga  $\mu$  é dependente da temperatura (processo termicamente ativado), a condutividade iônica indicada na equação 3.3 pode ser descrita por uma função exponencial crescente com a temperatura, conhecida como equação de Arrhenius (equação 3.4) (Zhang et al., 2007),

$$\sigma = \frac{\sigma_o}{T} \text{Exp}\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.4)$$

onde  $\sigma_o$  é o fator pré-exponencial,  $T$  a temperatura absoluta,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $E_a$  é a energia de ativação para a condução. Para eletrólitos sólidos a descrição da condutividade é baseada na hipótese de que o sólido em estudo contém defeitos pontiformes numa concentração suficientemente baixa, de tal forma que qualquer interação entre eles inexistirá, além de serem isoladores eletrônicos nas condições de operação.

### 3.3 APLICAÇÕES DA ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA

A principal aplicação da zircônia cúbica é como eletrólito sólido utilizado em sensores de oxigênio e células a combustível de óxido sólido (SOFCs). Nos itens subsequentes serão discutidos os principais aspectos destas aplicações, considerando que eletrólitos sólidos baseados em zircônia exibem de maneira geral, as seguintes características:

- ✓ a condutividade é iônica numa ampla faixa de temperatura, independe da pressão parcial de oxigênio;
- ✓ o comportamento da condutividade com a temperatura é do tipo Arrhenius, com energia de ativação da ordem de 1,2 eV, e

- ✓ a condutividade isotérmica apresenta um valor máximo para teores do dopante próximos ao contorno entre os campos de fases misto, composto por cúbico + tetragonal e puramente cúbico. Após este máximo a condutividade decresce com o teor do dopante.

### 3.3.1 Sensores de oxigênio

A sonda lambda ou sensor lambda, como comumente é conhecido o sensor de oxigênio, é capaz de medir a concentração de oxigênio nos gases de exaustão automotivos. Fisicamente, o sensor lambda possui dois eletrodos. Um externo, exposto aos gases de exaustão, e outro interno, exposto ao ar atmosférico ou de referência como indicado na figura 3.7; estes eletrodos são geralmente de platina porosa. O material cerâmico, no caso o óxido de zircônio, estaria disposto entre os eletrodos a fim de transferir íons de oxigênio entre eles. Como um dos eletrodos fica exposto ao gás de referência, a diferença de potencial gerada é uma medida da concentração de oxigênio nos gases de exaustão, (ChaoYang et al., 2011).

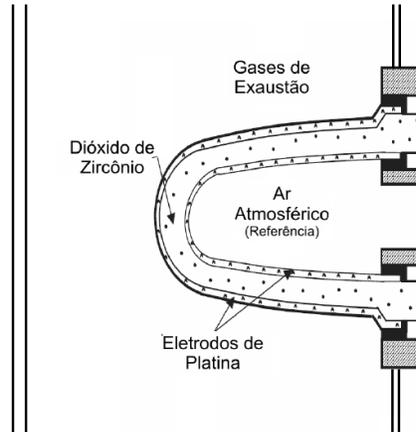
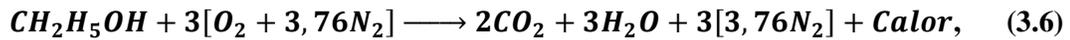
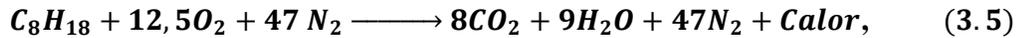


Figura 3.7 Corte transversal de uma sonda lambda (sensor de oxigênio), adaptado de (Tiffée et al., 2001).

Atualmente os sensores de oxigênio são utilizados em quase todos os automóveis modernos. Isto porque carros com catalisadores e injeção eletrônica necessitam ter um controle dos gases de exaustão para assim diminuir a emissão de compostos nocivos ao ambiente, como por exemplo,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $SO_x$ , etc (Braga, 2007).

Por este motivo, o sensor de oxigênio encontra-se logo antes do catalisador de um carro, ou seja, dentro do sistema de exaustão de gases, como indicado na figura 3.8. Numa reação de combustão ideal, comumente denominada reação completa ou estequiométrica, de um hidrocarboneto, como por exemplo, a gasolina, etanol, diesel entre outros, em ar são formados apenas calor e gases como o  $CO_2$ , vapor de água e  $N_2$  sendo este um gás inerte, como indicado na seguinte reação para a gasolina e o etanol (Heywood, 1998):



Estas reações somente são completas em situações cuidadosamente controladas. Infelizmente a combustão completa normalmente não é atingida, gerando além dos compostos apresentados nas equações 3.5 e 3.6, gases tóxicos como  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $SO_x$ , os quais são os principais envolvidos no efeito estufa e na chuva ácida.

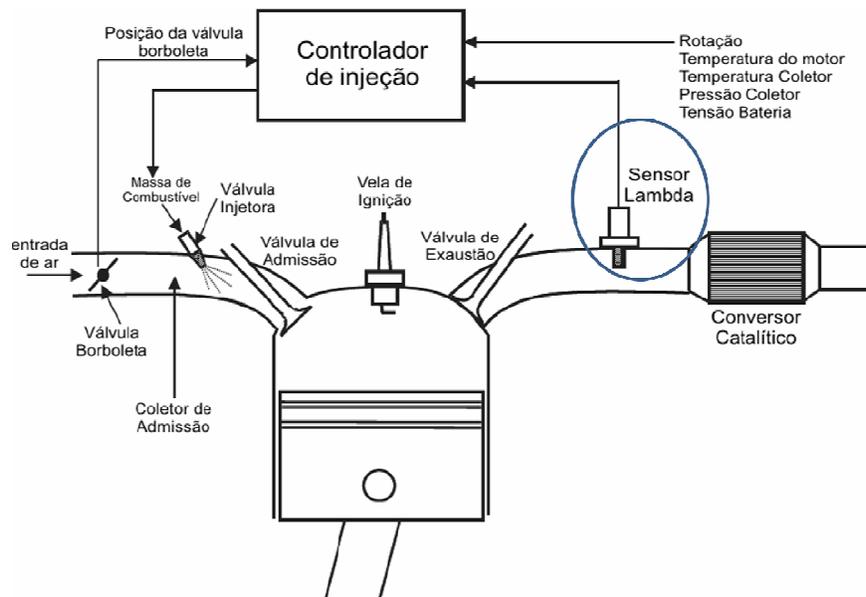


Figura 3.8 Representação esquemática de um sistema de exaustão de gases, indicando a localização da sonda lambda, (Heywood, 1998).

Para tentar controlar estas reações de combustão e levá-las o mais próximo possível da estequiométrica, é utilizado o sensor de oxigênio que, monitorando o gás de exaustão,

fornece informação à unidade de controle eletrônica (*ECU*), do teor de oxigênio presente neste gás. Esta unidade de controle é capaz de interpretar o sinal enviado pelo sensor e analisar se a mistura ar/combustível é rica ou pobre ou se está próxima da estequiométrica.

A mistura ar/combustível deve ter uma proporção específica entre a massa de ar e a massa de combustível a ser utilizado, de tal forma que a reação de combustão seja completa ou ideal. A mistura estequiométrica deve ter uma razão entre as massas de ar e combustível de 14,7:1 no caso da gasolina pura, 13,2:1 para gasolina comum e 9:1 para o etanol, (Braga, 2007). Dado que a proporção específica da massa de ar e massa de combustível poderia ser alterada no momento da combustão e resultar numa combustão fora da estequiométrica, fez-se necessário definir o fator lambda ( $\lambda$ ), que corresponde à razão entre relação ar/combustível real e a estequiométrica, de acordo com a equação 3.7, (Braga, 2007).

$$\lambda = \frac{(ar/combustível)_{real}}{(ar/combustível)_{estequiometrico}}. \quad (3.7)$$

Matematicamente, o fator lambda ( $\lambda$ ) determina a condição para cada instante de tempo da mistura ar/combustível, sendo determinado que para  $\lambda = 1$  a massa de combustível injetada está na proporção correta em relação à massa de ar admitida, e deste modo a combustão será teoricamente a *estequiométrica*. Da mesma forma foi verificado que para  $\lambda < 1$  a mistura esta com deficiência de ar, sendo chamada *mistura rica*, por possuir combustível em excesso quando comparada com a combustão ideal. Finalmente, para  $\lambda > 1$  foi verificado o excesso de ar na combustão e diz-se que a *mistura esta pobre* em combustível. O fator lambda é muito importante para o funcionamento correto do motor, pois influi de forma direta no desempenho e no consumo de combustível e principalmente nas emissões de gases poluentes, como discutido anteriormente. A Figura 3.9 mostra a importância do fator lambda na variação da potência e do consumo específico do veículo (mantendo constante o avanço de ignição, a rotação e a posição da válvula borboleta). Observa-se da figura que a máxima potência do motor é obtida com mistura ligeiramente rica, enquanto o menor consumo de combustível é obtido com uma mistura ligeiramente pobre. Também é fácil notar que a condição de combustão estequiométrica ou ideal se situa numa região intermediária, proporcionando um bom desempenho do motor com baixo consumo de combustível, (Braga, 2007).

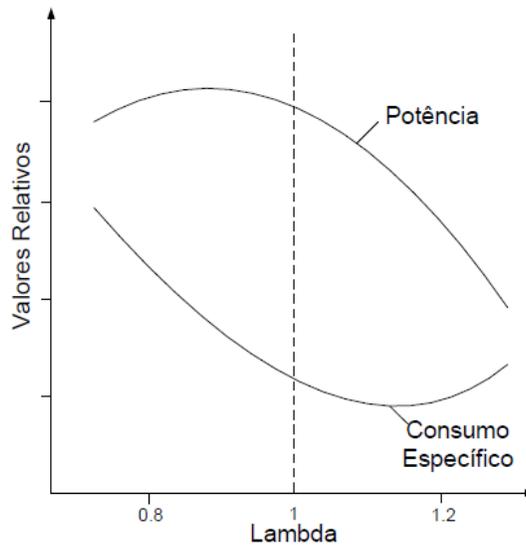


Figura 3.9 - Variação da potência e consumo de combustível em função do fator lambda (Heywood, 1998).

### 3.3.1.1 Funcionamento

Durante as operações de combustão um fenômeno importante ocorre de forma espontânea. Moléculas de oxigênio do ambiente (alta concentração de oxigênio, aproximadamente 20,9% vol.) procuram migrar para a baixa concentração de oxigênio na saída dos gases. Este fenômeno natural é o princípio no qual os sensores de oxigênio operam e é usado para gerar uma força eletromotriz ( $E$ ) que, teoricamente, é dada pela equação de Nernst (equação 3.8) (Tiffée et al., 2001),

$$E(V) = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{pO_{amb}}{pO_{ext}} \right), \quad (3.8)$$

onde  $R$  é a constante dos gases (8,134 J/mol\*K),  $F$  constante de Faraday (9,65 x 10<sup>4</sup> C/mol),  $T$  temperatura absoluta (K) e  $p$  é a pressão parcial de oxigênio nos dois meios. Da equação 3.8 é evidente que se as pressões parciais de oxigênio, de exaustão e de referência ( $PO_{ext}$  e  $PO_{amb}$ ), são mantidas constantes, então a tensão  $E$  seria proporcional à temperatura absoluta  $T$ . Também fica claro que conhecendo-se a pressão parcial de referência e mantendo-se a temperatura fixa, a força eletromotriz fornece a informação para determinar

a pressão parcial de oxigênio desconhecida ( $P_{O_{ext}}$ ) (Lund et al., 2011). Fazendo um poço de manipulação matemática para uma temperatura de trabalho de 800 °C (1023 K), e avaliando os valores constantes da equação 3.8, esta relação transforma-se em:

$$E(V) = 2,15 \times 10^{-2} (J/C) \text{Ln} \left( \frac{p_{O_{amb}}}{p_{O_{ext}}} \right). \quad (3.9)$$

Analisando a equação 3.9 podemos relacionar a tensão  $E$  de saída do sensor de oxigênio com o fator lambda da seguinte forma: quando a mistura ar/combustível é rica em combustível ( $\lambda < 1$ ) a concentração de oxigênio nos gases de exaustão é baixa, portanto, o quociente entre a pressão parcial de oxigênio de exaustão e de referência tem tendência a um valor alto. Neste caso o sensor gerará uma tensão de aproximadamente 900 mV em sua saída. Já no caso de mistura pobre ( $\lambda > 1$ ) o quociente entre a pressão parcial de oxigênio de exaustão e de referência tem tendência à unidade. Conseqüentemente a tensão de saída é baixa, com valores menores que 100 mV. Na condição próxima da estequiométrica ou ideal ( $\lambda = 1$ ) a tensão de saída é de aproximadamente 450 mV (Tiffée et al., 2001). A curva característica deste sensor esta apresentada na Figura 3.10.

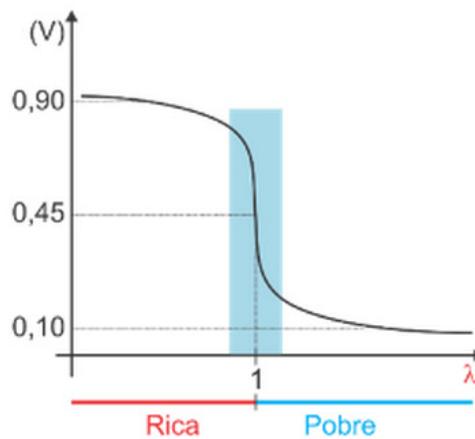


Figura 3.10 Curva característica da sonda lambda (Tiffée et al., 2001)

### 3.3.2 Células a combustível de óxido sólido (SOFCs)

Células a combustível de óxido sólido (SOFCs) são sistemas eletroquímicos que transformam energia química em energia elétrica eficientemente (Takahashi et al., 2011). Uma célula a combustível de óxido sólido consiste basicamente de dois eletrodos porosos,

ânodo e cátodo, separados por um eletrólito denso, figura 3.11. Explicaremos sucintamente o funcionamento da célula usando como exemplo a oxidação do hidrogênio. O caminho da reação vai depender dos eletrodos como segue: no ânodo (tipicamente Ni cermet) o hidrogênio é absorvido e ionizado, perdendo elétrons que são conduzidos ao circuito externo e utilizados para gerar trabalho elétrico. Assim, uma medição de corrente seria um método de medir o combustível que foi gasto. O oxigênio é absorvido pelo cátodo (tipicamente manganita de lantânio estrôncio (La,Sr)MnO<sub>3-δ</sub>) e então ionizado pelos elétrons que chegam transformando-o em íon oxigênio, sendo então transportado pelo interior do eletrólito em direção do ânodo. No ânodo íons hidrogênio e íons oxigênio são juntados para formar uma molécula de água. As reações no ânodo e cátodo e a formação da molécula de água podem ser descritas respectivamente como segue (De Florio, 2003):

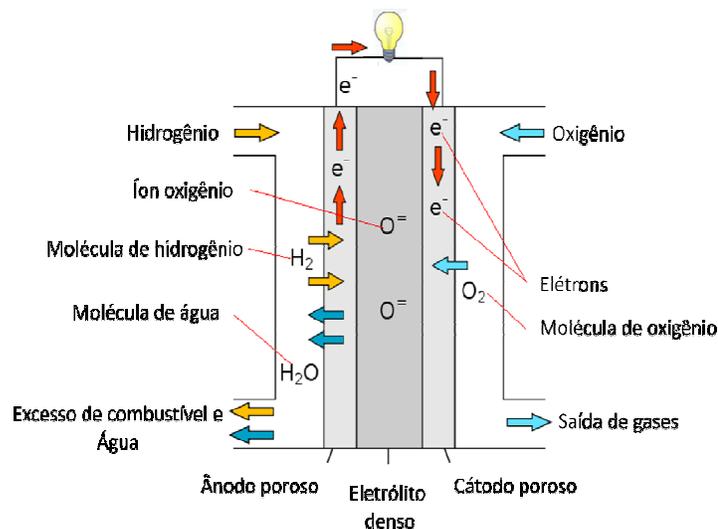


Figura 3.11 Princípio de funcionamento da célula a combustível, (Takahashi et al., 2011)

Uma SOFC na verdade já existe em todo automóvel moderno. Esta é o sensor de oxigênio ou sonda lambda, que como discutido anteriormente, fornece uma tensão de

aproximadamente 900 mV em sua saída, para uma mistura rica em combustível ( $\lambda < 1$ ). Como a tensão de saída é pequena, faz-se necessário acoplar células em série, paralelo ou série-paralelo, dependendo da densidade de energia necessária para aplicação, pois o número destas células irá determinar a corrente total. Ao contrario dos sensores de oxigênio que usam eletrodos de platina, as células usam, para o ânodo e o cátodo, materiais de diferentes composições e propriedades.

O ânodo utiliza geralmente como material principal um *cermet* finamente disperso composto de zircônia estabilizada com ítria com partículas de 0,1 e 1,0  $\mu\text{m}$  de diâmetro (condutor iônico) e níquel metálico com partículas entre 5 a 10  $\mu\text{m}$ , obtido da redução do NiO, que é o responsável por oxidar eletroquimicamente o combustível. As proporções usadas são geralmente 50:50 e uma porosidade entre 20 e 40 % em volume, facilitando assim o transporte dos gases (Sousa, 2008).

O cátodo de uma célula combustível é composto geralmente de óxidos mistos do tipo Perovskita, como as manganitas de lantânio estrôncio da forma:  $\text{La}(\text{Sr})_x\text{MnO}_{3+x}$  (LSM), os quais possuem boa mobilidade para os íons oxigênio, associada a uma condutibilidade eletrônica moderada. O cátodo deve ser poroso, geralmente 50%, com partículas em torno de 10  $\mu\text{m}$  diâmetro (Sousa, 2008). Quando o gás entra em contato com a interface entre o cátodo e o eletrólito, íons oxigênio provenientes do eletrólito reagirão com o gás combustível produzindo elétrons e vapor de água como mencionado anteriormente.

### **3.4 MÉTODOS DE SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DA MATÉRIA PRIMA**

#### **3.4.1 Precursor polimérico**

O método dos precursores poliméricos ou método Pechini, consiste na adição de sais, que contem os cátions de interesse, a uma solução viscosa de ácido cítrico e etileno glicol. Esta mistura, em contínua agitação, deve levar à formação de uma solução líquida transparente, tal como descrito na patente desenvolvida por Pechini e descrita por vários autores para a obtenção de numerosos sistemas (Ries et al., 2003), (Floreoto & Carlos, 2009), (Sousa et al., 2007). O ácido atua como um agente quelante que une quimicamente os cátions que estão dissolvidos como sais na solução aquosa. Os cátions podem ser

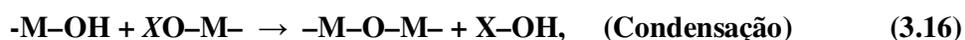


materiais cerâmicos, e especialmente trabalhos de estabilização da zircônia para suas diversas aplicações (Pessoa et al., 2008), (Grzebielucka et al., 2010), (Sousa et al., 2007), vêm utilizando o método Pechini, garantindo o controle do sistema e a repetitividade do processo.

### 3.4.2 Precipitação controlada

A precipitação controlada é um dos métodos de sínteses de materiais frequentemente usado para a obtenção de nanopartículas com tamanho, forma e composições definidas (Yoshimura et al., 2007). O método consiste na obtenção de um sólido a partir de uma solução líquida homogênea que contem um sal solúvel do cátion de interesse, podendo ser uma solução acida ou em água deionizada. Depois da obtenção da solução homogênea, procede-se à adição do agente precipitante de forma controlada mantendo-se o sistema todo em constante agitação. Durante a adição do agente precipitante, é registrado o valor de pH e as modificações físicas que o sistema pode experimentar, (Narváez et al., 2007).

Segundo Campanati no ano 2003, a precipitação leva à obtenção de precipitados cristalinos, parcialmente cristalinos ou amorfos. A química do processo pode ser representada pela seqüência das reações de hidrólise e condensação dos cátions, ilustradas nas equações 3.15 e 3.16, (Campanati et al., 2003).



onde **M** é o cátion de interesse e **X** pode ser um grupo **H** ou um grupo alquilo **R**. A hidrólise é uma reação química de uma substância com a água, onde a água rompe o composto. A condensação ocorre depois da hidrólise e é a formação de um único produto a partir da combinação de duas moléculas favorecendo a formação de uma molécula de água. O método de precipitação controlada é ilustrado na figura 3.12 no qual podem ser identificadas três etapas a seguir: a saturação, formação da fase sólida e a obtenção do produto de interesse. Na saturação, o sistema é instável e a precipitação pode ocorrer com pequenas perturbações de processos físicos como temperatura e/ou evaporação do solvente, ou processos químicos como adição de bases ou ácidos. A formação da fase

sólida pode ser dividida também em duas etapas: a nucleação com a formação de partículas menores e o crescimento que é dado pela aglomeração das partículas já formadas, e finalmente, a obtenção do produto de interesse mediante a separação do precipitado e seu posterior tratamento térmico. Hidróxidos e carbonatos são os preferidos na utilização desta técnica por sua baixa solubilidade, fácil decomposição e baixa toxicidade com o meio ambiente.

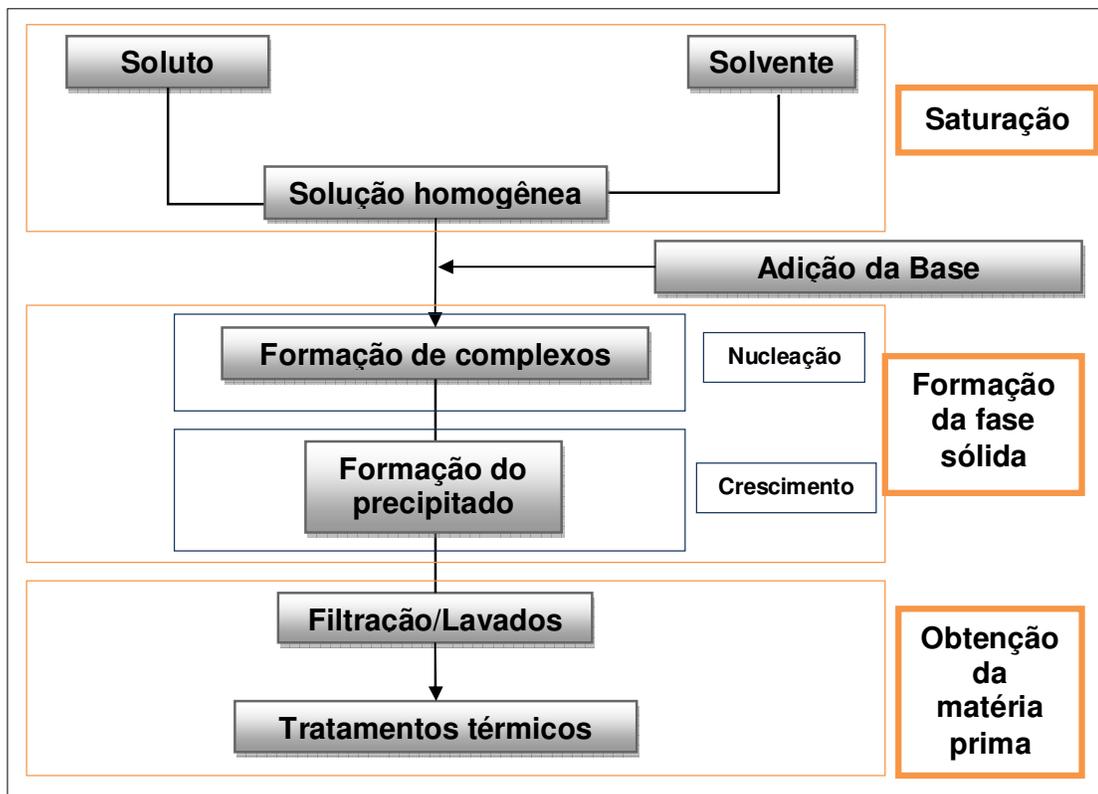


Figura 3.12 Esquema do processo de precipitação controlada.

### 3.4.3 Combustão

A síntese pelo método de combustão é um processo muito eficiente na produção de materiais com nanopartículas e dopagens homogêneas, características atrativas para inúmeros sistemas, incluídas a zircônia dopada, (Paiva et al., 2006). O processo envolve reações exotérmicas, redox, entre nitratos metálicos e um combustível orgânico (Glicina ou uréia).

A reação é iniciada num forno tipo mufla ou em uma chapa de aquecimento. A mistura precursora composta por água, nitratos metálicos e um combustível desidratam-se e experimentam uma elevada alteração na sua temperatura, sendo evidente a explosão em chamas depois de aproximadamente 4 minutos. A reação acarreta um processo exotérmico gerando um pó fino (nanopartículas de ~10nm) e gases como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O calor fornecido pela própria reação garante a cristalização e formação de pós em curto período de tempo com elevada pureza, (Cicillini, 2006). Os mecanismos destas reações são muito complexos. Os parâmetros que influenciam a reação incluem o tipo de combustível usado, razão combustível/oxidante, o uso de excesso de oxidante, temperatura de ignição e água contida na mistura precursora.

#### **3.4.4 Reação de Estado sólido**

Nesta técnica, também conhecida tradicionalmente como mistura de óxidos, os óxidos dos compostos desejados para produção da cerâmica são misturados estequiometricamente até obter-se uma mistura homogênea. Esta mistura é aquecida a uma temperatura elevada por um período entre 1 a 3 horas, num procedimento denominado calcinação que favorece a eliminação de voláteis e a reação dos óxidos correspondentes. Após a calcinação as partículas obtidas são conduzidas a um moinho de bolas de alumina e ou zircônia, para redução do tamanho de partículas. O período de moagem pode variar de 8 a 12 horas, conduzindo a partículas com tamanhos inferiores a 1µm. Uma desvantagem desta técnica é a inevitável contaminação da amostra durante o processo de moagem. Com a apropriada seleção dos parâmetros de processo, o índice de contaminação permanece dentro de valores toleráveis para evitar qualquer degradação das propriedades do produto final (Tadokoro, 2000).

#### **3.4.5 Sol-Gel**

O processo sol-gel é uma metodologia muito usada na preparação de vidros e cerâmicas, partindo-se originalmente de precursores moleculares, no qual uma rede de óxido pode ser obtida *via* reações de polimerização inorgânica. Estas reações ocorrem em solução, e o termo “sol-gel” é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por métodos que usam a via úmida. Durante as últimas décadas, houve um crescimento significativo no interesse pelo processo sol-gel. Esta motivação deve-se ao fato de que os

materiais obtidos por este método apresentam alta pureza, homogeneidade e temperaturas de processamento muito inferiores, quando comparados com aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de vidros e cerâmicas. Uma característica importante do processo sol-gel é a possibilidade de controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final, possibilitando um melhor controle do processo global, e a possibilidade de se obter materiais com as características e propriedades pré-planejadas. Vários exemplos de rotas práticas de obtenção de novos materiais, com propriedades únicas, utilizando o processo sol-gel, coincidem com o crescente reconhecimento de que os métodos de misturas e aquecimentos de pós, classicamente utilizados na obtenção de vidros e cerâmicas, apresentam limitações inerentes, no que diz respeito ao controle da homogeneidade e de aglomerações no material final resultante (Sarkar et al., 2007), (Chandradass et al., 2008).

A química do processo sol-gel é baseada na hidrólise e condensação de precursores moleculares. Os precursores mais versáteis e utilizados neste tipo de síntese são os alcóxidos metálicos,  $M(OR)_n$  (onde R = metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, etc.). A alta eletronegatividade do grupo alcóxido (OR) faz com que o átomo metálico seja susceptível à ataques nucleofílicos. A etapa de hidrólise de um alcóxido ocorre pela reação deste com água, gerando um grupo hidróxi M-OH. Esta reação é oriunda de uma adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal. A segunda etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M-, que irá resultar, após várias etapas de condensação, em uma rede  $MO_n$ . Dentre os óxidos mais estudados pelo processo sol-gel cita-se o  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $ZrO_2$ , etc. (Heshmatpour & Aghakhanpour, 2011).

### 3.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A caracterização elétrica de materiais pela técnica de espectroscopia de impedância foi introduzida há muito tempo para a determinação da condutividade em eletrólitos sólidos e atualmente considera-se como uma técnica versátil, útil e de fácil interpretação para a caracterização elétrica de diferentes tipos de materiais (Fonseca, 2001), (Barsoukov & Macdonald, 2005). O grande diferencial que esta técnica possui, ao compará-la com outras técnicas, é a possibilidade de estudar separadamente as diferentes contribuições ao comportamento elétrico, dos diferentes elementos microestruturais, tais como grão,

contorno de grão, porosidade e fases secundárias entre outros, possibilitando a sua correlação. Estas medidas elétricas são realizadas em corpos de prova contendo deposições, nas suas faces opostas, de eletrodos formados por um material condutor, geralmente platina.

Esta técnica utiliza geralmente estímulos de voltagem alternada ( $V(t)=V_m \cdot \cos(\omega t)$ ) com pequena amplitude e frequência variável, gerando uma resposta, também alternada e de pequena amplitude, em corrente ( $I(t)=I_m \cdot \cos(\omega t + \theta)$ ). A faixa de frequência usada nos ensaios varia tipicamente de  $10^{-2}$  até  $10^7$  Hz. A forma como são relacionados o estímulo e a resposta, no estudo do comportamento elétrico de materiais, é dado pela lei de Ohm,  $V(t)=Z \cdot I(t)$ , onde  $Z$  representa a impedância do material e é dada por uma parte real ( $Re$ ) e a uma parte imaginária ( $img$ ) assim:  $Z = Re(Z) + j \cdot img(Z)$ . Para melhor interpretação, a parte real e imaginária da impedância podem ser expressas em coordenadas cartesianas, utilizando a representação de Fresnel, no plano complexo, como sendo  $Z(\omega) = Z' + jZ''$  (Ávila, 1997).

Segundo Irvine e colaboradores (Irvine et al., 1990), as diferentes regiões de uma cerâmica condutora são caracterizadas por um elemento resistivo ( $R$ ) e um elemento capacitivo ( $C$ ), usualmente conectados em paralelo. Os tempos de relaxação ( $\tau$ ), que caracterizam cada elemento paralelo  $RC$ , são obtidos pelo produto de  $R$  e  $C$  ( $\tau = R \cdot C$ ). Portanto, a análise do espectro de impedância, possibilita a identificação dos diferentes elementos  $RC$  e além do mais, possibilita a atribuição destes às diferentes regiões da amostra em estudo. Um espectro típico de impedância para uma cerâmica elétrica está representado na figura 3.13, onde são evidentes dois semicírculos representando a resposta elétrica característica das distintas regiões da cerâmica, grão e contorno de grão. Os espectros de impedância são representados graficamente pela parte imaginária da impedância  $Z''$  (componente capacitiva) em função da parte real  $Z'$  (componente resistiva).

Cada elemento  $RC$  (os dois são diferenciados da figura 3.13) representa um semicírculo do qual é possível extrair os valores de  $R$  e  $C$  individualmente. Os valores de  $R$  são obtidos das interseções no eixo  $Z'$  como é apresentado na figura e os valores de  $C$  são obtidos pela aplicação da relação  $\omega_{\max} RC = 1$  à frequência no ponto máximo de cada semicírculo (Irvine et al., 1990). Pode-se notar da figura que o valor de resistência  $R_1$  ou  $R_2$  não é suficiente para atribuí-lo a uma região da cerâmica (grão ou contorno de grão). A

responsabilidade desta atribuição é dada à capacitância encontrada, sendo já estabelecido que valores de capacitâncias da ordem de  $1 \times 10^{-12}$  a  $10^{-11}$  F são característicos dos processos capacitivos do interior do grão ( $C_G$ ) e da mesma forma capacitâncias da ordem de  $1 \times 10^{-11}$  a  $10^{-8}$  F são característicos dos processos capacitivos do contorno do grão ( $C_{CG}$ ) (Irvine et al., 1990).

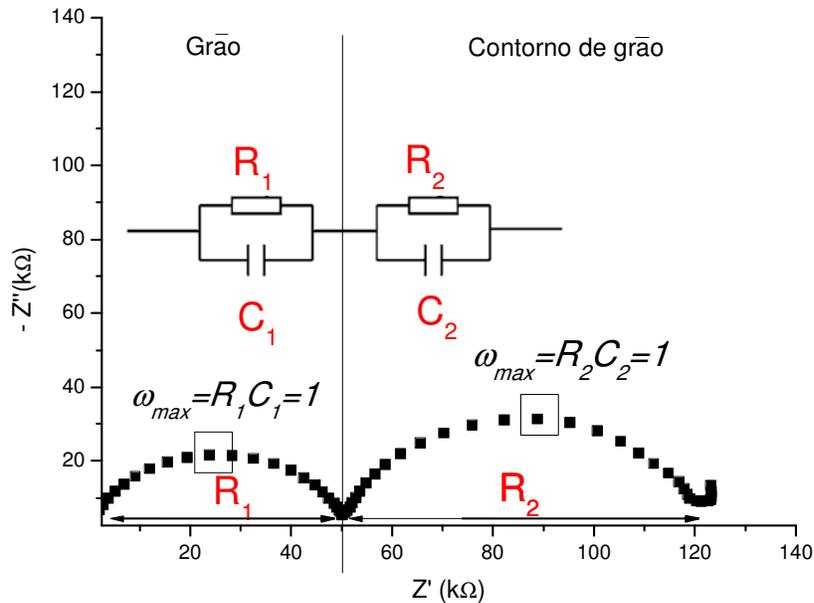


Figura 3.13 Diagrama típico de impedância de uma eletrocerâmica evidenciando dois semicírculos, adaptado de (Abram et al., 2003)

Ao analisar a impedância resultante do circuito equivalente, por exemplo  $R_1 C_1$ , e manipulando-o matematicamente, teremos a demonstração que este circuito RC, no caso o atribuído a efeitos resistivo/capacitivos no interior do grão, fornece a equação de um semicírculo centrado no ponto:  $(Z', Z'') = \left(\frac{R_1}{2}, 0\right)$ , permitindo que seja válida a analogia adotada do circuito equivalente. A impedância de um elemento puramente resistivo é a própria resistência  $Z_{R1} = R_1$ . Para um capacitor ideal tem-se que a capacitância é dada por  $C = \frac{Q}{V}$ , onde  $Q$  é a carga armazenada no capacitor e  $V$  a tensão entre suas placas. Também podemos considerar que a corrente  $I$  pode ser expressa da forma:  $I = \frac{dQ}{dt}$ , e expressando  $V$  na forma de números complexos  $V = V_m e^{i\omega t}$ , tem-se:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega CV_m e^{i\omega t} \quad (3.17)$$

Então a impedância de um capacitor  $CI$  é dada por:

$$Z_{C1} = \frac{V}{I} = \frac{V_m e^{i\omega t}}{i\omega C1 V_m e^{i\omega t}} = \frac{1}{i\omega C1} \quad (3.18)$$

Para o circuito  $R_I C_I$  mostrado na figura 3.13 tem-se a impedância equivalente dada por:

$$\frac{1}{Z_{R1C1}} = \frac{1}{Z_{R1}} + \frac{1}{Z_{C1}} \quad (3.19)$$

$$\frac{1}{Z_{R1C1}} = \frac{1}{R1} + i\omega C1 = \frac{1+i\omega R1C1}{R1} \quad (3.20)$$

Ou seja, a impedância total do circuito  $R_I C_I$  é:

$$Z_{R1C1} = \frac{R1}{1+i\omega R1C1} \quad (3.21)$$

Multiplicando-se o numerador e denominador por  $(1 - i\omega R1C1)$  se pode escrever a impedância complexa do circuito  $R_I C_I$  através de sua parte real ( $Z'$ ) e sua parte imaginária ( $Z''$ ). Lembre-se que  $(i)^2 = -1$ , conseqüentemente obtém-se:

$$Z = \frac{R1}{1+(\omega R1C1)^2} - i \frac{(\omega R1^2 C1)}{1+(\omega R1C1)^2} \quad (3.22)$$

escrito na forma de Fresnel  $Z = Z' + iZ''$ . Separando a parte real da imaginária se obtém as seguintes expressões:

$$\text{Re}[Z(\omega)] = \frac{R1}{1+(\omega R1C1)^2} = Z' \quad (3.23)$$

$$\text{Im}[Z(\omega)] = -\frac{(\omega R1^2 C1)}{1+(\omega R1C1)^2} = Z'' \quad (3.24)$$

Reescrevendo-se a parte imaginária de  $Z$  em função da parte real chega-se a:

$$(Z')\omega R1C1 = -Z'' \rightarrow \omega R1C1 = \frac{-Z''}{Z'} \quad (3.25)$$

Substituindo a relação (3.25) em  $Z'$  (3.23) tem-se

$$Z' = \frac{R1}{1 + \left(\frac{-Z''}{Z'}\right)^2} \quad (3.26)$$

desenvolvendo matematicamente obtém-se:

$$(Z')^2 - R1(Z') + (Z'')^2 = 0 \quad (3.27)$$

Expressão que escrita na forma de quadrado perfeito, após adicionar-se  $\frac{R1^2}{4}$  em ambos lados, transforma-se em:

$$(Z')^2 - R1(Z') + \frac{R1^2}{4} + (Z'')^2 = \frac{R1^2}{4} \quad (3.28)$$

$$\left[(Z') - \frac{R1}{2}\right]^2 + [Z'']^2 = \left[\frac{R1}{2}\right]^2 \quad (3.29)$$

A relação resultante é a equação paramétrica de uma circunferência no plano complexo, centrada no ponto  $(Z', Z'') = \left(\frac{R1}{2}, 0\right)$ , evidenciando que a resposta elétrica das eletrocerâmicas pode ser modelada por circuitos  $RC$  em paralelo.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Para a obtenção da zircônia totalmente estabilizada com concentrado de terras raras em diferentes concentrações foram utilizados dois métodos de sínteses: precipitação heterogênea e o método dos precursores poliméricos Pechini. Para isso foram usados os seguintes reagentes:

- ✓ (IV) Butóxido de zircônio, solução em 1-butanol ( $Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$ )-Merck
- ✓ Zircônia Hidratada  $ZrO_2 \cdot \eta H_2O$ , grau analítico.
- ✓ Carbonato de terras raras  $Re_2(CO_3)_3$ , onde Re = Y, Dy, Er, Ho - Nuclemon \*.
- ✓ Ácido Nítrico ( $HNO_3$ ), grau analítico.
- ✓ Hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ), grau analítico.
- ✓ Etileno Glicol ( $C_2H_6O_2$ ), grau analítico.
- ✓ Ácido Cítrico monohidratado ( $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$ ), grau analítico.

\*Nuclemon - atual INB, pó cedido pelo IPEN-SP.

O carbonato de terras raras  $Re_2(CO_3)_3$  utilizado neste trabalho, foi caracterizado em trabalhos anteriores (Hwang, 2006; Meneses, 2010). Na figura 4.1 é apresentado o difratograma de raios X para o carbonato de terras raras, onde se pode observar a presença de um pó cristalino identificado como “carbonato de ítrio”. A tabela 4.1 apresenta a composição química do pó segundo Hwang, (Hwang, 2006).

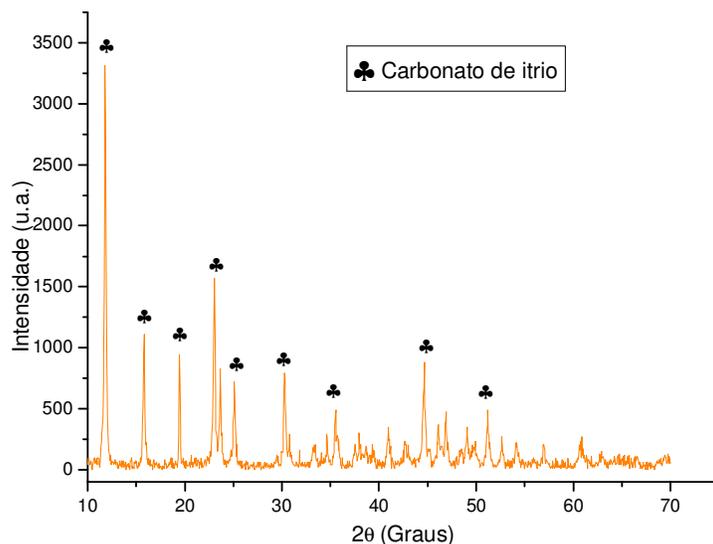


Figura 4.1 Difratograma de raios X do carbonato de ítrio, (Meneses, 2010)

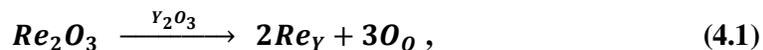
Tabela 4.1 Composição química do pó do carbonato de terras raras. (Hwang, 2006)

<b>Composto químico</b>	<b>Quantidade (% massa)</b>
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,88
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,10
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,04
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,94
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1,32
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,97
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32

Pode-se observar da tabela 4.1 que a composição química do carbonato a ser utilizado apresenta como elemento majoritário, o óxido de ítrio (75,88 % em peso). Além disso, nota-se que a análise química detectou vários elementos de terras raras em menor proporção. É de grande interesse a utilização deste tipo de carbonato devido a sua potencial aplicação como aditivo de estabilização da zircônia, uma vez que permite a obtenção de matéria prima funcional a um preço menor, quando comparada com a obtida habitualmente, que utiliza reagentes de elevada pureza. Além do mais, os óxidos contendo os elementos *Dy*, *Er*, *Tb*, *Dy* e *Gd* também foram avaliados individualmente como aditivos de estabilização, apresentando comportamento similar ao encontrado pelo óxido de ítrio puro em termos de condutividade (Arachi et al., 1999). Todos apresentam um valor máximo de condutividade iônica para teores do dopante próximos ao contorno entre os campos de fases misto c + t e puramente cúbico e logo após o máximo a condutividade decresce com aumento do teor do dopante, como pode ser observado na figura 3.6 (Arachi et al., 1999).

Também foi demonstrado em trabalhos anteriores, por Santos em 2004 utilizando um carbonato de terras raras de composição similar e por Meneses em 2010 utilizando o mesmo carbonato (Santos, 2004); (Meneses, 2010), que a utilização deste tipo de carbonatos de terras raras leva à obtenção de uma solução sólida substitucional, podendo ser considerado então, para efeitos de cálculos estequiométricos, que o carbonato de terras raras comporta-se de forma similar ao *carbonato de ítrio* da forma  $Y_2(CO_3)_3$  resultando no

óxido de ítrio. Adotando a equação de Kröger e Vink, equação 4.1(Singhal, 2000), observa-se que a formação da solução sólida estaria isenta de outros defeitos, além dos substitucionais:



onde  $Re_Y$  representa os cátions de terras raras substituindo o cátion principal e  $O_O$  representa o oxigênio tomando o lugar do oxigênio.

## 4.2 SÍNTESE DA MATÉRIA PRIMA

Para avaliar a efetividade do *carbonato ítrio* como aditivo de estabilização da zircônia, foram utilizados pós de zircônia sintetizados pelo método Pechini, com diferentes teores de dopante, iniciando em 3 mol% e incrementando o teor de aditivo até conseguir a completa estabilização da fase  $ZrO_2$  cúbica, fase de interesse neste trabalho.

Com o intuito de conhecer a influencia do método de síntese sobre as propriedades elétricas da zircônia totalmente estabilizada, foi utilizado como comparação outro método de síntese para obtenção de zircônia cúbica. O método empregado foi a precipitação heterogênea, que será descrito com mais detalhe no corpo do trabalho, que deu origem a estruturas do tipo *core-shell*, utilizando como substrato a zircônia hidratada da *Aldrich*.

### 4.2.1 Método dos precursores poliméricos Pechini

Para a obtenção dos pós de zircônia estabilizada utilizando o método dos precursores poliméricos Pechini, foram usados como materiais de partida o (IV) Butóxido de zircônio TBZ e o *carbonato de ítrio*. Foram preparadas três soluções apresentadas a seguir.

- Solução 1: Ácido cítrico (AC) na forma sólida foi dissolvido no etileno glicol (EG) com uma relação em massa 1:4 sob agitação constante na temperatura de 70 °C.
- Solução 2: (IV) Butóxido de zircônio (TBZ) líquido, que pelo fato de hidrolisar facilmente, foi dissolvido numa solução 2.6 molar de ácido nítrico.
- Solução 3: O *carbonato de ítrio* foi dissolvido numa solução 0.3 molar de ácido nítrico.

Os três procedimentos foram mantidos sob constante agitação até garantir a completa dissolução dos precursores. Finalmente, as soluções (2) e (3) foram adicionadas à solução (1) obtendo-se a mistura final. A figura 4.2 ilustra o procedimento executado neste trabalho. A mistura final foi agitada por um período de dez minutos para favorecer a completa homogeneização de todos os componentes e assim obter uma solução límpida e translúcida. O valor de pH nesta etapa do processo foi bastante ácido, pela adição de ácido nítrico para as preparação das soluções, motivo pelo qual foi necessário adicionar-se hidróxido de amônio até a solução atingir o valor de pH= 9. Após esta homogeneização o produto foi aquecido numa chapa de aquecimento e mantido numa temperatura de 120 °C visando eliminar o solvente e favorecer as reações de polimerização, resultando num gel, que posteriormente, tornou-se numa resina viscosa.

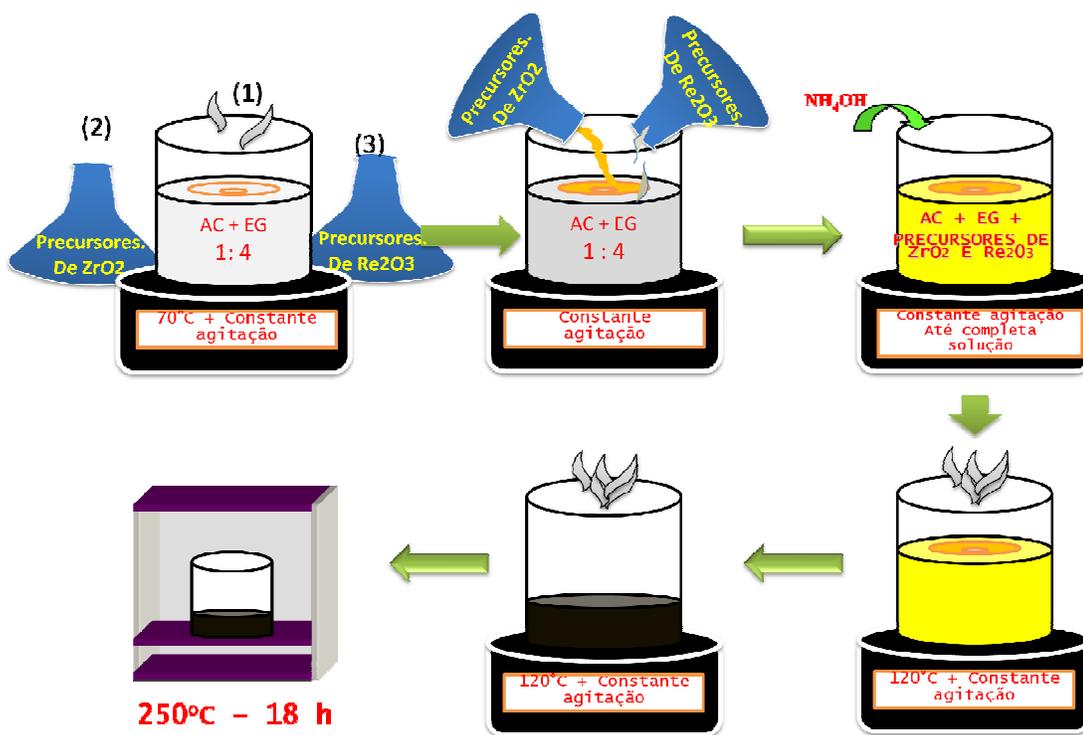


Figura 4.2 Procedimento experimental para obtenção de zircônia estabilizada utilizando o Método Pechini, (adaptado de (Meneses, 2010)).

Após esta etapa foi realizada a secagem do material em um forno do tipo mufla por 18 horas na temperatura de 250 °C, resultando em um pó de coloração escura, relativamente fino e homogêneo o qual foi desaglomerado em almofariz de ágata.

## 4.2.2 Método de Precipitação controlada

Para a obtenção dos pós de zircônia estabilizada pelo método precipitação controlada, foram utilizados como materiais de partida a zircônia hidratada  $ZrO_2 \cdot \eta H_2O$  e o *carbonato de ítrio* da Nuclemon  $Re_2(CO_3)_3$ . O primeiro passo foi obter a curva de valoração potenciométrica ou curva de titulação do *carbonato de ítrio*. Com a análise desta curva foi possível identificar as principais etapas do processo de precipitação além de distinguir alguns dos fenômenos físico-químicos que ocorrem no sistema. A curva de titulação é um registro gráfico de alterações físicas e químicas que ocorrem na solução durante a adição de hidróxido de amônio que é o agente precipitante, facilitando a descrição do seu comportamento (Rodríguez., et al 2001). Neste caso, os registros para análise foram a variação do pH em função do volume adicionado do precipitante.

A figura 4.3 apresenta o diagrama de fluxo para obtenção da curva de valoração a partir de uma solução homogênea contendo os cátions de interesse ( $Y^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ). Esta solução homogênea foi obtida pela completa dissolução do *carbonato de ítrio* em ácido nítrico 0,3 Mol. A homogeneização foi realizada em um béquer (200 ml), com ajuda de um agitador magnético. A reação química global do carbonato com o ácido nítrico pode ser dada pela seguinte equação:

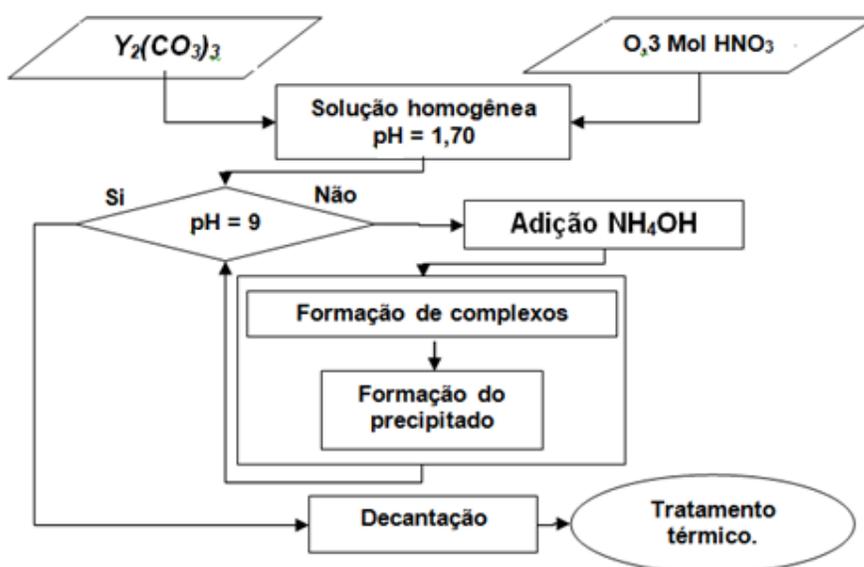
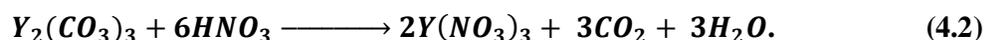


Figura 4.3 Diagrama de fluxo para obtenção da curva de valoração.

Fisicamente esta solução apresentou-se límpida, transparente e de coloração amarela. O valor de pH, durante a adição controlada do precipitante, foi registrado por um pH-metro Metrohm 744 com eletrodo de vidro o qual foi calibrado utilizando soluções a pH 4.00 e 7.00. O sistema todo foi mantido em constante agitação. O valor inicial de pH foi de 1,70 e foi adicionado, de maneira controlada, o precipitante a uma taxa de aproximadamente 0,050 ml de  $NH_4OH$  a cada 15 segundos, tempo suficiente para que o sistema estabilize num novo valor de pH.

Este procedimento foi repetido até observar que as mudanças no valor de pH são obtidas somente pela adição do precipitante e não de reações no sistema. A reação química referente à precipitação dos hidróxidos de ítrio é apresentada a seguir



O valor de pH de trabalho foi 9 mostrando ser suficiente para a completa obtenção do hidróxido de interesse. Depois deste procedimento fica evidente o aparecimento de uma fase sólida na solução a qual é retirada após 24 horas repouso, tempo suficiente para que a fase sólida precipite no fundo do béquer para sua posterior separação, secagem e caracterização.

O segundo passo visava obter a zircônia a partir da zircônia hidratada. Para isso foi necessário aquecer o pó precursor de zircônio a uma temperatura de 100 °C em estufa de secagem até a obtenção de peso constante. Este registro de peso foi efetuado numa balança analítica Marte - SHIMADZU AY220. Finalmente foi feita uma solução heterogênea em ácido nítrico 0.3 Molar contendo o *carbonato de ítrio* em dissolução e a zircônia, que é insolúvel neste ácido, nas proporções previamente estabelecidas para obtenção de zircônia totalmente estabilizada, tomando como referência as concentrações que garantem a obtenção de zircônia cúbica.

A figura 4.4 (a) apresenta o fluxograma de todos os passos seguidos para obtenção da zircônia estabilizada utilizando este método. O objetivo de precipitar o *hidróxido de ítrio* sobre as partículas de zircônia é obter, após tratamento térmico adequado, uma estrutura do tipo “*core-shell*” que garante uma mistura íntima dos respectivos componentes do sistema, como pode ser observado na figura 4.4 (b). Da mesma forma o produto após este

procedimento permaneceu em repouso por 24 horas para sua posterior separação, secagem e caracterização.

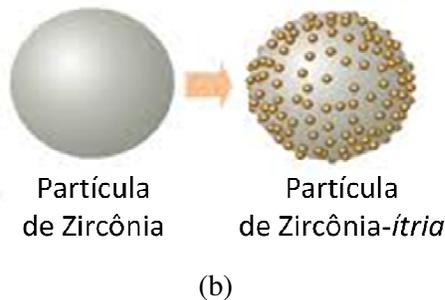
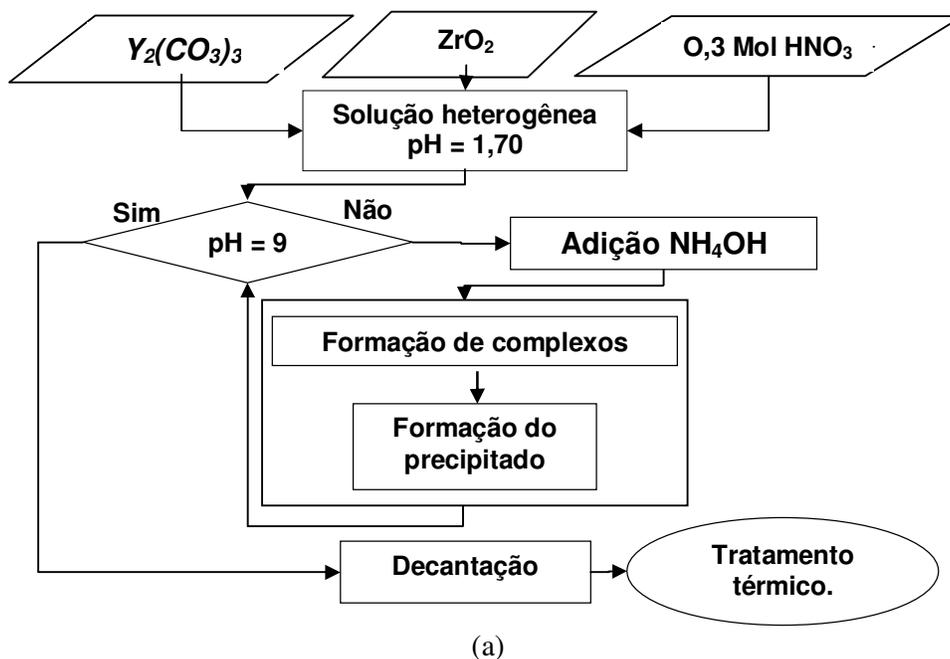


Figura 4.4 (a) Diagrama de fluxo para obtenção de zircônia –íttria com formato do tipo “Core Shell” (b) formato esperado após a precipitação, adaptado de Optics Laboratory Lo.

Disponível em (<http://lo.epfl.ch/plasmonicSHRIMP>)

Para efeito de distinção das amostras obtidas por cada um dos métodos de sínteses, as amostras foram identificadas por nomenclatura específica conforme apresentado na tabela 4.2. A primeira letra da designação de todas as amostras é a letra “Z” indicando que o composto é majoritariamente à base de zircônia,  $ZrO_2$ , seguida de um número indicando a quantidade (em moles) de dopante incorporado e finalmente as iniciais do método de sínteses empregado, “Pre” para precipitação controlada e “Pch” para Pechini.

Tabela 4.2 Denominação e composição das amostras usadas neste trabalho.

Método de Precipitação controlada	Método dos precursores poliméricos Pechini	COMPOSIÇÃO	
		ZrO <sub>2</sub> (% Mol)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% Mol)
--	Z3-Pch	97	3
--	Z6-Pch	94	6
--	Z8-Pch	92	8
Z10-Pre	Z10-Pch	90	10
Z12-Pre	Z12-Pch	88	12
Z14-Pre	Z14-Pch	86	14

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Ambos os métodos de síntese resultam em pó com características diferentes. As caracterizações dos pós foram efetuadas por: análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas caracterizações visaram identificar a temperatura adequada de transição de fase do óxido, fases cristalinas estabilizadas considerando o teor de aditivo utilizado, grupos funcionais presentes a serem eliminados e a morfologia de partícula/aglomerado, respectivamente.

#### 4.3.1 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)

Uma das principais particularidades do método Pechini é a de que os íons metálicos de interesse ficam aprisionados numa rede orgânica; conseqüentemente faz-se necessária a investigação e compreensão da decomposição térmica deste material para definir-se uma correta temperatura de obtenção do óxido de interesse sem aumento excessivo de tamanho de partícula. As análises foram realizadas em amostras pré-calcinadas a 250 °C por 18 horas utilizando-se cadinhos de platina a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, num equipamento Shimadzu DTG-60H do laboratório de polímeros do Instituto de química da universidade de Brasília.

### 4.3.2 Difratometria de Raios X (DRX) e Método de Rietveld

Utilizou-se a difratometria de raios X para identificar qualitativamente as fases cristalinas presentes nas amostras obtidas nas diferentes etapas da síntese: zircônia-*ítria* pré-calcinada, calcinada, como também tratada termicamente a diferentes temperaturas. Os espectros das amostras foram coletados pelo método do pó em um equipamento de difração de raios X (DRX) modelo D8 FOCUS da Bruker localizado no instituto de química da Universidade de Brasília (IQ/UnB), utilizando-se fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  de 1,5418 Å, com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA; a velocidade do goniômetro foi de 0,05° por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 20 a 90°. O software utilizado para identificação e comparação da estrutura cristalina, do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD), foi o *Search-Match*.

A porcentagem em massa de fase tetragonal e cúbica, presente no pó foi avaliada por refinamento Rietveld, considerando que estas duas fases apresentam severa superposição dos picos de difração (Fancio, 1999). O software usado para esta avaliação foi GSAS (General Structure Analysis System) de livre acesso.

### 4.3.3 Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia infravermelha é uma técnica muito utilizada para estudar os componentes orgânicos e inorgânicos presentes em uma amostra, com alta sensibilidade. Tornou-se útil neste trabalho porque com esta técnica foi possível avaliar e identificar qualitativamente impurezas presentes no pó cerâmico logo após o processo de síntese, convertendo-se numa ferramenta poderosa para o controle de impurezas. Esta técnica utiliza luz infravermelha, com comprimento de onda entre 0.78 e 300  $\mu\text{m}$ , para irradiar a amostra fazendo com que os átomos sejam excitados com a absorção da radiação a uma frequência apropriada. A preparação da amostra foi realizada misturando o material cerâmico em pó ao pó de KBr, aproximadamente 3 mg com 50 ou 200 vezes seu peso, muito fino e, aplicando sobre esta mistura uma pressão uniaxial para formar uma pastilha que é colocada no porta-amostra do equipamento. Utilizou-se um espectrômetro de radiação infravermelha com transformada de Fourier Varian 640-IR do Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília

#### **4.3.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)**

Para avaliação da morfologia das partículas e ou aglomerados, nas amostras na forma de pós, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono dupla fase e posteriormente recobertas com uma fina camada de ouro, utilizando-se um evaporador tipo Sputtering.

### **4.4 MOAGEM, COMPACTAÇÃO, SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA**

#### **4.4.1 Moagem**

A moagem mecânica foi realizada num moinho de atrito construído na oficina de engenharia mecânica da UnB e, teve por objetivo, romper os aglomerados de pó que foram observados pela microscopia eletrônica de varredura. A moagem foi feita em médio líquido, álcool isopropílico, e agitadas por 1 hora. A haste de agitação e a câmara de moagem foram fabricadas com polipropileno, visando evitar a contaminação. Foram utilizadas bolas de zircônia sinterizada (2 mm de diâmetro) como material moedor numa relação 1:4, ou seja, para uma grama de pó foram necessárias 4 gramas de bolas de zircônia. Após a moagem, os pós foram secados em chapa de aquecimento, desagregados em almofariz de ágata e peneirados em peneira de 0,045 mm de abertura da malha.

#### **4.4.2 Compactação**

Utilizando a prensagem uniaxial a frio, foram compactados corpos de prova de em uma matriz cilíndrica de aproximadamente 10 mm de diâmetro. O pistão e as paredes da matriz foram lubrificadas utilizando óleo mineral para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação. A pressão de compactação usada foi de 187 MPa por um tempo de 30s, utilizando-se uma prensa Marcon MPH-10, no laboratório de engenharia mecânica da UnB. Para cada corpo de prova foi utilizado aproximadamente 0,3g de pó, resultando em compactados, a verde, de dimensões aproximadas de 10 mm de diâmetro e 1,90 mm de espessura.

### 4.4.3 Sinterização

Os corpos de prova compactados foram sinterizados em forno com resistências de MoSi<sub>2</sub> Naberttherm LHT407GN6 na temperatura de 1400 °C, por duas horas, para amostras sintetizadas pelo método Pechini e 1500°C, por duas horas, para amostras sintetizadas pelo método da precipitação heterogênea. Ambos os processos foram em atmosfera de ar, utilizando-se dois cronogramas de aquecimento a seguir:

**Cronograma S1 e S1’:** Os cronogramas de sinterização S1 e S1’ (figura 4.5 (a) e (c), respectivamente) foram implementados para produzir CPs densos com porosidade isolada e crescimento de grão. Estas características são favorecidas a temperaturas altas, pois são dependentes de mecanismos de sinterização termicamente ativados como a difusão pelo contorno de grão e a difusão volumétrica. Neste trabalho foi usada a temperatura de 1650 °C por cinco minutos, para ativar estes mecanismos, afetando de forma favorável a velocidade da sinterização.

**Cronograma S2 e S2’:** Os cronogramas de sinterização S2 e S2’ (figura 4.5 (b) e (d), respectivamente) é a forma “tradicional” de sinterização usada em trabalhos anteriores (Muñoz et al., 2010). Ela tem uma rampa de aquecimento rápida, 10 °C/min, até uma temperatura de 1000 °C, mantida por cinco minutos. Posteriormente a velocidade é reduzida a 3 °C/min, até alcançar um patamar de sinterização, mantendo-se esta temperatura por duas horas e, finalmente, uma rampa de resfriamento a uma velocidade de 5 °C/min. Para efeito de distinção das amostras sinterizadas pelos diferentes cronogramas de sinterização (S1, S2, S1’ e S2’) e por cada um dos métodos de sínteses, os corpos de prova foram identificadas por nomenclatura específica conforme apresentado na tabela 4.3.

Tabela 4.3 Denominação de amostras após sinterização

Cronograma S1	Cronograma S2	Cronograma S1’	Cronograma S2’
Z10-Pch-S1	Z10-Pch-S2	Z10-Pre-S1’	Z10-Pre-S2’
Z12-Pch-S1	Z12-Pch-S2	Z12-Pre-S1’	Z12-Pre-S2’
Z14-Pch-S1	Z14-Pch-S2	Z14-Pre-S1’	Z14-Pre-S2’

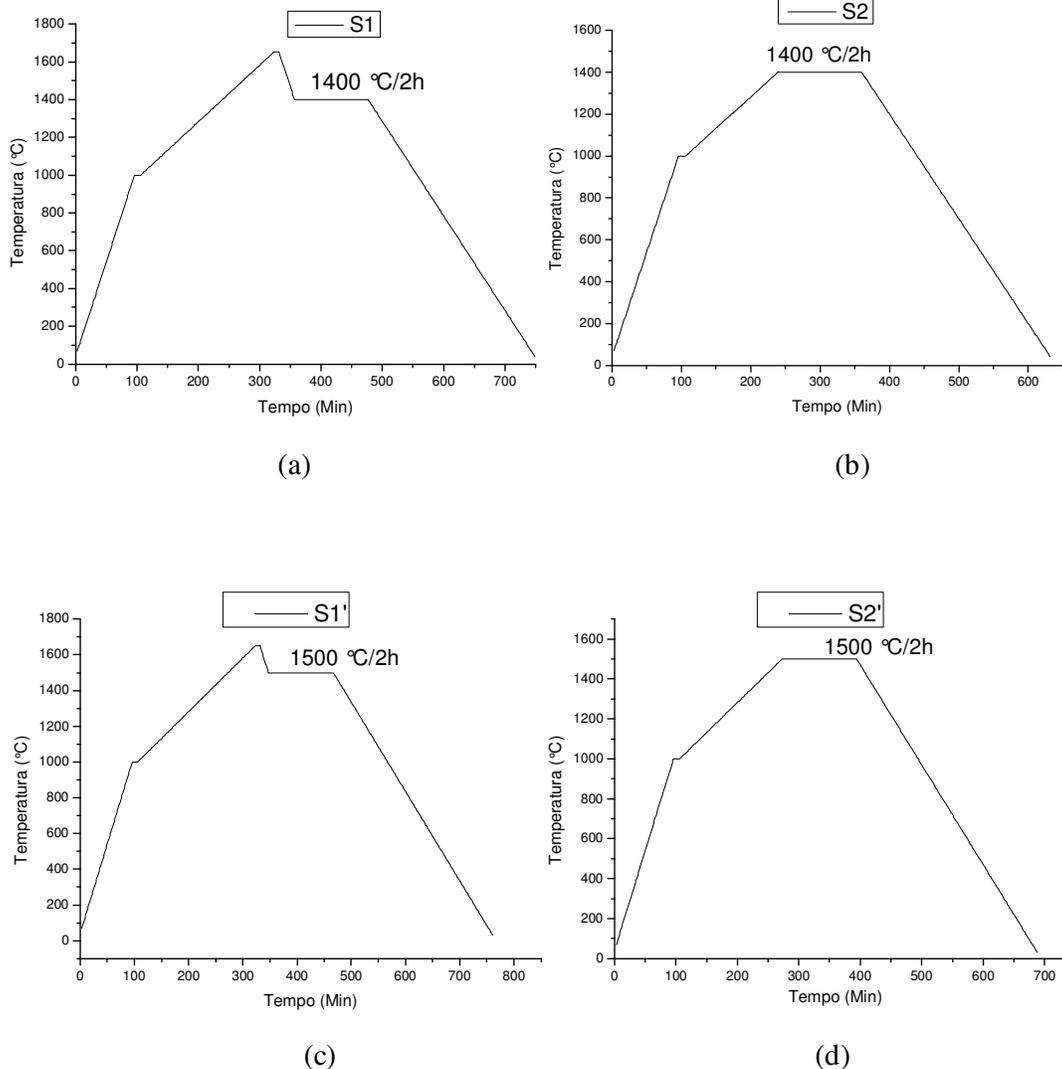


Figura 4.5 (a) e (b) Cronogramas de sinterização utilizados para sinterizar CPs obtidos pelo Pechini e (c), (d) para sinterizar CPs obtidos pela coprecipitação heterogênea.

#### 4.4.4 Difração de raios X dos corpos de prova sinterizados

Utilizou-se a difratometria de raios X para identificação das fases cristalinas presentes nas amostras após sinterização (na forma de compactos). Estes espectros foram coletados no equipamento de difração de raios X do instituto de química da Universidade de Brasília (IQ/UnB), com as mesmas configurações utilizadas para a análise de pós e coletados de 20 a 70°. O software utilizado para identificação da estrutura cristalina foi o *Search-Match*. Quantificação das porcentagens em massa dos polimorfos da zircônia foi avaliada por refinamento Rietveld. O software usado para esta avaliação foi GSAS (General Structure Analysis System) de livre acesso.

#### 4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova sinterizados

A microestrutura dos corpos de prova sinterizados foi avaliada usando o microscópio Jeol JSM-7001F, do instituto de Biologia da UnB. Amostras sinterizadas com o cronograma de sinterização S2 foram lixadas com o uso sucessivo de lixas com granulação de 400 até 1200. Este procedimento foi efetuado com lixa de água e lubrificadas com água da torneira numa politriz marca PANTEC, do laboratório de metalografia da universidade de Brasília. A direção do lixamento foi alternada entre cada lixa, girando a amostra aproximadamente 90°, e garantindo que todas as marcas da lixa anterior foram eliminadas.

Após o lixamento, a amostra foi polida obtendo uma superfície lisa e uniforme. Neste caso, utilizou-se um pano com alumina dispersa ( $Al_2O_3$ ) com a granulometria de 0,03  $\mu m$ . Posteriormente, e como recomendado na literatura (Dedavid et al., 2007), foi feito um banho ultrassom para limpeza das amostras e tentar evitar a contaminação por alumina. Estas amostras foram levadas a uma chapa de aquecimento, para eliminação da água absorvida neste processo. Para correta visualização da microestrutura, as amostras foram atacadas termicamente à temperatura de 1350°C por 20 minutos, y logo resfriadas rapidamente. Finalmente, estas amostras foram metalizadas, aplicando-se um fino filme de ouro para tornar a sua superfície condutora utilizando para isso o método sputtering.

Corpos de prova sinterizados com o cronograma S1, foram levados ao microscópio eletrônico de varredura, logo após o processo de sinterização. Esta determinação foi tomada para analisar a superfície dos corpos de prova sem nenhuma perturbação. Estas análises microestruturais foram utilizadas para correlacionar as propriedades elétricas dos compostos com sua microestrutura, considerando o tamanho médio de grão.

Com ajuda destas imagens foram feitas as medidas do tamanho médio de grão contando o número de interseções existentes entre o contorno de grão e linhas retas com comprimento conhecido, as quais foram traçadas sobre com a ajuda do programa *imagej* de livre acesso. Para amostras sinterizadas com o cronograma de sinterização S1, o numero de linhas de teste foi 8 por imagem (devido ao grande tamanho de grão observado), resultando em mais de 63 intercepções por micrografia. Em total foram contabilizadas cinco micrografias por amostra, todas com aumento de 1500X. Para amostras sinterizadas com o

cronograma de sinterização S2, também foram contabilizadas cinco micrografias por amostra, todas com aumento de 5000X, com igual numero de linhas de teste.

#### 4.4.6 Densidade dos corpos de prova

##### 4.4.6.1 Densidade teórica do pó sintetizado neste trabalho

Finalmente o valor de referência para avaliar a densidade aparente, no caso a densidade teórica, foi calculada utilizando-se um modelo matemático que considera a geração de vacâncias além da formação de solução sólida (Fu et al., 2010). A equação para este cálculo é apresentada na equação 4.7, considerando como parâmetro de rede  $a = 5.17$ ,  $5.154$  e  $5.155$  Å para as amostras com 10, 12 e 14 % mol de dopagem, respectivamente. Estes valores de parâmetro de rede foram calculados a partir dos difratogramas tomados para amostras sinterizadas, e admitindo que a célula unitária contem 4 unidades formula:

$$\rho_{T ZrO_2} = \frac{(4xM_y) + (4(1-x)M_{Zr}) + 4(2 - \frac{x}{2})M_O}{N_A [a]^3}, \quad (4.7)$$

onde

- $\rho_{T Y_2O_3}$  = Densidade teórica do óxido de zircônio dopado ( $g/cm^3$ ),
- $x$  = Percentagens em peso do elemento dopante (%)
- $M_y$  = Massa atômica do ítrio (u),
- $M_{Zr}$  = Massa atômica do zircônio (u),
- $M_O$  = Massa atômica do oxigênio (u).

##### 4.4.6.2 Densidade teórica do *óxido de ítrio*

Para o calculo da densidade dos corpos de prova, foi calculado em primeira instancia, a densidade teórica do *óxido de ítrio* utilizando-se os dados da sua célula unitária (Callister, 1987). Para esta avaliação foi considerado como parâmetro de rede  $a = 10,59$  Å, o qual foi determinado de forma experimental para este mesmo material (Meneses, 2010). O calculo de densidade foi realizado utilizando a equação 4.4, apresentada de forma particular para o *óxido de ítrio* contendo em solução sólida os outros óxidos de elementos de terras raras.

$$\rho_{TY2O3} = \frac{16(2\sum(x_i M_{Rei}) + 3M_o)}{N_A [a]^3}, \quad (4.4)$$

onde

- $\rho_{TY2O3}$  = Densidade teórica do *óxido de ítrio* utilizado neste trabalho ( $\text{g/cm}^3$ ),  
 $x_i$  = Percentagens em peso dos elementos de terras raras, incluindo o ítrio,  
 $M_{Rei}$  = Massa atômica dos elementos de terras raras, incluindo o ítrio ( $\text{g/mol}$ ),  
 $M_o$  = Massa atômica do oxigênio ( $\text{g/mol}$ ),  
 $N_A$  = Numero de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

#### 4.4.6.3 Densidade aparente dos corpos de prova compactados

O cálculo da densidade aparente das amostras sinterizadas foi realizado utilizando-se o princípio de Arquimedes, com a imersão do corpo de prova em água destilada. Foram realizadas medições em três corpos de prova diferentes para cada composição (totalizando 9 amostras por cada método de síntese), utilizando uma balança de precisão Shimadzu AUY-220 e cujos resultados foram aplicados na equação 4.5.

$$\rho_{SINT} = \frac{(w_1 * \rho_{H_2O})}{w_u - w_2}, \quad (4.5)$$

onde:

- $\rho_{SINT}$  = Massa específica das amostras sinterizadas ( $\text{g/cm}^3$ ),  
 $W_1$  = massa da amostra seca (g),  
 $W_2$  = massa da amostra imersa (g),  
 $W_u$  = massa da amostra úmida (g),  
 $\rho_{H_2O}$  = massa específica da água ( $\text{g/cm}^3$ ).

O valor da massa específica da água ( $\rho_{H_2O}$ ) foi corrigido utilizando-se a equação 4.6. A temperatura de ensaio foi medida na hora do ensaio e seu valor foi considerado invariante durante todo o procedimento.

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - (0,0002315 * T(^{\circ}\text{C})). \quad (4.6)$$

#### 4.4.7 Espectroscopia de impedância

A resposta elétrica dos eletrólitos sólidos sinterizados foi estudada através da espectroscopia de impedância. Para isso, os corpos de prova foram lixados com lixas de granulação de 400 até 1200 e finalmente polidos com alumina dispersa com granulometria de 0,003  $\mu\text{m}$ . Eletrodos de platina *Pt- paste Demetron 308-A* foram depositados nas suas faces paralelas e curados a 1100 °C por 20 minutos.

A impedância das amostras em estudo foi coletada numa faixa de frequência de 1 MHz até 1 Hz e uma tensão de 1000 mV foi usada, utilizando um equipamento *Solartron 1260* do laboratório de materiais vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos. A faixa de temperatura usada foi de 250-600 °C, efetuando-se medições em diferentes temperaturas para cada corpo de prova. A partir dos espectros de impedância foi possível quantificar o aporte resistivo/capacitivo das diferentes regiões da amostra, grão e contorno de grão e a resistência total, com a análise de respectivo espectro.

Esta distinção torna-se fundamental no nosso trabalho, considerando que as amostras irão apresentar diferenças nos tamanhos de grãos dependentes do cronograma de sinterização utilizados. Tendo identificado e quantificado a resistência que opõe tanto o grão quanto o contorno de grão, a condutividade individual pode ser calculada mediante a seguinte relação:

$$\sigma_{G,CG} = \frac{1}{R_{G,CG}} * \frac{l}{A}, \quad (4.8)$$

sendo  $\sigma$  a condutividade do grão e contorno de grão,  $R$  a resistência do grão e contorno de grão,  $A$  a área do eletrodo em contato com o corpo de prova e  $l$  a espessura do corpo de prova. Adicionalmente foi calculado o fator de bloqueio  $\beta$  considerando que a condutividade total de uma amostra em estudo está condicionada pelos efeitos de bloqueio nos contornos de grão. O parâmetro  $\beta$  quantifica a proporção de corrente iônica que esta sendo bloqueada pelo contorno de grão.

$$\beta = \frac{R_{cg}}{R_g + R_{cg}}, \quad (4.9)$$

#### 4.5 CONSTRUÇÃO DO PROTÓTIPO DE SENSOR TIPO SONDA LAMBDA (STSL): TESTES PRELIMINARES

Com a matéria prima resultante da melhor amostra obtida neste trabalho, no caso Z10-Pch, foram compactados corpos de prova cilíndricos de diâmetro aproximado 10 mm e então perfurados com uma broca de 6 mm de forma manual e à temperatura ambiente, tomando-se o cuidado de não danificar o corpo de prova durante este procedimento. Posteriormente estes corpos de prova foram sinterizados utilizando-se o cronograma de sinterização S1. Este procedimento teve por objetivo obter um corpo de prova com o formato oco da sonda lambda (Ramamoorthy et al., 2003) para dar inicio a pesquisas do comportamento elétrico deste material para possível uso como sensor de oxigênio. Como contatos elétricos foram pintados manualmente eletrodos elétricos com platina líquida de referência *PBC330B* e curados na temperatura de 800 °C, por 20 minutos.

Na figura 4.6 pode-se observar o desenho esquemático do corpo de prova na forma de tubo fechado de um lado, após sinterização, e o mesmo desenho esquemático do corpo de prova com os eletrodos. A temperatura de ensaio foi estabelecida como sendo 400 °C. A força eletromotriz *E* em todos os testes, foi medida com multímetro digital *DMM 4040*. Cabe ressaltar que os testes a seguir são preliminares e buscam avaliar o possível comportamento do material como sensor de oxigênio. Todavia, para trabalhos futuros, uma caracterização mais completa e controlada com equipamentos adequados é recomendada.

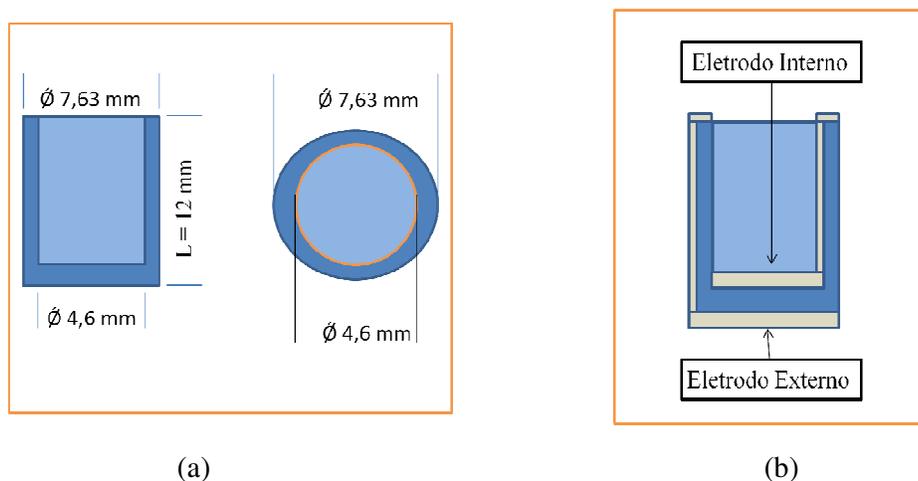
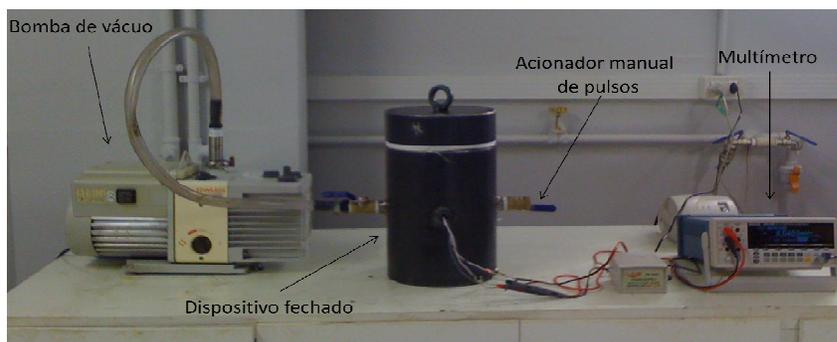


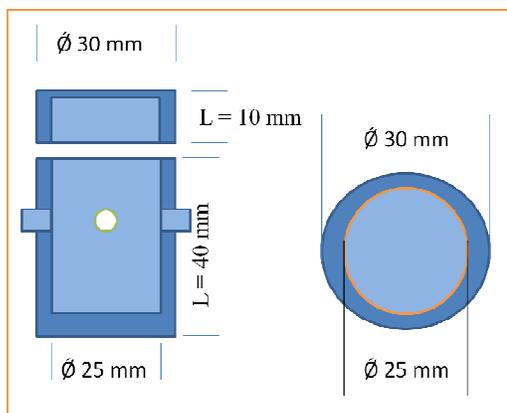
Figura 4.6 (a) Desenho esquemático do corpo de prova na forma de cadinho, (b) sensor tipo lambda com eletrodos de platina.

#### 4.5.1 Força eletromotriz ao ar e tempo de resposta

A força eletromotriz testada ao ar e tempo de resposta do sensor tipo sonda lambda confeccionado neste trabalho (STSL), foi realizado montando-se o sensor num dispositivo fechado projetado no laboratório, como pode ser observado na figura 4.7 (a). Em primeiro lugar foi estabelecida a voltagem (em mV) que o STSL apresentou ao ar, figura 4.7 (b), ou seja, sem nenhuma perturbação. Depois de estabelecida a voltagem de estabilização, procedeu-se a excitação do sistema com pulsos de 10 segundos com uma bomba de vácuo *Edwards moderlo RV8*. Os pulsos foram ativados manualmente. O objetivo destes pulsos de vacuo foi mudar o teor de oxigênio contido no interior do dispositivo fechado e assim provocar alterações na força eletromotriz, a qual é dependente do teor de oxigênio em seus eletrodos, tal como indica a lei de Nernst. A montagem experimental apresentando todos os componentes está ilustrada na figura 4.7.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7 (a) Montagem experimental para calibração do tempo de resposta adotado neste trabalho, (b) desenho esquemático do dispositivo fechado projetado no laboratório e (c) Sensor tipo sonda lambda sendo testado ao ar.

#### 4.5.2 Comportamento do sensor tipo sonda lambda com gás automotivo

Finalmente testou-se a resposta do sensor tipo sonda lambda com gás automotivo, sendo este gás coletado à saída do tubo de escapamento do carro de teste (Ford Ka do ano 2006, motor a gasolina) ao ser acelerado sem carga. A montagem experimental esta ilustrada na figura 4.8. O teste foi conduzido da seguinte forma:

- ✓ Ligou-se o motor do carro. Foram coletados dados de força eletromotriz até o sistema apresentar um valor constante,
- ✓ Acelerou-se por um tempo estimado 3 segundos e posteriormente liberou-se o acelerador,
- ✓ Acelerou-se novamente por tempo estimado 3 segundos, liberando-se posteriormente o acelerador,
- ✓ Acelerou-se por um tempo estimado 10 segundos e posteriormente liberou-se o acelerador,
- ✓ Acelerou-se por um tempo estimado 35 segundos, liberando-se em seguida o acelerador,
- ✓ E finalmente, acelerou-se por um tempo estimado 55 segundos seguindo-se a liberação do acelerador.

Cabe ressaltar que o gás testado neste trabalho não foi coletado diretamente após a combustão do combustível, que já estava sob controle da sonda lambda existente no carro. Além do mais, o gás testado neste experimento já passou pelo catalisador. Conseqüentemente o sinal obtido pelo sensor aqui desenvolvido teve por objetivo avaliar a resposta do sensor fabricado no laboratório e não avaliar o teor de oxigênio no gás de exaustão.



Figura 4.8 Montagem experimental para monitoramento de gás veicular.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PÓ OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI

#### 5.1.1 Caracterização da matéria prima

##### 5.1.1.1 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier FTIR do pré-calcinado

O método Pechini também denominado mistura de líquidos, resina intermediária ou complexo polimérico é um método que permite, de maneira geral, obter um polímero homogêneo organo-metálico no qual o íon metálico localiza-se na cadeia principal do polímero (Mosquera & Rodríguez, 2008). Um dos inconvenientes de utilizar este método, e pelo fato de se tratar de um polímero, é a introdução de compostos contendo carbono, CO, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, por exemplo, que tem que ser eliminados posteriormente de forma apropriada, para obter o óxido de interesse livre de compostos indesejados. Uma técnica de análise bastante usada para a identificação qualitativa de grupos funcionais presentes é a espectroscopia infravermelha. Esta técnica de caracterização é bastante sensível para identificar todo tipo de grupos funcionais presentes nas amostras, sendo estes de caráter cristalino ou não, pois esta técnica baseia-se na vibração atômica como discutido no item 3.3.3. Espectros no infravermelho na região de 4000 até 400 cm<sup>-1</sup>, figura 5.1, são apresentados para três amostras pré-calcinadas por 18 horas na temperatura de 250 °C com dopagem de 3, 8 e 12 % mol de *óxido de ítrio*, obtidas pelo método Pechini.

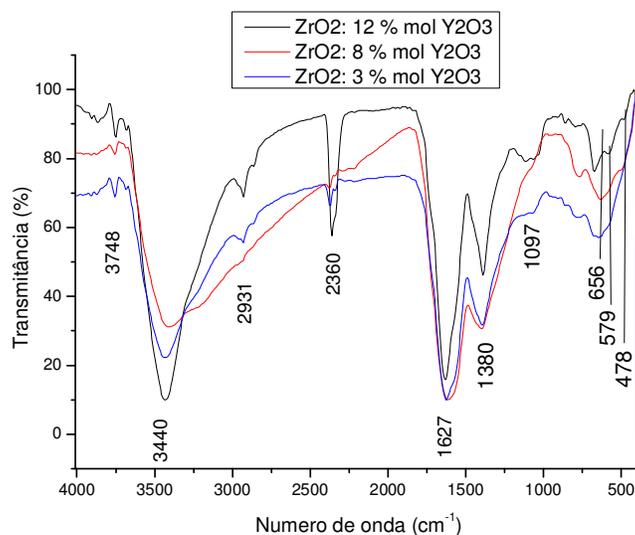


Figura 5.1 Espectro infravermelho na região de 4000-400 cm<sup>-1</sup> para três amostras representativas Z12, Z8 e Z3-Pch pré-calcinadas a 250 °C por 18 horas.

Espectros das amostras contendo 6, 10, e 14 % *mol de óxido de ítrio* não foram incluídas na análise considerando que as quantidades relativas de ácido cítrico e etilenoglicol foram invariantes para todas as amostras. Conseqüentemente, estas três amostras analisadas foram consideradas como representativas.

Uma análise qualitativa de grupos funcionais presentes, determinou que a banda localizada em  $3748\text{ cm}^{-1}$  esta associada com os grupos O-H isolados absorvidos pelo metal incorporado (Y), inferindo a presença de  $Y_2O_3$  segregado sobre a superfície do óxido de zircônio (Khollam et al., 2001). A banda de absorção em  $3440\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento do grupo O-H da molécula de água (Sarkar et al., 2007). A banda de absorção  $2931\text{ cm}^{-1}$  é devida ao estiramento do C-H nos grupos metileno. A banda de  $CO_2$  é revelada em  $2360\text{ cm}^{-1}$  (Narváez et al., 2007) e a banda da hidratação da água é revelada ao redor de  $1627\text{ cm}^{-1}$  indicando que existem no sólido estruturas ocupadas pela água (Gorgulho, 1992). Estas bandas estão superpostas completamente com as vibrações dos grupos N-O que estão localizadas ao redor de  $1550\text{ cm}^{-1}$ . O grau de hidratação destas amostras pré-calcinadas será confirmado das análises TG que serão discutidas no item subseqüente. A banda vibracional do grupo funcional  $NH_3$  é encontrada ao redor  $1380\text{ cm}^{-1}$  (Ojeda, 1999) e as vibrações Zr-C, comuns no pó pré-calcinado pela presença do alto teor de carbono, são observadas ao redor de  $1097\text{ cm}^{-1}$ .

Finalmente as bandas localizadas na região localizada em baixo número de onda,  $800-400\text{ cm}^{-1}$ , são de grande interesse porque aqui se encontram as vibrações metal-oxigênio as quais são muito importantes na análise de óxidos. Esta região apresenta quatro bandas superpostas, as quais podem ser associadas aos estiramentos dos enlaces Zr-O (Ojeda, 1999). A banda localizada aos  $478\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à possível presença da fase tetragonal da zircônia. As bandas localizadas em  $579$  e  $758\text{ cm}^{-1}$  estão associadas à fase monoclínica, enquanto a banda em  $656\text{ cm}^{-1}$  é típica da estrutura cúbica. Em geral todos os polimorfos têm estruturas vibracionais similares, e, por isso, o espectro apresenta bandas superpostas as quais podem dificultar sua análise

#### 5.1.1.2 Análise térmica diferencial e termogravimétrica do pré-calcinado

Considerando que comumente o material pré-calcinado obtido logo após o método de síntese é composto em grande parte por material orgânico, faz-se necessária a

caracterização por análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) para identificar de forma exata as respectivas temperaturas de interesse, como por exemplo desidratação, decomposição do material orgânico, temperatura de transição de fase e outros possíveis eventos físicos e químicos que possam ocorrer. Foram analisadas quatro amostras, Z3-Pch, Z6-Pch, Z8-Pch e Z12-Pch, mostrando que a diferença no teor de aditivo estabilizante influencia levemente as temperaturas de interesse, como se pode observar na figura 5.2.

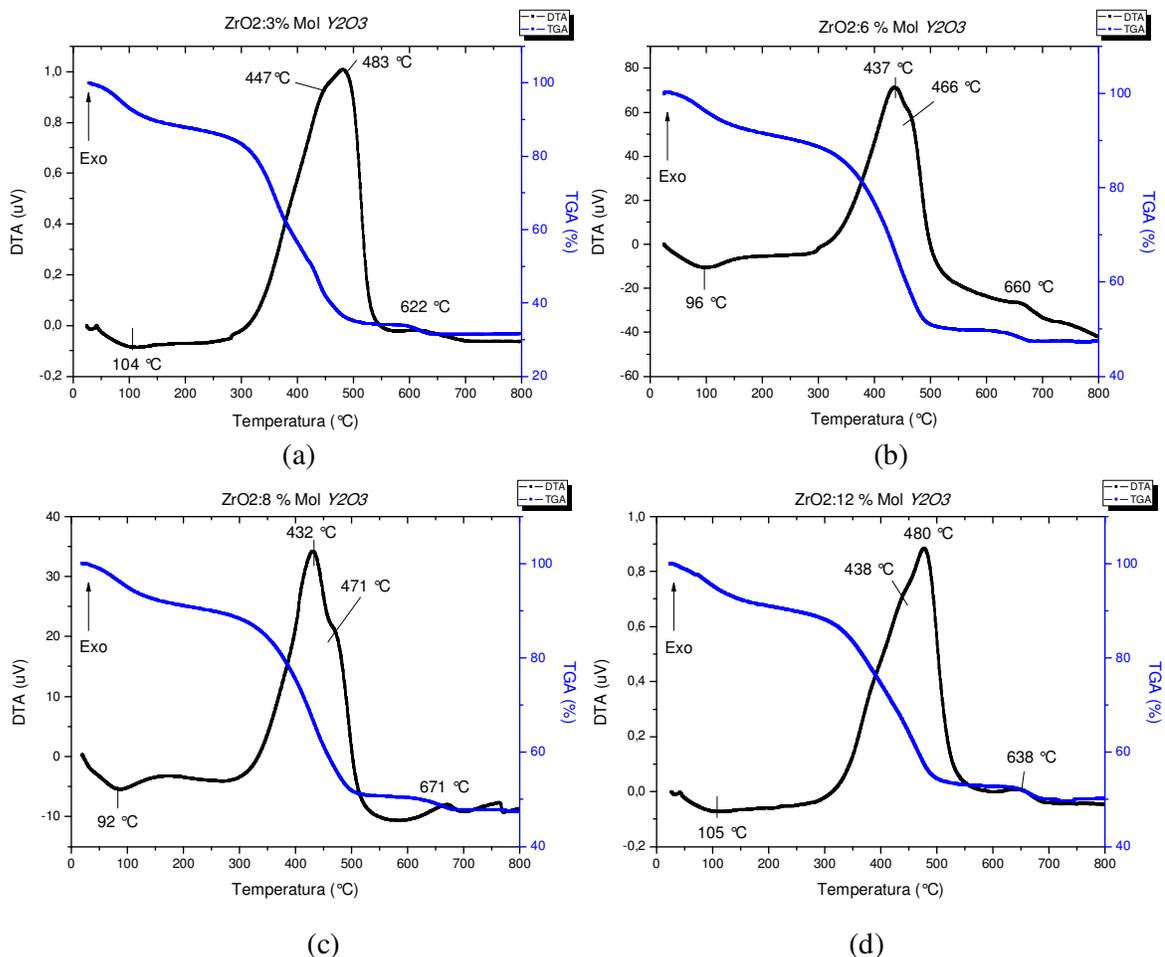


Figura 5.2 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) para quatro amostras analisadas, (a) Z3-Pch, (b) Z6-Pch, (c) Z8-Pch, e (d) Z12-Pch.

Como pode ser observado das curvas ATD/TG para as amostras em estudo, Z3-Pch, Z6-Pch, Z8-Pch, e Z12-Pch, é evidente um processo endotérmico a 104, 96, 92, 90 e 105 °C, respectivamente, referente à vaporização da água residual, processo que está acompanhado de uma perda de massa de aproximadamente 13 % para todas as amostras. O início do primeiro pico exotérmico é observado para todas as amostras iniciando ao redor

dos 300 °C sugerindo o início da degradação da resina polimérica, decorrente da decomposição térmica das ligações simples do polímero (Prabhakaran et al., 2007), processo que termina em temperaturas de 447, 437, 432 e 438°C, respectivamente.

Descarta-se a possibilidade do início da transformação de fase antes dos 400 °C devido à ausência de picos de difração na amostra com tratamento térmico nesta temperatura. Um segundo pico exotérmico encontra-se superposto ao anteriormente mencionado impossibilitando a identificação da temperatura na qual tem início a transição de fase, de sólido amorfo para sólido cristalino, mas é observado que este processo termina em temperaturas de 483, 466, 471 e 480 °C, como reportado para sistemas zircônia-ítria em diferentes composições (Pessoa et al., 2008), (Sousa et al., 2007), utilizando este método de síntese. Esta afirmação foi confirmada pela difratometria de raios X. A perda de massa foi considerável, entre 38 e 53% nestes dois últimos eventos, levando-se em conta que o material polimérico está sendo evaporado, permanecendo então o óxido de interesse. Finalmente um evento térmico de menor intensidade é observado em todas as amostras que poderia ser atribuído a uma segunda transformação de fase. De forma global, estes resultados mostram que a reação para a formação do composto de interesse tem os seguintes eventos característicos para todas as amostras:

- Vaporização da água residual em torno de 100 °C,
- Início da degradação da resina polimérica em torno de 300 °C,
- Finalização do processo de degradação em torno de 440 °C,
- Início da transformação de fase, sólido – sólido, com temperatura sem identificação por causa da superposição de eventos exotérmicos,
- Finalização da transformação de fase, sólido – sólido, em torno de 480 °C,
- Início da segunda transformação fase, sólido – sólido, em torno de 600 °C,
- Finalização da segunda transformação fase, sólido – sólido, em torno de 670 °C.

#### 5.1.1.3 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier FTIR do pré-calcinado com tratamento térmico a diferentes temperaturas

Considerando-se os resultados anteriores, ATD/TG, foram escolhidas três temperaturas para tratar termicamente o pó pré-calcinado e assim obter o óxido de zircônio dopado,

quais sejam, 500, 600 e 700 °C. Visualmente, as amostras tratadas a 500 °C, por duas horas, apresentaram uma coloração marrom, inferindo que essa temperatura e tempo de tratamento é insuficiente para completa eliminação do material orgânico do composto. É de vital importância eliminar completamente o material orgânico antes da confecção dos corpos de prova tendo em vista que, durante sua volatilização no processo de sinterização, pode-se gerar porosidade prejudicando suas propriedades elétricas e mecânicas. A presença de material orgânico nestas amostras foi comprovada com FTIR, figura 5.3, para uma amostra considerada como representativa, no caso a Z12-Pch, devido à similaridade das análises térmicas, sendo identificados grupos funcionais contendo nitratos,  $\text{NH}_3$  localizado em  $1388 \text{ cm}^{-1}$ , além do composto NO localizado em  $1552 \text{ cm}^{-1}$ , como discutido anteriormente.

Pode-se notar visualmente que um incremento na temperatura de tratamento a 600 e 700 °C por duas horas gera pó de cor branca, característica do óxido de zircônio. Todavia uma análise qualitativa de grupos funcionais confirma a presença de compostos indesejados, mesmo com a intensidade de suas bandas características reduzida. Espectros com tratamentos nessas temperaturas também estão apresentados na figura 5.3.

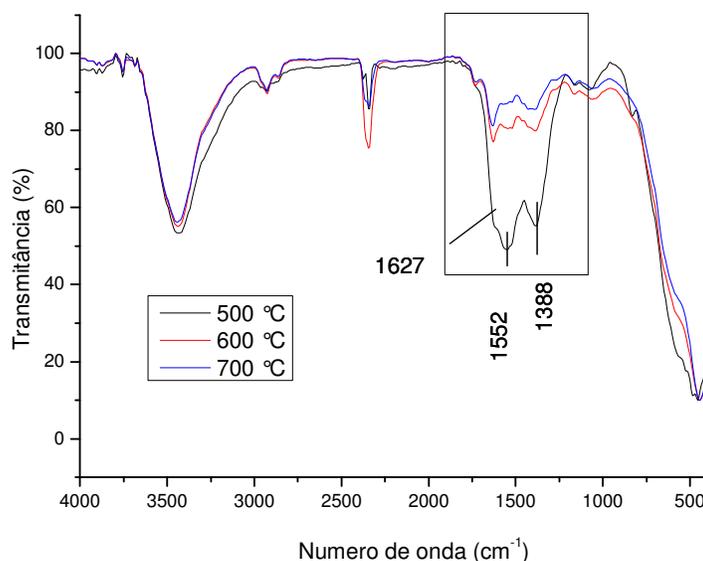


Figura 5.3 Espectro infravermelho na região de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  para Z12-Pre, tratada termicamente a 500, 600 e 700 °C por duas horas.

Do resultado apresentado na figura 5.3 pode-se ressaltar que não é observada uma diferença significativa na intensidade destas bandas para tratamentos térmicos a 600 e 700

°C. Conclui-se então que a concentração destes compostos seja semelhante nas duas amostras, adotando-se, por conseguinte, 600 °C como a temperatura para a calcinação nesta rota de síntese.

#### 5.1.1.4 Difratometria de raios X do pó pré-calcinado e calcinado

A amostra pré-calcinada, figura 5.4 (a) apresenta-se como uma estrutura constituída por arranjos atômicos aleatórios sem ordenamento de longo alcance, comumente denominada amorfa. Foram efetuados novos tratamentos térmicos em diferentes temperaturas para a amostra Z12-Pch: 400, 500, 600 °C visando avaliar a evolução da fase cristalina em função do aumento da temperatura de calcinação a fim de obter a matéria prima com as diferentes concentrações de dopante.

Para um tratamento térmico de 400 °C por duas horas, figura 5.4 (b) a amostra apresenta um pico de difração de baixa intensidade relativamente largo ao redor de  $2\theta = 30^\circ$  onde está localizado o pico mais intenso da fase tetragonal e cúbica da zircônia referente ao plano  $(0\ 1\ 1)_t$  e  $(1\ 1\ 1)_c$ , respectivamente. Para esta temperatura de tratamento é evidente o caráter amorfo do material, impossibilitando sua identificação.

Aos 500 °C, figura 5.4 (c), pode-se observar uma estrutura mais ordenada, onde são evidentes vários picos de difração, referentes possivelmente às fases da zircônia tetragonal e/ou cúbica porem a intensidade destes picos de difração é baixa. A 600 °C, figura 5.4 (d), as amostras indicam um incremento considerável em sua ordem estrutural, tornando possível sua comparação com as bases de dados existentes. Para o presente estudo foi usado *crystallographic Search-Match*.

Uma comparação direta com a base de dados indica a existência da fase cúbica da zircônia, PDF 30-1468, mas os picos de difração da fase tetragonal metaestável poderiam estar sobrepostos, com possível superposição das reflexões  $(0\ 1\ 1)_t$  próximas a  $2\theta = 30^\circ$ , dificultando sua identificação (De Castro, 2007). De forma geral, conclui-se que estes resultados estão em completa concordância com as análises térmicas que indicam a formação da estrutura cristalina a temperaturas inferiores a 600 °C.

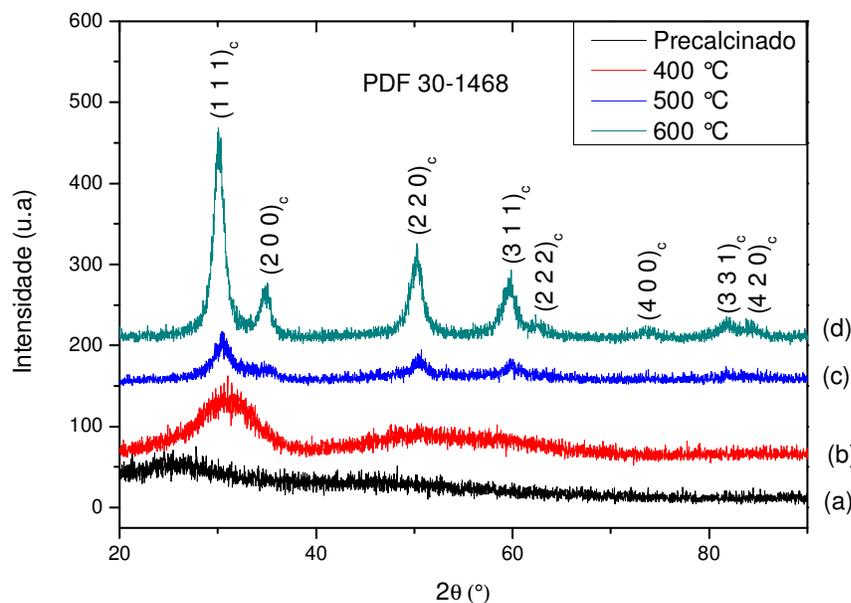


Figura 5.4 Difratoograma de raios X da amostra Z12-Pch pré-calcinada e tratada termicamente a 400, 500, 600°C por duas horas.

As figuras 5.5 e 5.6 apresentam difratogramas de raios X referentes aos pós Z3-Pch, Z6-Pch, tratados a 600 °C por duas horas. Para a amostra Z3-Pch, figura 5.5 (a), pode-se notar um comportamento similar ao mostrado pela amostra Z12-Pch nesta temperatura de calcinação, evidenciando uma estrutura ordenada, com picos largos e indicando, pela sua posição, a existência da fase tetragonal da zircônia, conforme o PDF 50-1089 da base de dados consultada. Os difratogramas das amostras Z8-Pch e Z10-Pch foram indexados na figura 5.6 e além da comparação direta com a base de dados, foram analisados por Refinamento Rietveld.

Para as amostras calcinadas a 600 °C o refinamento resultou em resultados não coerentes, pois os difratogramas são muito parecidos e esta análise foi descartada. Em função disso, aumentou-se a temperatura de tratamento térmico no pó para 1100 °C, esperando-se a diminuição da largura dos picos de difração visando facilitar a sua análise. Esta avaliação é possível considerando que acima de 700 °C até 1170°C não são evidenciadas alterações estruturais com ausência de picos endo/exotérmicos nas análises térmicas, como reportado em trabalhos anteriores para amostras Z3-Pch e P12-Pch (Muñoz et al., 2012).

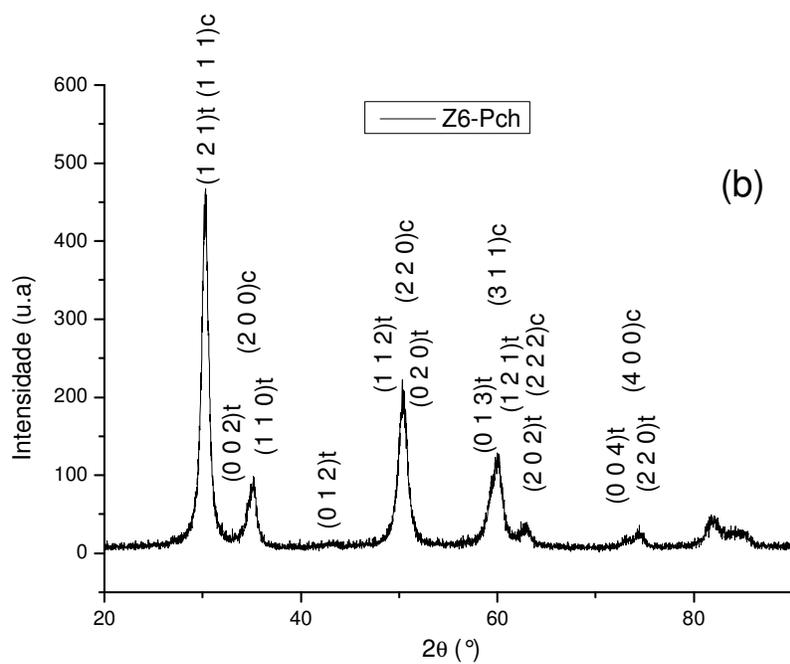
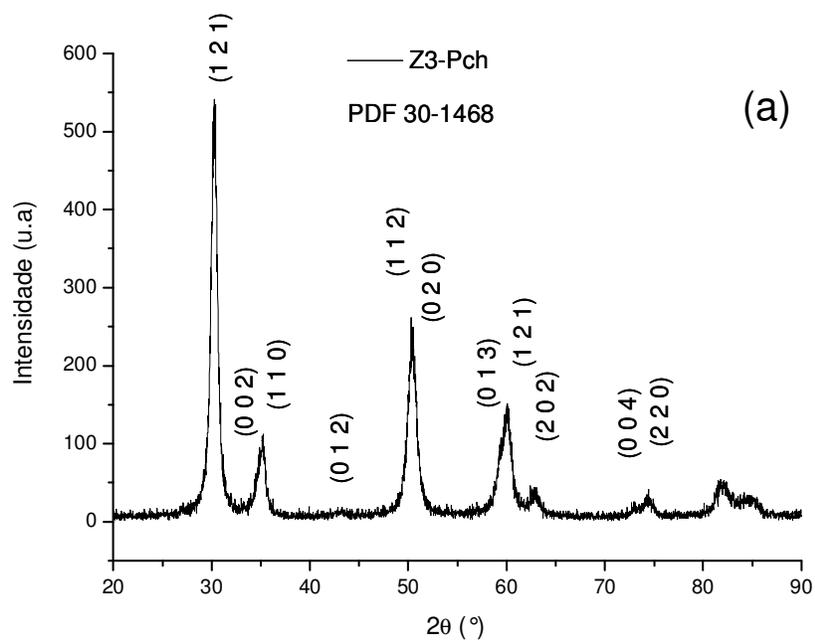


Figura 5.5 Difratomogramas de raios X das amostras: (a) Z3-Pch, (b) Z6-Pch, (c) Z8-Pch e (d) Z10-Pch tratadas termicamente a 600 °C por duas horas.

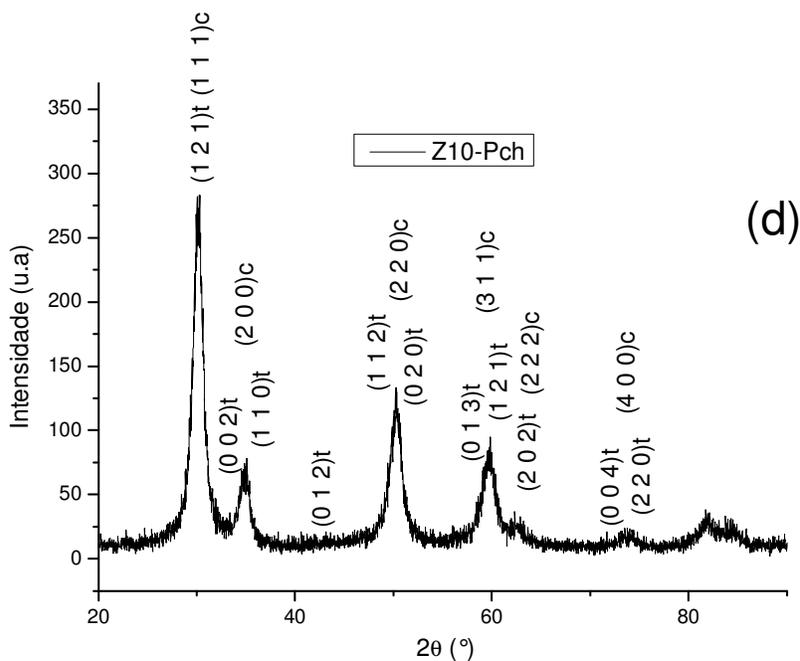
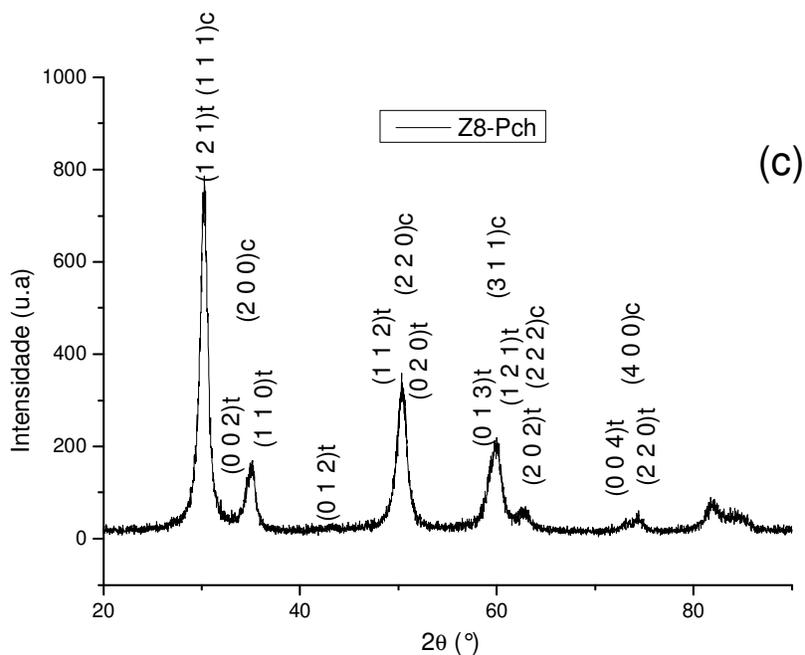


Figura 5.6 Difractogramas de raios X das amostras: (a) Z3-Pch, (b) Z6-Pch, (c) Z8-Pch e (d) Z10-Pch tratadas termicamente a 600 °C por duas horas.

Contudo é de se esperar, pela sua composição, que coexistam as fases tetragonal e cúbica da zircônia, conforme o diagrama de fases. Descarta-se nesta análise a presença da fase monoclinica devido à ausência do pico principal de difração desta fase, localizado em

$2\theta = 28,3^\circ$ . Uma apreciação importante dos difratogramas apresentados na temperatura de calcinação é que o óxido adicionado, *óxido de ítrio*, consegue penetrar na estrutura da zircônia resultando na solução sólida substitucional esperada, tornando-se parte integrante da fase, modificando as propriedades físicas e portanto funcionais do óxido de zircônio puro. Como citado anteriormente, um tratamento térmico adicional, na temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  foi realizado em todas as amostras com o intuito de identificar as fases cristalinas nessa temperatura e assim avaliar o resultado da síntese no que se refere as fases cristalinas formadas. Estes difratogramas são apresentados na figura 5.7 à 5.9

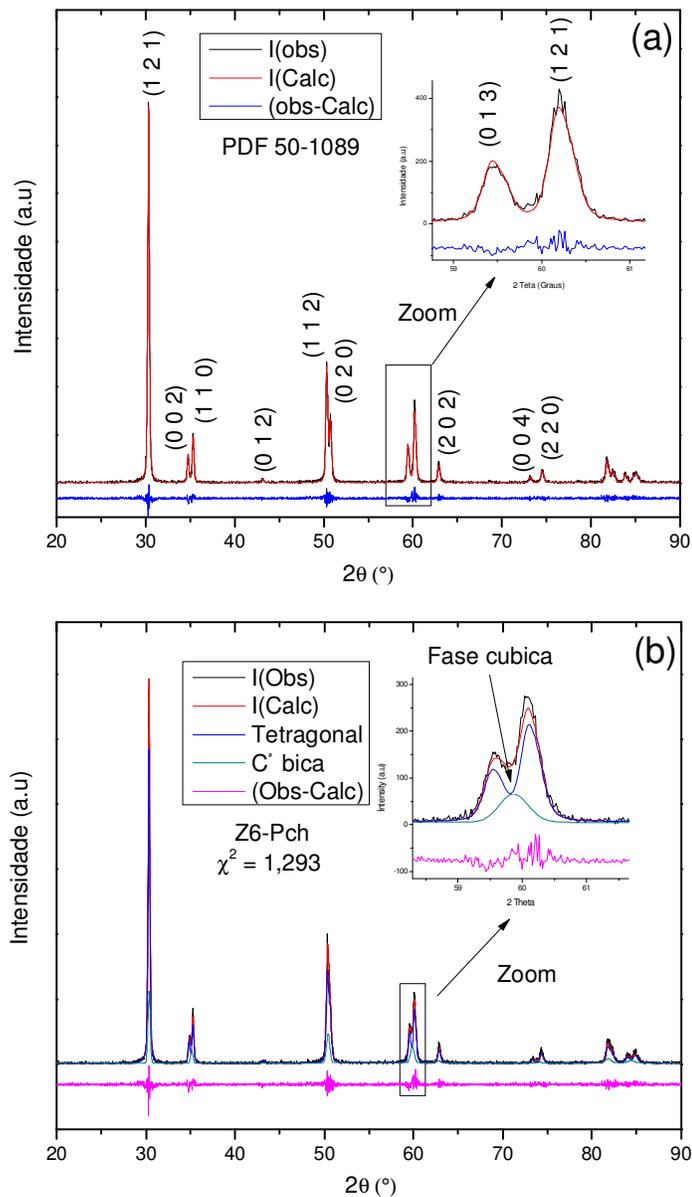


Figura 5.7 Refinamento Rietveld das amostras em pó tratadas termicamente a  $1100^\circ\text{C}$  por duas horas: (a) Z3-Pch e (b) Z6-Pch.

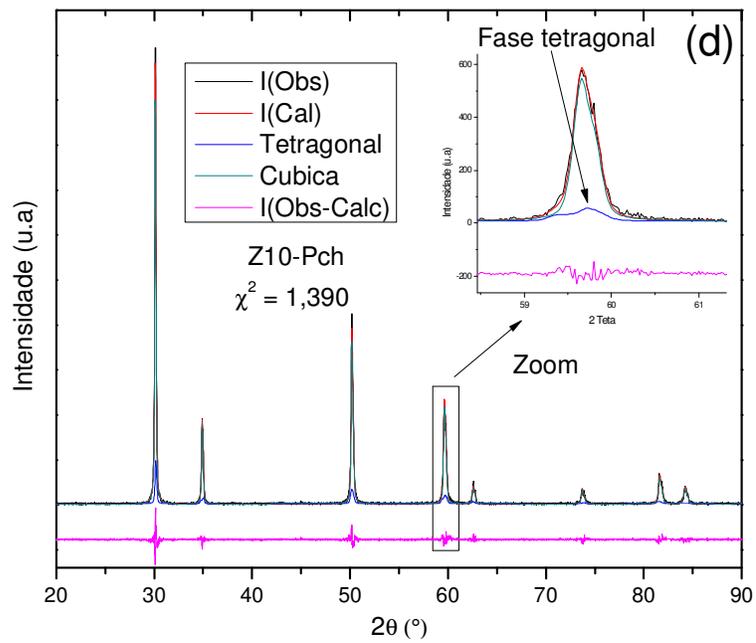
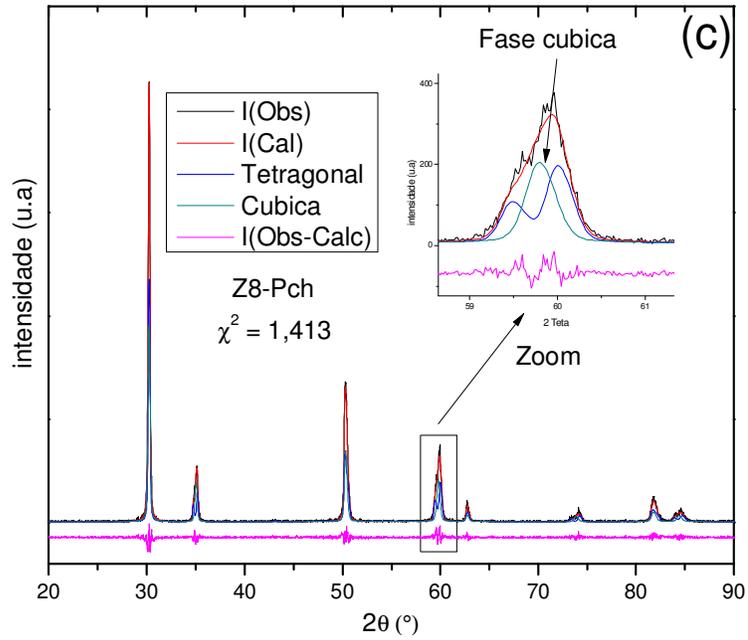


Figura 5.8 Refinamento Rietveld das amostras em pó tratadas termicamente a 1100 °C por duas horas: (c) Z8-Pch e (d) Z10-Pch.

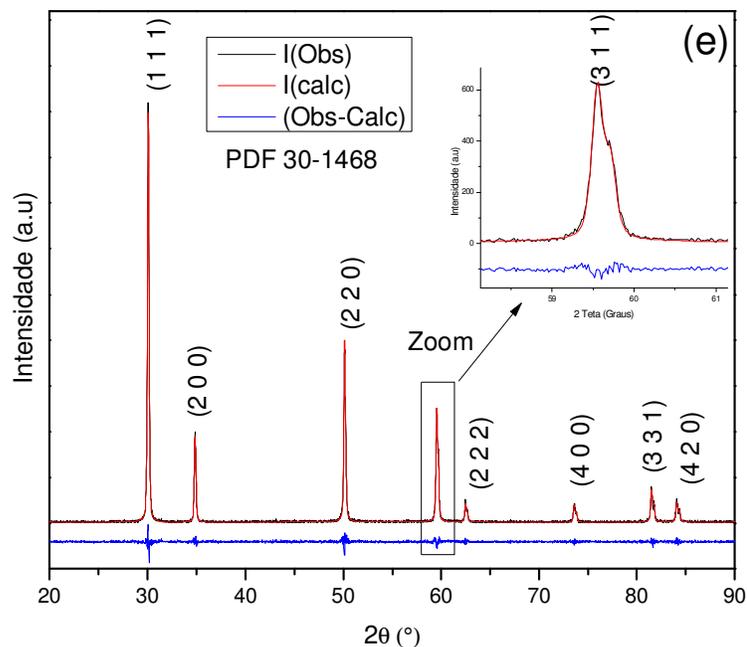


Figura 5.9 Refinamento Rietveld das amostras em pó tratadas termicamente a 1100 °C por duas horas: (e) Z12-Pch.

Nos refinamentos destes difratogramas, foram incluídas cartas cristalográficas das fases monoclinica, tetragonal e cúbica disponíveis no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Em linhas gerais, o método de Rietveld consiste no ajuste do difratograma teórico, calculado a partir de seus dados cristalográficos, ao seu difratograma experimental medido em um difratômetro (Fancio, 1999).

Pode-se observar que a amostra Z3-Pch foi estabilizada na fase tetragonal, segundo o PDF 50-1089, com ausência das fases monoclinica e cúbica. As amostras Z6-Pch, Z8-Pch e Z10-Pch apresentam incremento na fase cúbica até sua completa estabilização (100 % fase cúbica) para a amostra Z12-Pch, figura 5.9. Estes resultados foram indexados na tabela 5.1 para uma melhor interpretação. Das figuras 5.7 a 5.9 pode-se observar que na região analisada, entre 59 ° e 61 °, o difratograma teórico da mistura corresponde à soma dos difratogramas de cada uma das fases que a compõem, contendo os picos de difração referentes aos planos (3 1 1)<sub>c</sub>, (0 1 3)<sub>t</sub> e (1 2 1)<sub>t</sub> superpostos. Pode-se observar decréscimo das intensidades dos picos de difração da fase tetragonal, planos (0 1 3)<sub>t</sub> e (1 2 1)<sub>t</sub>, com o aumento do teor de dopante. Estes resultados foram considerados como aceitáveis avaliando-se o resíduo  $\chi^2$  próximo da unidade fornecido pelo programa utilizado para o

refinamento. Todavia o melhor indicador de qualidade do refinamento foi a análise visual dos ajustes, apresentando espectros calculados e observados bastante próximos.

Analisando-se os resultados obtidos pelas difratometrias de raios X em conjunto com os refinamentos Rietveld realizados nas amostras em pó, pode-se concluir que as amostras de interesse no presente trabalho são aquelas que têm como fase majoritária a fase cúbica da zircônia, Z10-Pch, Z12-Pch e Z14-Pch. Esta fase possui a maior condutividade, quando comparada com a tetragonal e monoclinica (Caproni, 2007).

Tabela 5.1 Fração em peso obtida por refinamento Rietveld para as amostras em estudo com tratamento térmico a 1100 °C por duas horas.

Amostra	% peso fase tetragonal	% peso fase Cúbica	Resíduo $\chi^2$
Z3-Pch	100	0	1,26
Z6-Pch	76	24	1,29
Z8-Pch	48	52	1,41
Z10-Pch	11	89	1,39
Z12-Pch	0	100	1,28
*Z14-Pch	0	100	--

\* Foi inferido que zircônia com 14% Mol de *óxido de ítrio* iria resultar em zircônia cúbica. Conseqüentemente, não foi necessário a DRX nesta amostra.

#### 5.1.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó pré-calcinado

Uma das particularidades da matéria prima obtida pelo método Pechini, é a de ser composta por nano partículas com elevada área de superfície específica, excesso de energia livre e elevada sinterabilidade, condições que são refletidas na formação de aglomerados durante o seu processamento (Mosquera & Rodriguez, 2008), (Carreño et al., 2002), (Pierri et al., 2005). Estes aglomerados são de dois tipos: fortes e fracos, diferenciados pelas suas ligações, fracas ou de Van der Waals no caso dos aglomerados fracos e ligações químicas primárias por sinterização no caso dos aglomerados fortes. A distribuição e forma das partículas que compõem a matéria prima devem estar livres de aglomerados pois a sua presença promove a formação de corpos de prova com baixa densidade, comprometendo

as suas propriedades mecânicas e elétricas, entre outras (Ferreira, 2006). Com o objetivo de observar o grau de aglomeração das partículas formadas, as amostras de interesse foram levadas, logo após o processo de calcinação, para exames por microscopia eletrônica de varredura (MEV), como se pode observar na figura 5.10. Nesta figura são apresentadas micrografias representativas das amostras Z8-Pch, Z10-Pch, Z12-Pch e Z14-Pch. É possível observar que todas as amostras possuem os dois tipos de aglomerados, fortes e fracos, sendo necessário incluir a moagem do pó antes do processo de conformação. Pode-se destacar também da figura o tamanho acentuado dos aglomerados, sendo em alguns casos, maiores do que 10  $\mu\text{m}$  os quais, caso usados na compactação de corpos de prova sem moagem prévia, provocará falhas no empacotamento das partículas.

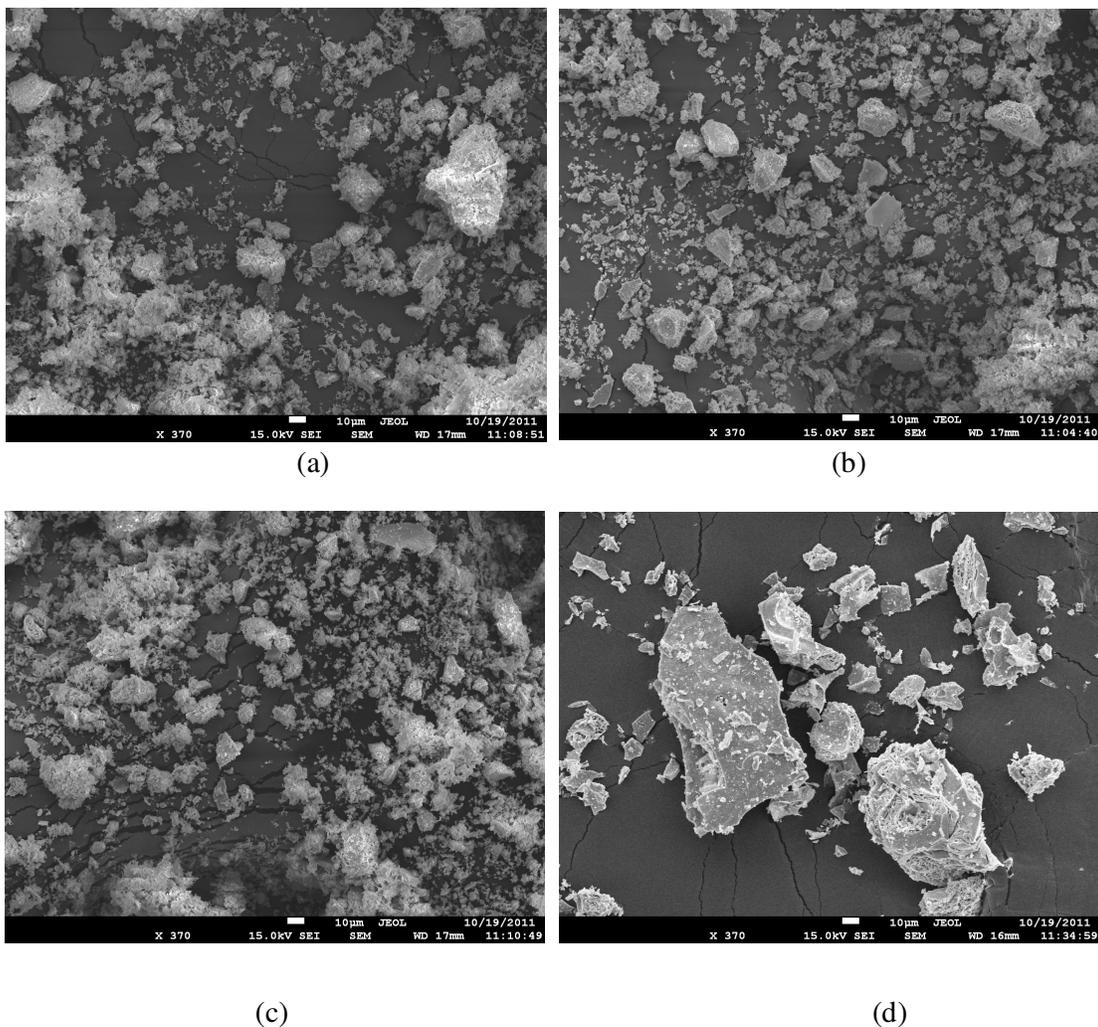


Figura 5.10 Micrografias obtidas por MEV para amostras: (a) Z8-Pch, (b) Z10-Pch, (c) Z12-Pch e (d) Z14-Pch, tratadas termicamente a 600 °C por duas horas, ampliação 370X.

### 5.1.1.6 Moagem, compactação e sinterização dos corpos de prova

Como mencionado no procedimento experimental a moagem foi conduzida em meio líquido, álcool isopropílico e agitadas por 1 hora. A figura 5.11 apresenta micrografias obtidas por MEV de duas amostras representativas depois da moagem, evidenciando que os aglomerados fortes foram desagregados neste processo devido à elevada velocidade e frequência de impacto durante a moagem, com forças compressivas e de cisalhamento, entre o pó e o meio moedor, ocasionados pela alta transferência de energia dando origem somente a aglomerados fracos. Com a matéria prima neste formato procedeu-se à compactação e sinterização dos corpos de prova conforme descrito no procedimento experimental. Para efeitos de comparação foram compactados e sinterizados corpos de prova com pó sem moagem usando somente o cronograma de sinterização S1.

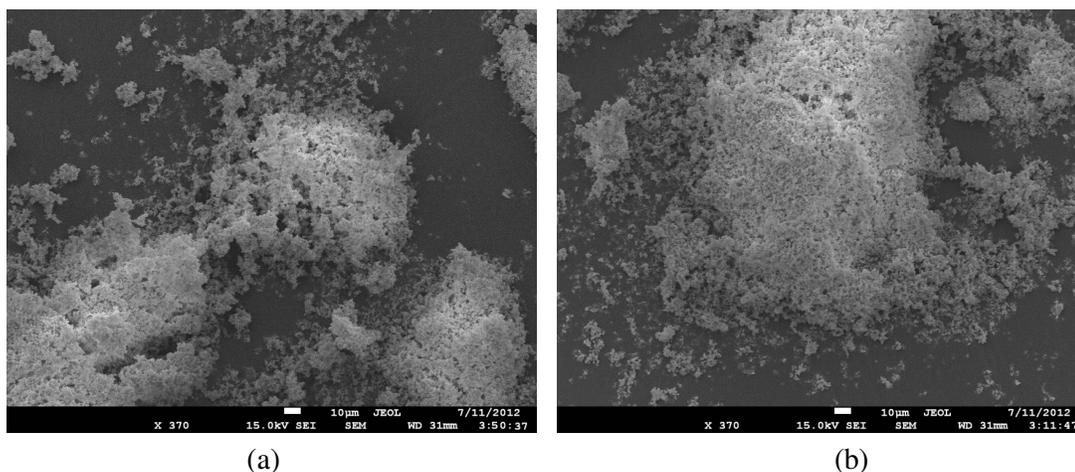


Figura 5.11 Micrografias obtidas por MEV para amostras: (a) Z10-Pch e (b) Z12-Pch após moagem em moinho de atrito, ampliação 370X.

## 5.1.2 Caracterização dos corpos de prova sinterizados

### 5.1.2.1 Difratomia de raios X

Análises por difratometria de raios X da amostra Z10-Pch, na temperatura de sinterização, usando os dois cronogramas S1 e S2, são apresentados na figura 5.12. Não foram analisadas as amostras sinterizadas P12-Pch e P14-Pch por esta técnica por apresentarem, segundo a DRX e o refinamento Rietveld, a fase cúbica na temperatura de 1100 °C e não são esperadas mais transformações de fase até a temperatura de fusão, conforme o diagrama de fases zircônia- ítria adotado. Pode-se notar na figura 5.12 (a) que

mesmo na temperatura de sinterização de 1400 °C, usando o cronograma S2, observa-se mistura das fases tetragonal e cúbica da zircônia com proporções de 8 e 92 % em peso, respectivamente, conforme análise quantitativa gerada pelo refinamento Rietveld.

Já para corpos de prova sinterizados com o cronograma de sinterização S1, identifica-se 100% de fase cúbica. Esta avaliação foi possível analisando em detalhe a zona compreendida entre os ângulos 59 ° e 61°, contendo os planos de difração anteriormente citados no item 4.1.1.4

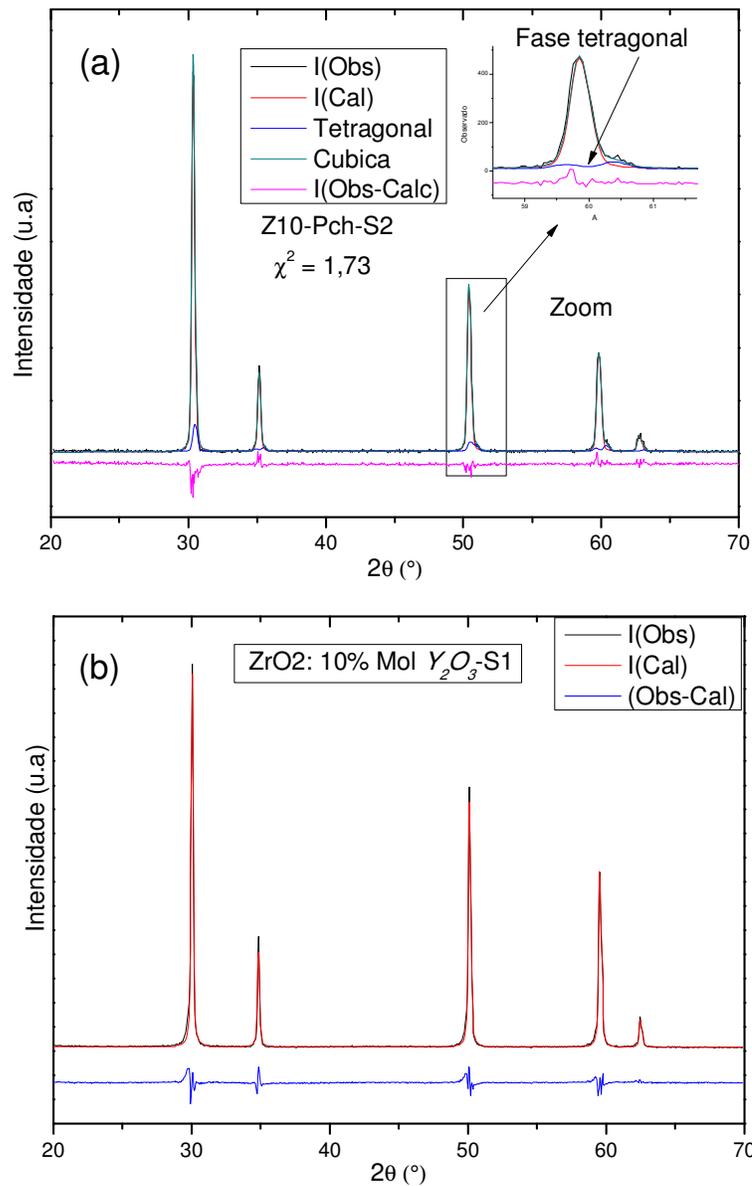


Figura 5.12 Difratoograma de raios X da amostra Z10-Pch sinterizada (a) Cronograma de sinterização S2 e (b) cronograma de sinterização S1

### 5.1.2.2 Análise por Microscopia eletrônica de varredura MEV da superfície das amostras sinterizadas

Para complementar a caracterização dos corpos de prova, foi analisada a sua superfície com a microscopia eletrônica de varredura. Micrografias representativas referentes aos diferentes corpos de prova, Z10-Pch, Z12-Pch e Z14-Pch, sinterizados com os diferentes cronogramas de sinterização, S1 e S2, estão exibidas nas figuras 5.13 a 5.15.

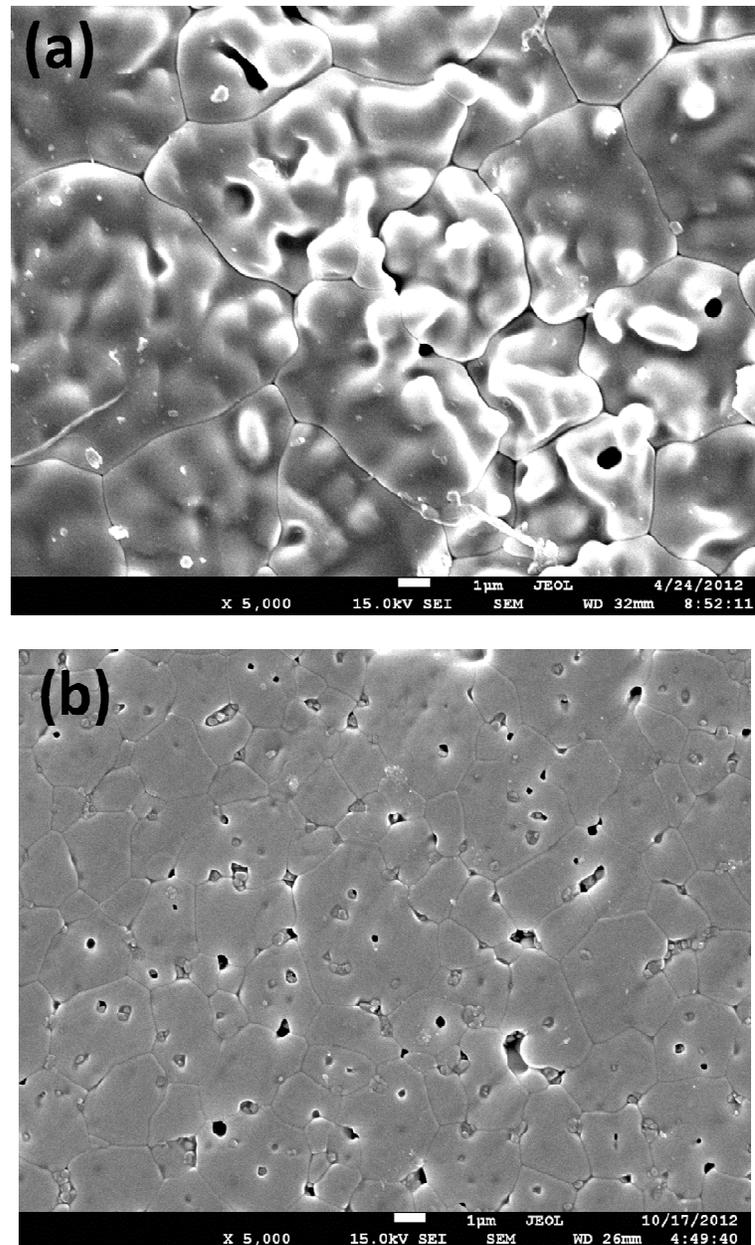


Figura 5.13 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados: (a) Z10-Pch S1, (b) Z10-Pch S2, ampliação 5000X.

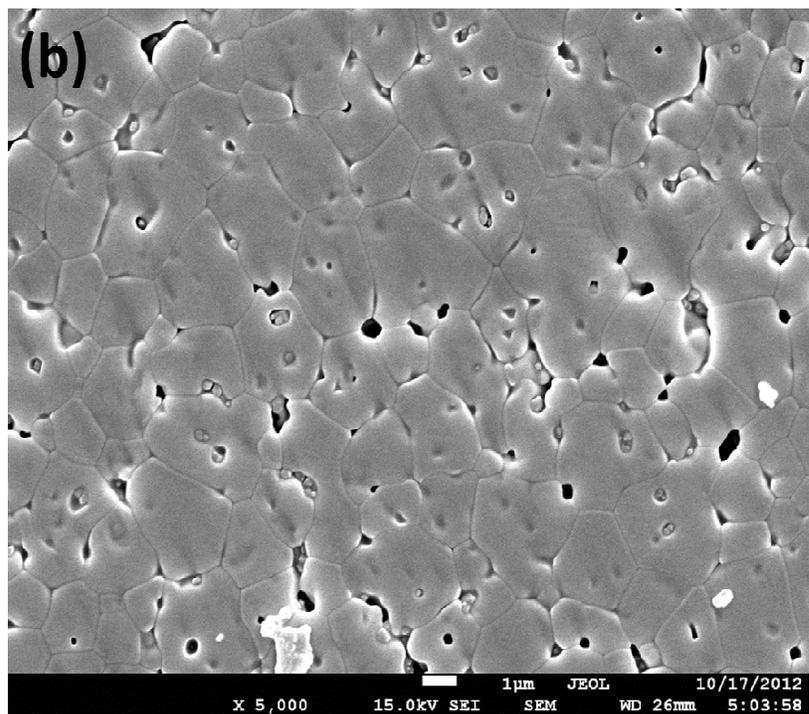
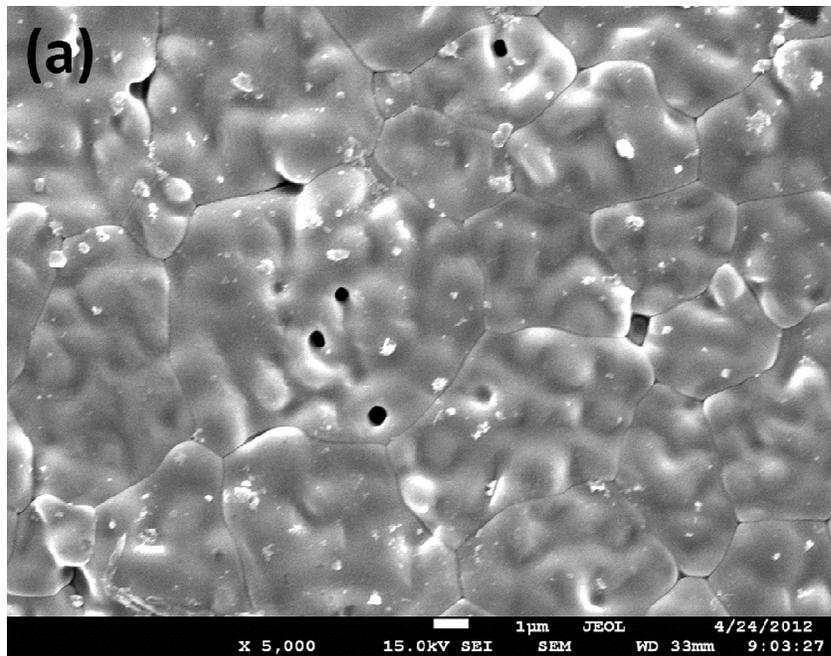


Figura 5.14 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados:  
(a) Z12-Pch S1, (b) Z12-Pch S2, ampliação 5000X.

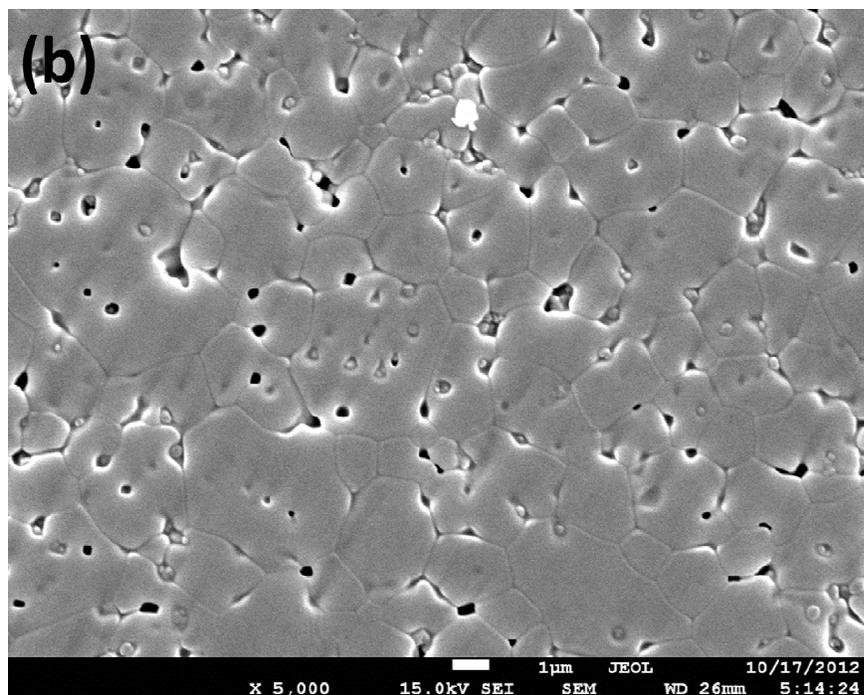
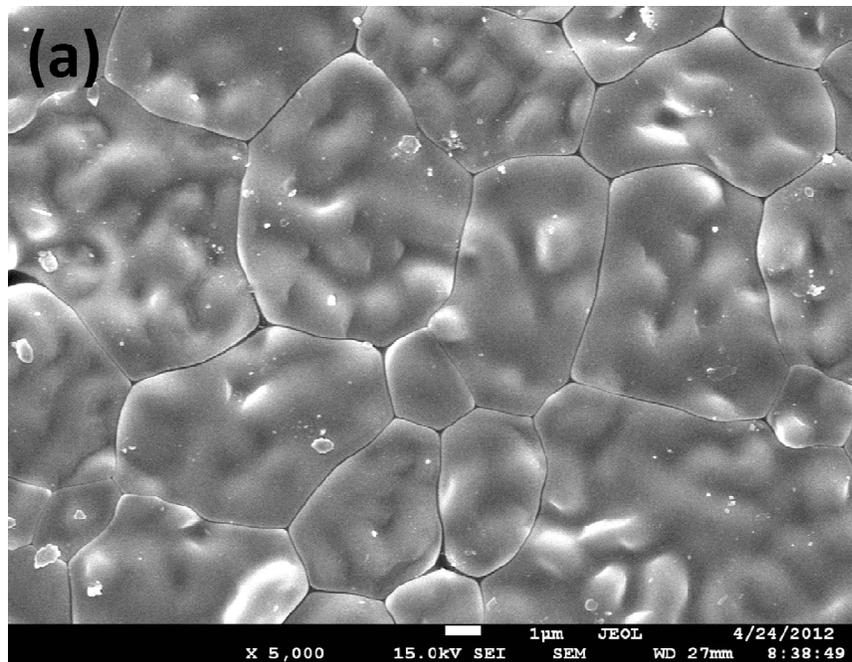


Figura 5.15 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados:  
(a) Z14-Pch S1 e (b) Z14-Pch S2, ampliação 5000X.

Pode-se notar das figuras, que ao comparar micrografias de uma mesma composição e diferente cronograma de sinterização, por exemplo, Z12-Pch (figura 5.14 a e b), os aspectos microestruturais, tais como tamanho médio de grão e porosidade, estão

completamente ligados ao cronograma de sinterização utilizado. Esta amostra em particular, quando sinterizada com o cronograma S2, apresenta um tamanho médio de grão de aproximadamente 3,03  $\mu\text{m}$ , porosidade com formatos irregulares localizados nos pontos triplos e poros esféricos localizados no interior dos grãos. Os aspectos estruturais da mesma amostra sinterizada com o cronograma S1 mudam consideravelmente ao ser analisada por MEV. O tamanho médio de grão aumentou para 7,97  $\mu\text{m}$  e o formato dos poros é esférico e localizado preferencialmente no interior dos grãos.

Estes resultados indicam, conforme relatado na literatura (German, 1996), que os mecanismos de sinterização que densificam, tais como difusão pelo contorno de grão e difusão pelo volume, atuaram de forma efetiva nestas amostras (as sinterizadas com o cronograma de sinterização S1). Além disso, o aspecto visual das amostras sinterizadas com o cronograma S1 demonstra que o processo de sinterização alcançou à sua etapa final, caracterizada de forma geral para materiais cerâmicos, como microestrutura com porosidade reduzida ou ausente, acompanhada de crescimento do grão. Pode-se inferir então, que o cronograma de sinterização S1 promove satisfatoriamente os mecanismos de transporte de massa como a difusão de contornos de grão e a difusão volumétrica.

Uma apreciação importante que pode ser ressaltada é que a utilização do cronograma de sinterização S1 proporciona uma redução efetiva dos contornos de grão pelo aumento no tamanho de grão, como também uma redução significativa na porosidade do material. Estes resultados são considerados de interesse por dois motivos:

- ✓ Em termos de propriedades elétricas, quanto menor quantidade de contornos de grão na amostra, menor será resistividade atribuída a este parâmetro físico, podendo refletir-se no aumento da condutividade total do material.
- ✓ A porosidade, intragranular e intergranular, são considerados elementos ou fases que se opõem ao fluxo de carga. A diminuição destas porosidades resulta na melhoria das propriedades elétricas.

Utilizando-se micrografias com menor aumento, no caso 1500X (Ver anexo A), foi efetuada a medição do tamanho médio de grão por meio da contagem do número de interseções existentes entre o contorno de grão e linhas retas com comprimento conhecido,

conforme relatado no procedimento experimental. Estes resultados foram tabelados e indexados na tabela 5.2.

Pode-se notar que as amostras sinterizadas com o cronograma S2 apresentam tamanhos médios de grãos de 2.96, 3.03 e 3.23  $\mu\text{m}$  para as amostras Z10-Pch, Z12-Pch e Z14-Pch respectivamente. As amostras sinterizadas com o cronograma S1 apresentam um tamanho médio maior quando comparado ao anteriormente apresentado, com valores de 6.52, 7.97, 8,37  $\mu\text{m}$  respectivamente. Este resultado foi o esperado, pois com o aumento da temperatura de sinterização a 1650 °C, por um tempo de cinco minutos, foi favorecida a velocidade da sinterização, obtendo-se neste caso corpos de prova densos com um patamar de duas horas.

Tabela 5.2 Tamanho médio de grão para os diferentes corpos de prova sinterizados.

Amostra	Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )	
	Cronograma de sinterização S1	Cronograma de sinterização. S2
Z10-Pch	6,52 $\pm$ 0,24	2,96 $\pm$ 0,31
Z12-Pch	7,97 $\pm$ 0,23	3,03 $\pm$ 0,41
Z14-Pch	8,37 $\pm$ 0,20	3,23 $\pm$ 0,26

A análise quantitativa da diferença entre este valor obtido foi atribuído ao cronograma de sinterização, já que os dois tipos de amostras foram processados de forma idêntica. Outros aspectos microestruturais são apreciáveis das micrografias e são: porosos nos contornos de grão e no interior dos grãos e o mais importante, uniformidade no tamanho e formato dos grãos.

### 5.1.2.3 Densidade aparente

A densidade obtida após sinterização tem influência direta nas propriedades mecânicas, térmicas, óticas e elétricas finais dos materiais de forma geral (Galmarini, 2011). Neste trabalho, considera-se importante obter corpos de prova densos, com porosidade isolada, a fim de viabilizar as propriedades elétricas da zircônia, já que este tipo de defeito, a

porosidade, é considerado como sendo uma fase que bloqueia os portadores de carga. A densidade dos corpos de prova foi calculada usando o método de Arquimedes com imersão do mesmo em água destilada, conforme descrito no procedimento experimental e tabelados para sua melhor interpretação, os resultados tabelados indicam a média de três amostras para cada composição em estudo. Para efeitos de comparação também foram conformados corpos de prova sem moagem estando estes valores apresentados na tabela 5.3.

Pode-se observar também que a densidade dos corpos de prova é favorecida pelo cronograma de sinterização utilizada, sendo maior para o cronograma de sinterização S1. Este resultado é coerente com o esperado, pois nas micrografias obtidas por MEV, os corpos de prova que estiveram submetidos a temperaturas de sinterização maiores, mesmo por tempo limitado como no cronograma S1, apresentaram crescimento dos grãos e redução acentuada da porosidade. Os resultados obtidos neste trabalho são considerados aceitáveis tendo em vista que foi usada a prensagem uniaxial a frio, que não permitiu o uso de pressões de compactação elevadas, com tempos de sinterização curtos (duas (2) horas). Infere-se que este valor de densidade poderia ser melhorado com uso da prensagem isostática, a frio ou a quente, tempos e ou temperaturas de sinterização maiores e outro tipo de moimho como reportado na literatura (Galmarini, 2011), (Li et al., 1996), (Fonseca et al., 2007).

Tabela 5.3 Densidades calculadas para os diferentes corpos de prova, antes e depois da moagem com moimho de atrito.

Amostra	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	
	Sem moagem	Com moagem	
	Cronograma de sinterização S1	Cronograma de sinterização S1	Cronograma de sinterização S2
Z10-Pch	5,16 ± 0,06	5,58 ± 0,03	5,49 ± 0,05
Z12-Pch	4,80 ± 0,04	5,72 ± 0,02	5,61 ± 0,03
Z14-Pch	5,16 ± 0,03	5,73 ± 0,03	5,61 ± 0,03

Os valores de densidade calculados foram comparados com a densidade teórica do material e indexados na tabela 5.4. Cabe ressaltar que os valores de densidade teórica

foram calculados considerando o parâmetro de rede para cada amostra e que o parâmetro de rede para cada sistema foi calculado usando a posição do pico principal da DRX, conforme reportado na literatura (Fu et al., 2010).

É possível observar na tabela 5.4 uma considerável diferença na densidade dos corpos de prova que foram submetidas a processo de moagem, tornando esta etapa do processamento cerâmico fundamental para a obtenção de corpos de prova densos com densidades superiores aos 92% da densidade teórica, conforme previsto para aplicações em sensores de oxigênio (Caproni, 2007).

Tabela 5.4 Relação entre a densidade relativa e a densidade teórica para os diferentes corpos de prova sinterizados.

Amostra	Densidade relativa (%)			Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )
	Cronograma de sinterização S1		Cronograma de sint. S2	
	Sem moagem	Com moagem		
Z10-Pch	85,85	92,84	91,35	6,01
Z12-Pch	80,13	94,65	93,65	5,99
Z14-Pch	86,14	95, 15	93,65	5,99

#### 5.1.2.4 Caracterização elétrica das cerâmicas por microscopia de impedância

Finalmente, a resposta elétrica das cerâmicas sinterizadas foi estudada através da espectroscopia de impedância, pois esta técnica de caracterização permite estabelecer a dependência no comportamento elétrico das diferentes regiões da cerâmica, grão e contorno de grão, com a temperatura. Esta técnica de caracterização será determinante para concluir se a diferença microestrutural irá influenciar o comportamento elétrico das cerâmicas. Também foi determinado que as amostras analisadas possuem densidades superiores aos 92% da teórica, com exceção da amostra Z10-Pch, sinterizada com o cronograma S2, que está próximo de 91,35 %. Com isto, pode-se inferir que todas as cerâmicas atendem ao requisito mínimo, no que se refere à densidade, para serem usadas como eletrólito sólido em sensores de oxigênio.

As figuras 5.16 e 5.17 apresentam diagramas típicos de impedância para as amostras em estudo na temperatura de 300 °C, no qual são diferenciados claramente dois semicírculos que, no estudo de materiais cerâmicos, são atribuídos às contribuições do grão (altas frequências) e às contribuições dos contornos de grão (baixas frequências) (Irvine et al., 1990). A partir dos diâmetros destes semicírculos foram calculadas as resistividades intragranular e transgranular, respectivamente. Cabe ressaltar que estes diagramas de impedância já foram corrigidos pelo fator geométrico dos corpos de prova e que a informação que esta ilustrada na figura encontra-se em parâmetros de resistividade.

Observa-se da figura 5.16 (a), para a cerâmica Z10-Pch, que esta amostra apresenta resistividade de 437 KΩ.cm quando sinterizada utilizando-se o cronograma de sinterização S2. Entretanto, este valor é diminuído para 290 KΩ.cm quando utilizado o cronograma S1. Este comportamento é justificado devido à completa estabilização da zircônia, que foi evidenciada com DRX usando o cronograma S1 (ver item 4.1.2.1). É importante assinalar que a zircônia totalmente estabilizada é mais condutora que a parcialmente estabilizada.

Um comportamento não esperado foi revelado dos espectros de impedância ao analisar os resultados da amostra Z12-Pch. Sua resistividade diminuiu de 508 KΩcm para 458 KΩcm quando utilizados os cronogramas de sinterização S2 e S1, respectivamente, figura 5.16 (b). Pode-se observar também que a redução de resistividade em P12-Pch é menor em magnitude quando comparada com Z10-Pch (147 KΩcm comparado com 50 KΩcm), inferindo que Z12-Pch apresenta, ainda na sua estrutura, a fase tetragonal e que esta fase não foi detectada pelo DRX. A existência de pequenas percentagens de fase tetragonal e fase monoclinica também foi reportada na literatura para sistemas zircônia contendo 10% mol de ítria (Lakkiet al., 2000); (Butz et al., 2006), indicando que uma fração significativamente alta de zircônia tetragonal encontra-se dispersa na forma de pequenos precipitados no material sinterizado.

Pode-se concluir desta observação que a temperatura de 1400 °C, por duas horas, não promoveu a completa estabilização destas duas amostras. Este resultado não apresenta concordância com a análise realizada por DRX que demonstrou que a amostra Z12-Pch acima de 700 °C era totalmente estabilizada na estrutura cúbica (item 4.1.1.4). Pode-se inferir então que a DRX, acompanhada do refinamento Rietveld, não foi o suficientemente sensível para detectar pequenas percentagens em peso de zircônia tetragonal que poderiam

estar ainda presentes na amostra com 12 % Mol de dopagem. Deste resultado pode-se concluir que a espectroscopia de impedância é uma técnica de análise sensível, que permitiu observar de forma qualitativa alterações estruturais na zircônia dopada, ao detectar diferenças no comportamento elétrico no interior dos grãos. Finalmente analisando a amostra Z14-Pch, figura 5.17, pode-se observar que a resistividade referente ao interior dos grãos mostrou-se invariante, na sua magnitude, para os dois cronogramas de sinterização, como sendo 1056 K $\Omega$ cm. Inferre-se a partir deste resultado que para o nível de dopagem (14 % Mol) ocorreu a estabilização total da zircônia a menor temperatura.

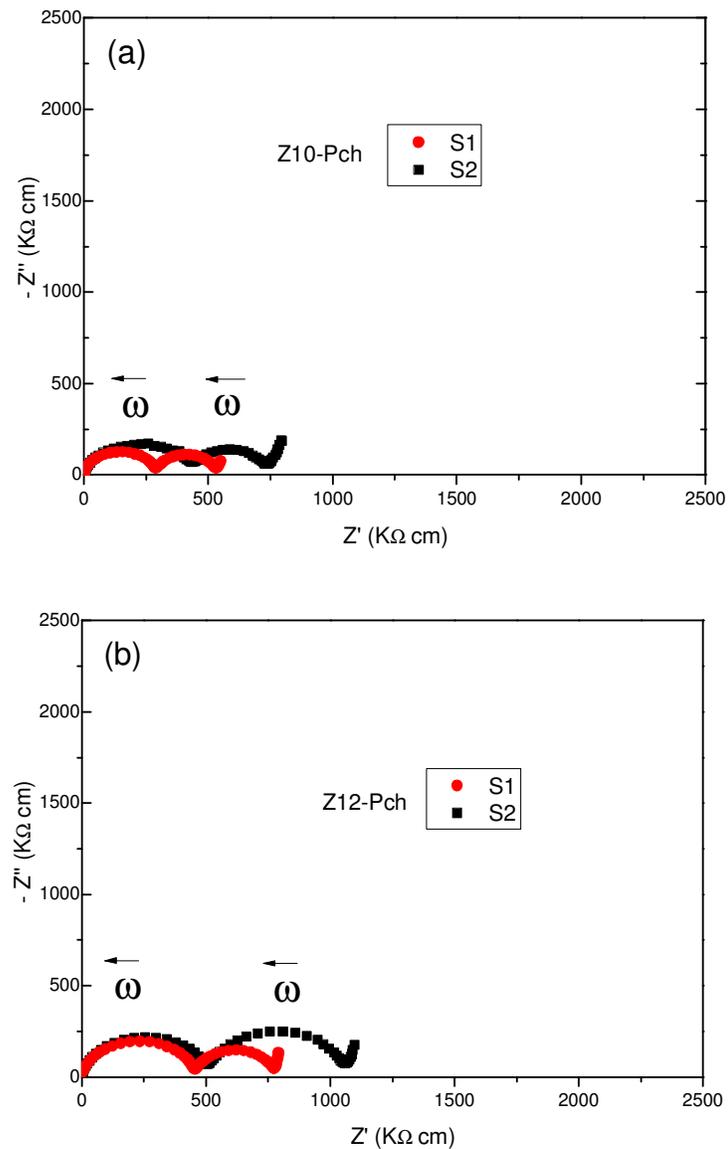


Figura 5.16 Diagramas típicos de impedância das amostras em estudo tomados na temperatura de 300 °C: (a) Z10-Pch, (b) Z12-Pch.

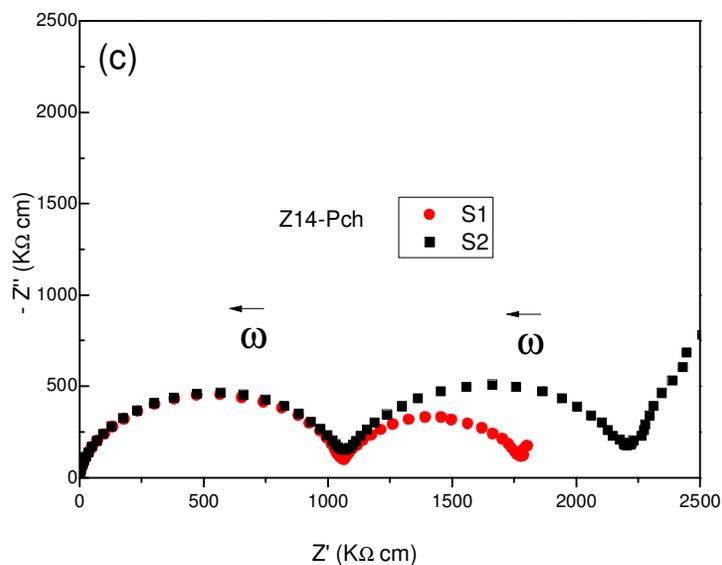
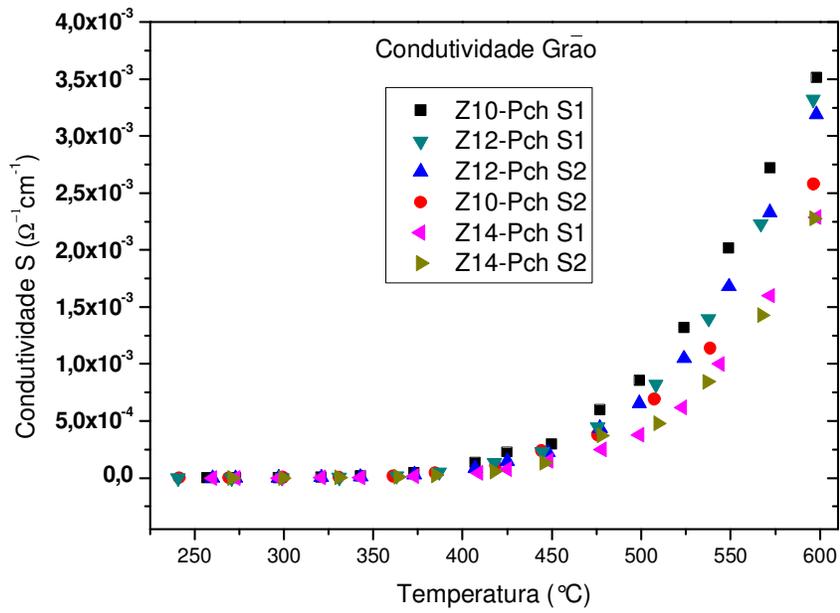


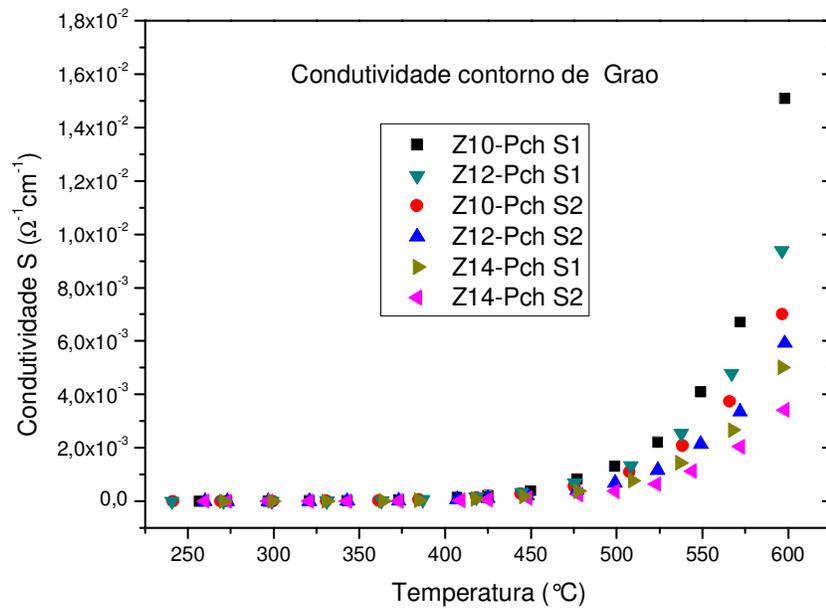
Figura 5.17 Diagrama típico de impedância da amostra Z14-Pch tomado na temperatura de 300 °C, continuação.

Analisando-se a resistividade atribuída aos contornos de grão, na figura 5.16 e 5.17, é possível observar uma redução no seu valor para todas as amostras. A Z10-Pch diminuiu em 61 KΩcm, Z12-Pch diminuiu em 228 KΩcm e finalmente Z14-Pch diminuiu em 433 KΩcm, comportamento esperado devido à modificação microestrutural que foi confirmada pela MEV (item 4.1.2.2) e que foi favorecida pelo cronograma de sinterização S1. Desta forma fica claro que a diminuição da densidade de contornos de grão afeta, de forma benéfica, o comportamento elétrico das cerâmicas em estudo.

Com os valores de resistividade obtidos para cada temperatura de ensaio, foi possível calcular a condutividade e, além disso, observar o caráter termicamente ativado da condutividade do grão, contorno de grão e total das cerâmicas. Esta dependência da condutividade com a temperatura é interpretada como um aumento na mobilidade do íon oxigênio, considerando que o número de portadores de carga não é alterado com o aumento da mesma. Nas figuras 5.18 e 5.19 fica mais evidente que o aumento na condutividade das cerâmicas é dependente da temperatura de ensaio. Também é evidenciado que, para uma mesma amostra, esta grandeza é favorecida devido ao cronograma de sinterização utilizado e às transformações de fase discutidas anteriormente.



(a)



(b)

Figura 5.18 Dependência da condutividade com a temperatura para os efeitos resistivos (a) ao interior do grão e (b) nos contornos de grão.

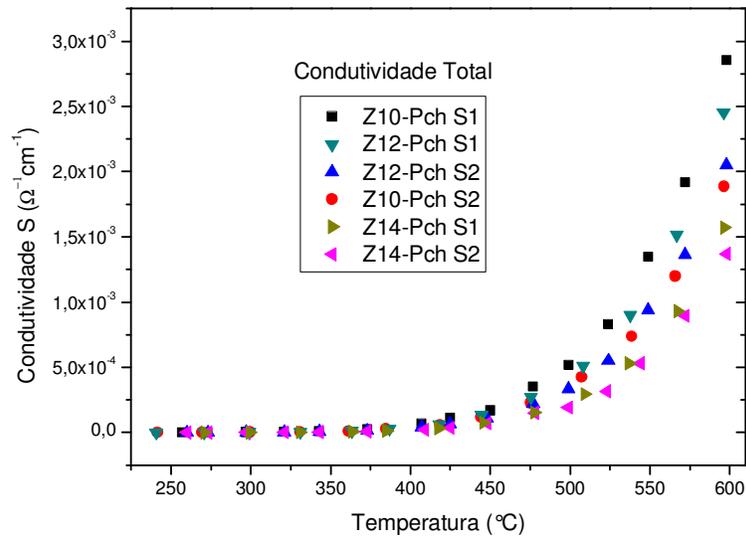


Figura 5.19 Dependência da condutividade com a temperatura para a condutividade total das cerâmicas em estudo.

Podemos observar da figura 5.19 que a condutividade total para as diferentes cerâmicas aumenta quando utilizado o cronograma de sinterização S1. Este comportamento pode ser atribuído a dois fatores principais:

(i) aumento no tamanho de grão: fisicamente para todas as amostras o aumento no tamanho de grão implica diminuição da densidade de contornos de grão o que facilita a migração dos íons oxigênio.

(ii) transformações de fase: aumento na condutividade favorecida com o cronograma de sinterização S1 para amostras com 10 e 12% mol de dopagem, pela completa estabilização da zircônia.

Também se pode observar da figura 5.19 que na faixa de temperatura estudada, 250-600 °C, a cerâmica que apresentou a melhor condutividade total foi a dopada com 10% mol de *óxido de ítrio*, estabilizada completamente na fase cúbica, que somente foi possível usando o cronograma de sinterização S1.

Os valores de condutividade na temperatura de 600 °C encontram-se exibidos na tabela 5.5. Este resultado está de acordo com resultados reportados em trabalhos anteriores para sistemas distintos do usado neste trabalho (Guo & Yuan, 1995);(Yao et al., 2011),

pois a melhor condução da zircônia dá-se com o mínimo teor de dopante que consegue estabilizar a fase cúbica como discutido no item 3.2. Com acréscimo de dopante, formam-se pares ordenados, impureza-vazio de oxigênio, que permanecem ligados e não participam do processo de condução.

Tabela 5.5 Condutividade ( $10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) para as cerâmicas em estudo, obtidas neste trabalho na temperatura de 600 °C.

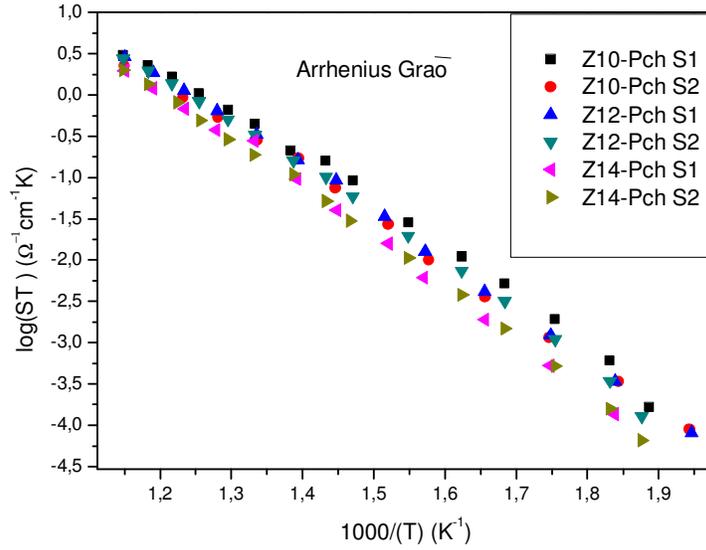
Amostra	Grão	Contorno de Grão	Total
Z10-Pch-S1	3,51	15,09	2,85
Z12-Pch-S1	3,32	9,40	2,45
Z12-Pch-S2	3,19	5,93	2,05
Z10-Pch-S2	2,57	7,00	1,89
Z14-Pch-S1	2,29	5,01	1,57
Z14-Pch-S2	2,28	3,43	1,37

Dos diagramas de impedância, figuras 5.16 e 5.17, pode-se observar que a condutividade total esta restringida pelos efeitos de bloqueio nos contornos de grão. Este bloqueio pode ser quantificado calculando-se o fator de bloqueio  $\beta$  (equação 3,9) o qual indica a proporção de corrente bloqueada nos contornos de grão. Um aumento nesta grandeza promove diminuição no valor da condutividade, pois mais corrente iônica será bloqueada pelos contornos de grão. Este valor de  $\beta$  é indexado na tabela 5.6 para todas as cerâmicas na temperatura de 600 °C.

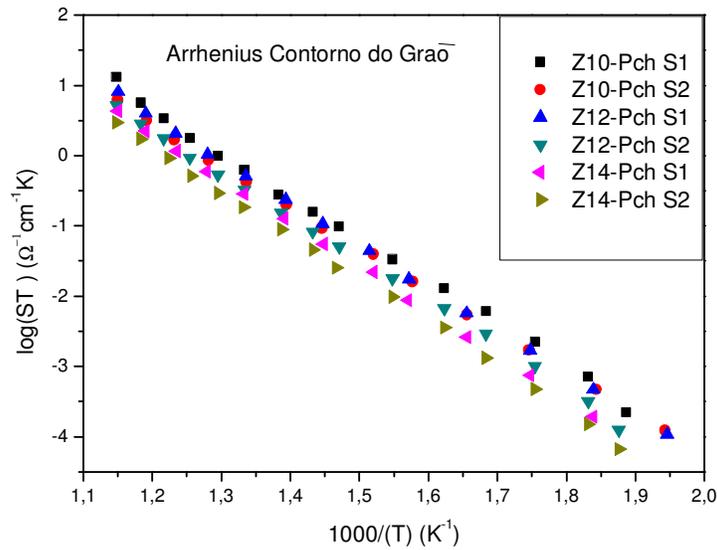
Tabela 5.6 Fator de bloqueio  $\beta$  das amostras em estudo.

Amostra	Condutividade ( $10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 600 °C	Fator de bloqueio $\beta$ (%)	Tamanho de Grão ( $\mu\text{m}$ )
Z10-Pch-S1	2,85	18,88	6,52
Z10-Pch-S2	1,89	26,88	2,96
Z12-Pch-S1	2,45	26,09	7,97
Z12-Pch-S2	2,05	34,95	3,03
Z14-Pch-S1	1,57	31,23	8,37
Z14-Pch-S2	1,56	40,04	3,23

Para completar as análises elétricas foram construídos os gráficos de Arrhenius ( $\log \sigma T$  Vs.  $1000/T$ ) dos quais foi possível obter a energia de ativação para o processo de condução, figura 5.20 e 5.21. A energia de ativação representa a energia mínima necessária para iniciar o processo de condução, (Peters et al., 2007).



(a)



(b)

Figura 5.20 Gráficos de Arrhenius da condutividade ( $\log (\sigma T$  Vs.  $1/T$ ) das cerâmicas em estudo referente aos processos condutivos (a) do interior do grão e (b) do contornos de grão.

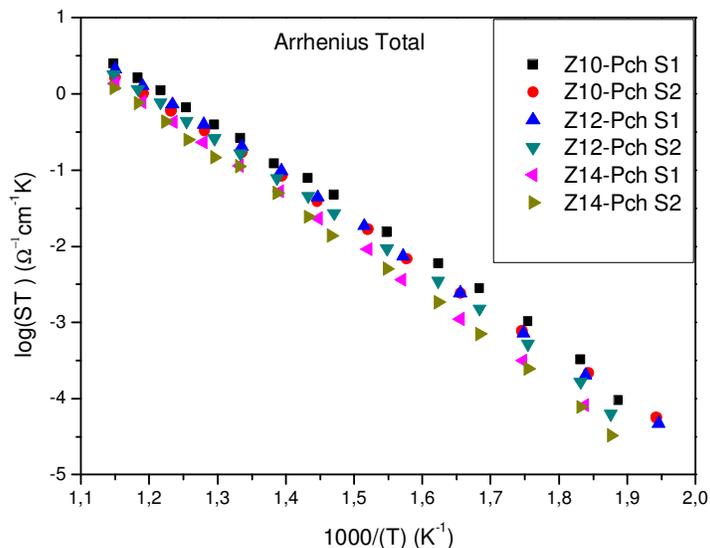


Figura 5.21 Gráficos de Arrhenius da condutividade ( $\log(\sigma \text{ TVs } 1/T)$ ) das cerâmicas em estudo referente ao processo condutivo total.

Foi observada para cada amostra em estudo uma única inclinação no intervalo de temperatura estudado, conseqüentemente elas não apresentam desvios no comportamento do tipo Arrhenius. Esta avaliação foi possível ao linearizar cada reta e extrair os seus coeficientes de correlação ( $R^2$ ), os quais estão indexados na tabela 5.7. Neste caso o coeficiente de correlação está próximo da unidade para todos os ajustes, indicando que o grau de dispersão dos pontos experimentais está ao redor de uma reta hipotética.

Da inclinação destas retas hipotéticas foram obtidas as energias de ativação do grão, contorno de grão e total para amostras sinterizadas com os cronogramas S1 e S2 e expostas na tabela 5.7, apresentando valores similares aos encontrados em trabalhos anteriores, para condutores de oxigênio à base de óxido de zircônio que estão na faixa de 1 a 1.2 eV (Muccillo, 2008), (Abélard & Baumard, 1995). Observa-se da tabela 5.7 que a energia de ativação aumenta com aumento na concentração de dopante provocando diminuição da mobilidade iônica, que se reflete na diminuição da condutividade. Estes resultados indicam a formação de defeitos tais como par associado, complexo impureza/vazio, ou ainda, dipolo, que ao interagir entre si, devido às forças Coulombianas, obstruem a mobilidade dos portadores de carga, originando um decréscimo na condutividade iônica que é refletido em um aumento na energia de ativação.

Tabela 5.7 Energia de ativação (Ea) calculada a partir das curvas de Arrhenius para o sistema obtido pelo método Pechini.

Amostra	Ea Grão (eV)	R <sup>2</sup>	Ea Contorno de Grão (eV)	R <sup>2</sup>	Ea Total (eV)	R <sup>2</sup>
Z10-Pch-S1	1,13	0,993	1,11	0,997	1,06	0,997
Z12-Pch-S1	1,16	0,998	1,15	0,999	1,11	0,999
Z14-Pch-S1	1,23	0,997	1,18	0,999	1,16	0,999
Z10-Pch-S2	1,19	0,997	1,15	0,999	1,09	0,999
Z12-Pch-S2	1,21	0,996	1,15	0,999	1,12	0,998
Z14-Pch-S2	1,23	0,998	1,18	0,999	1,16	0,999

## 5.2 PÓ OBTIDO PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO HETEROGÊNEA

Antes da obtenção da matéria prima utilizando o método denominado precipitação heterogênea, faz-se necessário caracterizar os materiais de partida: o *carbonato de ítrio* e a zircônia hidratada. Esta caracterização será apresentada de forma breve considerando que o carbonato já foi caracterizado em trabalhos anteriores (Hwang, 2006), (Meneses, 2010), (Muñoz et al., 2012). Cabe ressaltar que este método de síntese apresenta-se como inovador, já que na literatura consultada não foi reportada a utilização deste método para a obtenção de zircônia estabilizada para utilização em sensores de oxigênio.

### 5.2.1 Obtenção da matéria prima no formato core-shell

#### 5.2.1.1 Curvas de valoração do sistema $Y_2(NO_3)_3$

Como mencionado no item 3.2.2, antes de proceder à obtenção da zircônia na forma de estruturas do tipo *core –Shell*, sendo o *core* a zircônia hidratada e o *Shell* as partículas precipitadas do *óxido de ítrio*, foi necessário realizar a análise da curva de titulação do carbonato para identificar o pH ótimo de trabalho. No presente estudo foi usado o hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) como agente precipitante. As proporções de dopagem usadas foram determinadas como sendo 10, 12 e 14 % Mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas proporções de

dopante permitiram estabilizar a fase cúbica da zircônia majoritariamente. Estas curvas são de vital importância porque se constituem em um meio de controle efetivo do processo para assim garantir a sua repetitividade. As curvas de titulação obtidas são apresentadas na figura 5.22 (a). Pode-se observar que todos os sistemas têm um comportamento similar. Por esta razão será discutida somente uma das curvas e os resultados serão extrapolados para as outras duas.

A curva de valoração potenciométrica para obtenção de zircônia dopada com 10 % Mol  $Y_2O_3$  é exibida na figura 5.22 (b). Pode-se observar na figura que esta curva apresenta cinco regiões bem definidas:

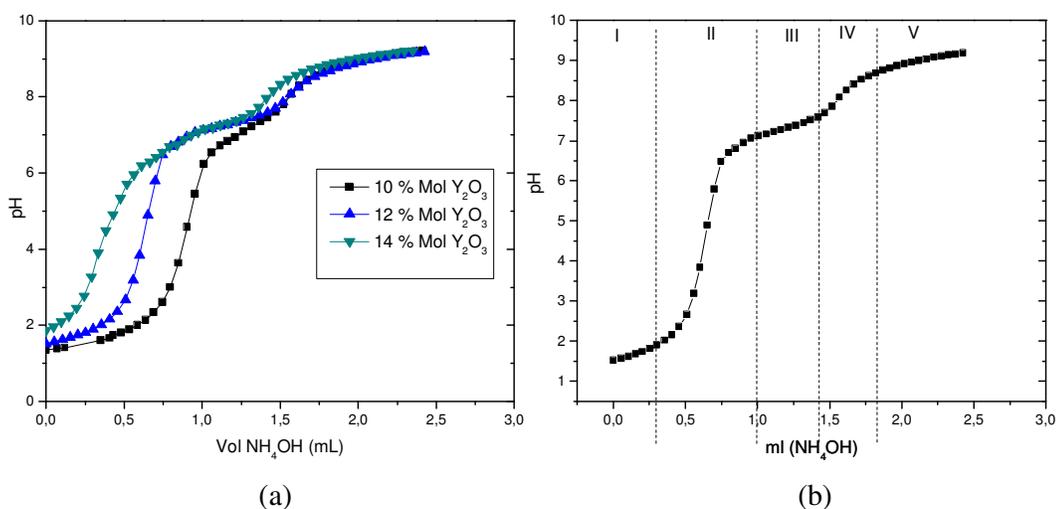


Figura 5.22 Curva de valoração potenciométrica do sistema: (a)  $Re(NO_3)_3$  em diferentes concentrações e (b) para obter a zircônia dopada com 8% mol  $Re_2O_3$ , utilizando como precipitante o  $NH_4OH$ .

- região I: caracterizada por pouco consumo de espécies OH e uma variação de pH não muito significativa. Observa-se a formação de pequenos agregados coloidais, conhecidos como ‘flocos de neve’, os quais se mantêm estáveis ainda com agitação e adição do agente precipitante. Nesta região são geradas as espécies mono e polinucleares que conformam as primeiras partículas da fase sólida. Conseqüentemente nesta região vai predominar o processo de nucleação e portanto a formação da fase sólida (Rodríguez et al., 2001).

- região II apresenta uma marcada variação do pH indicando a presença de um ponto de equivalência o qual, em primeira instancia, foi difícil de identificar devido à mudança abrupta de pH nesta região. Esta região é caracterizada por uma diminuição no processo de formação de fase sólida como forme descrito na literatura (Rodríguez et al., 2001);
- região III corresponde a uma região quase plana com pouca variação de pH onde há pouco consumo de espécies OH e, além disso, indicando a formação de novos núcleos no sistema;
- região IV apresenta uma segunda variação marcante do pH indicando a presença de um segundo ponto de equivalência.
- região V correspondente à saturação do sistema.

O ponto de equivalência em uma titulação é o ponto no qual o precursor tem reagido com todo o precipitante e, portanto, o precursor e o precipitante encontram-se em equilíbrio molar. Como é sabido, o precursor usado neste trabalho, o *carbonato de ítrio* ( $Y_2(CO_3)_3$ ), contem além do ítrio, vários elementos de terras raras. Por este motivo era de se esperar um comportamento com mais de um ponto de equivalência. Podemos notar que as mudanças abruptas de pH nas regiões II e IV estão associadas a dois pontos de equivalência os quais são calculados usando o método da primeira derivada, aplicado à curva de valoração. O resultado é apresentado na figura 5.23 indicando o valor de pH correspondente aos diferentes pontos de equivalência encontrados, com valor de pH de 4,89 e 8,08, respectivamente.

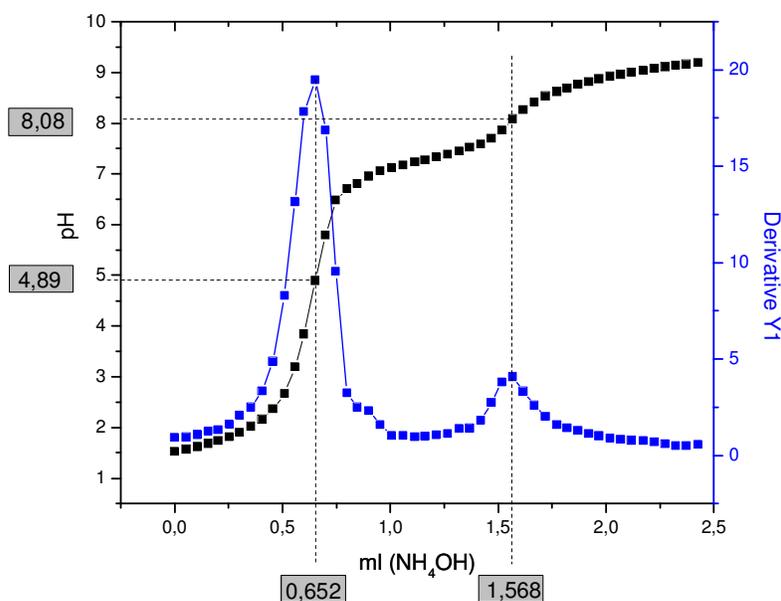


Figura 5.23 Pontos de equivalência da curva de valoração referente à zircônia dopa 10% Mol  $Y_2O_3$ , utilizando como agente precipitante o hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ).

Avaliando estes resultados podemos concluir que somente é necessário levar o sistema até um pH igual a 9 para as precipitações dos respectivos óxidos de terras raras sobre as partículas de zircônia hidratada. Garante-se desta forma que todas as reações do precursor com o precipitante, como a hidrólise, condensação, formação da fase sólida, formação de núcleos e crescimento dos mesmos, tenham reagido até o final.

#### 5.2.1.2 Caracterização da fase sólida obtida: ATD/TG e DRX

Após todo o procedimento descrito anteriormente, a fase sólida obtida foi filtrada e secada. O produto deste processo levou à obtenção do hidróxido de terras raras,  $Y(OH)$ , como indicado na equação 3.3 (item 3.2.2). O resultado deste procedimento foi um pó amarelo que não apresenta ordem estrutural como pode ser observado no difratograma de raios X, figura 5.245 (a). Para obtenção do respectivo óxido, *óxido de ítrio*, foi necessário efetuar um tratamento térmico, a temperatura maior que 465 °C segundo a análise ATD/TG apresentada na figura 5.24, onde é possível ver o único pico exotérmico nessa temperatura, indicando a transformação de fase de sólido amorfo para sólido cristalino. Uma grande e constante perda de massa, de aproximadamente 17%, também é observada na faixa de temperatura estudada que pode ser atribuída à eliminação da água contida no sistema além da eliminação de compostos voláteis como o  $NH_3$  ou amônia, um gás facilmente detectável pelo forte odor. No presente trabalho usou-se 600 °C como temperatura de tratamento térmico visando garantir a eliminação dos elementos voláteis considerando-se que nesta temperatura a perda de massa do sistema permanece constante.

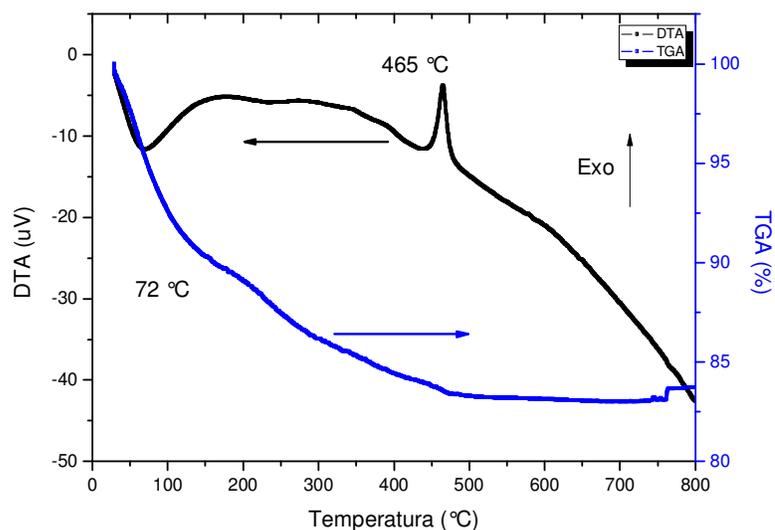


Figura 5.24 ATD/TG do hidróxido de ítrio.

Pode-se observar que após o processo de precipitação, o *carbonato de ítrio* transforma-se num óxido cristalino, aparentemente puro, o *óxido de ítrio*, figura 5.25 (b). Esta suposição foi feita anteriormente por Muñoz em 2010, usando o mesmo carbonato, e antes disso por Santos em 2004 que mostrou, com um concentrado de terras raras de composição similar, que os demais óxidos de terras raras podem estar em solução sólida substitucional na ítria, como pode ser visto na notação de Kröger e Vink (Zhu, 2005).



onde  $Re_Y$  indica que os elementos de terras raras contidos no carbonato, poderiam ocupar o sitio onde normalmente encontra-se localizado o ítrio na estrutura cristalina e,  $O_O$  indica que o oxigênio ocupa o sitio onde normalmente encontra-se o oxigênio. Como podemos observar no DRX, a solução sólida não modifica a estrutura cristalina do óxido de ítrio nem provoca a formação de novas fases.

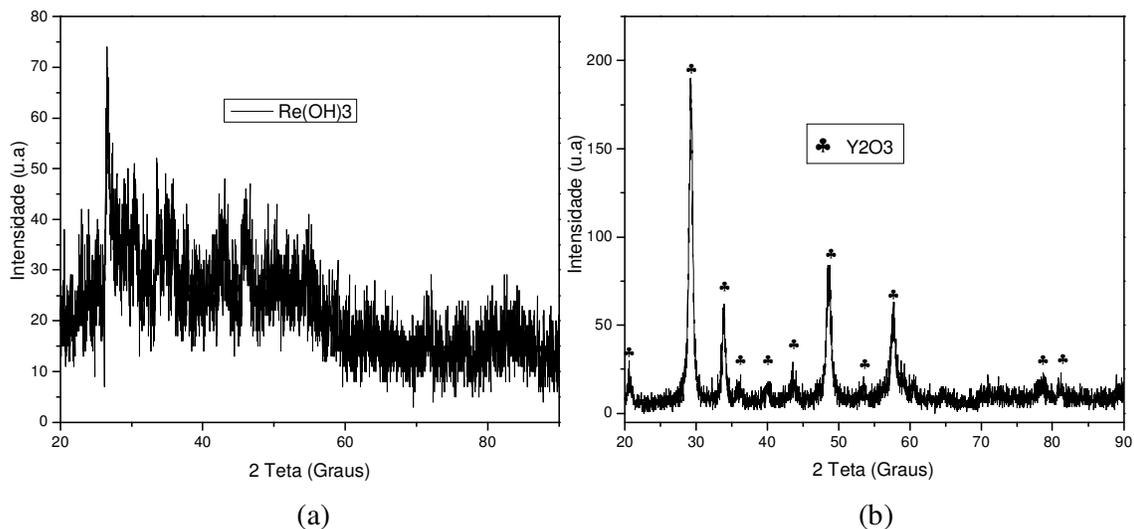
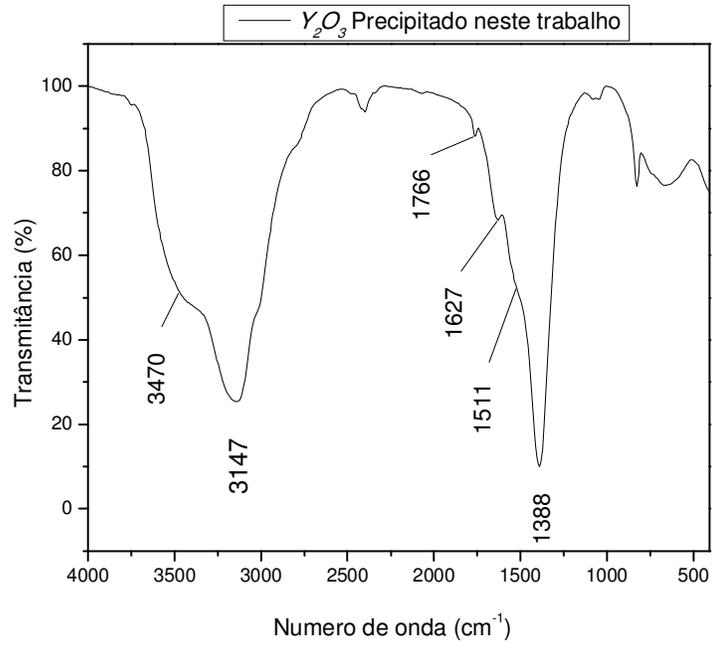


Figura 5.25 Difratoograma de raios X de: (a) hidróxido de terras raras,  $Re(OH)$ , obtido após a precipitação e (b) *ítria* obtida após tratamento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

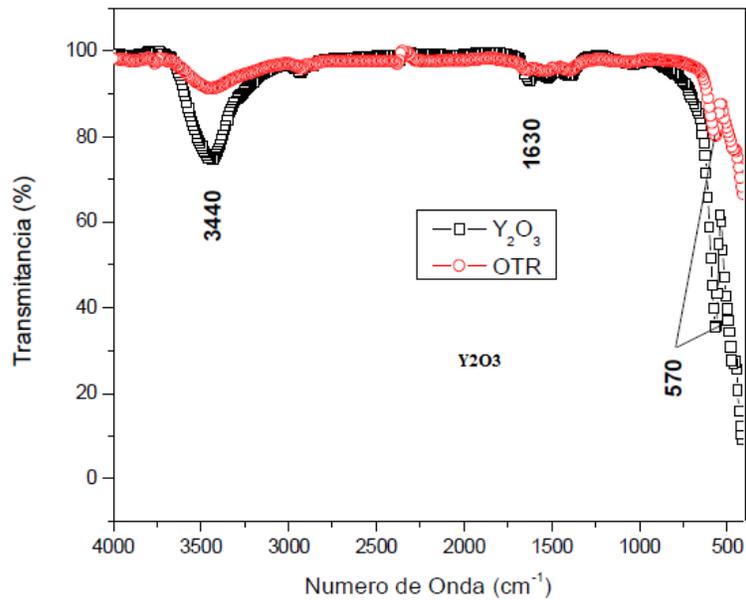
### 5.2.1.3 Caracterização da fase sólida obtida: FTIR

A banda localizada a baixa frequência  $578\text{ cm}^{-1}$  é associada à vibração M-O, indicando a formação de enlaces de curto alcance de  $Y_2O_3$  cristalino, suposição feita pela pouca

intensidade da banda, figura 5.26. Quando este material é tratado termicamente (1000 °C), o espectro infravermelho apresenta similaridade com o espectro do óxido de ítrio puro (99,99 %) da Aldrich como pode se observar da figura 5.26 (b) (Meneses, 2010).



(a)



(b)

Figura 5.26 Espectro FTIR de: (a)  $Y(OH)_3$  precipitado e (b) óxido de ítrio comercial e o utilizado neste trabalho (OTR) (Meneses, 2010).

### 5.2.2 Zircônia Hidratada, FTIR, MEV e DRX

O espectro infravermelho na região de 4000 até 400  $\text{cm}^{-1}$  para da zircônia hidratada, figura 5.27, determinou que a banda de absorção localizada em 3390  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento do grupo O-H da molécula de água. Em 1627  $\text{cm}^{-1}$  esta localizada a banda da hidratação da água. Estas bandas apresentam intensidade apreciável devido ao caráter hidratado da zircônia.

A região localizada em baixo número de onda, 800-400  $\text{cm}^{-1}$ , apresenta três bandas bem definidas, como mostradas na deconvolução desta região, as quais podem ser associadas aos estiramentos dos enlaces Zr-O. As bandas aos 452 e 744  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas os estiramentos dos enlaces Zr-O da fase monoclinica da zircônia, enquanto a banda em 612  $\text{cm}^{-1}$  é característica das vibrações de flexão Zr-O da zircônia cúbica como discutido anteriormente.

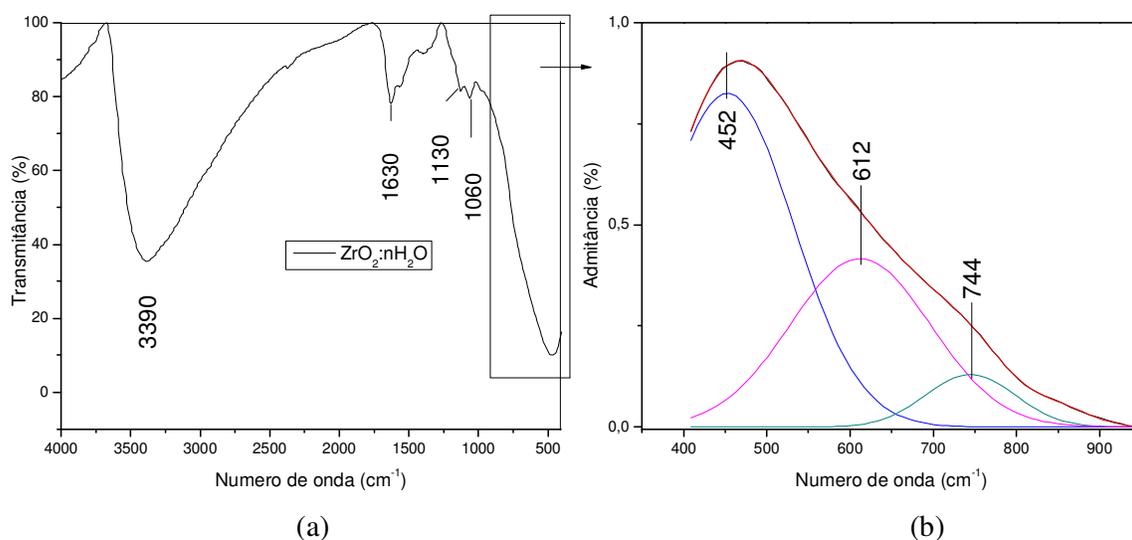


Figura 5.27 (a) Espectro infravermelho na região de 4000 até 400  $\text{cm}^{-1}$  para a zircônia hidratada e (b) Deconvolução do espectro em baixo numero de onda.

Morfologicamente, a zircônia hidratada é constituída por partículas esféricas de tamanho uniforme, de aproximadamente 1 $\mu\text{m}$ , as quais encontram-se aglomeradas por aparentemente ligações fracas, do tipo Van der Waals, e com aglomerados duros com indicativos de sinterização, como pode ser observado na micrografia obtida por MEV, figura 5.28. Presume-se que durante a etapa de precipitação, as partículas de zircônia fiquem rodeadas de partículas dos respectivos óxidos de terras raras, para assim minimizar

falhas de empacotamento e contribuir para a melhoria da densificação durante a etapa de sinterização. Por meio das análises por difratometria de raios-X, pôde-se conferir que o óxido de zircônio hidratado apresenta característica de material amorfo, figura 5.29 (a), sem estrutura atômica definida ou com uma ordem estrutural de pouco alcance, com um pico de largura acentuada próximo aos 30°.

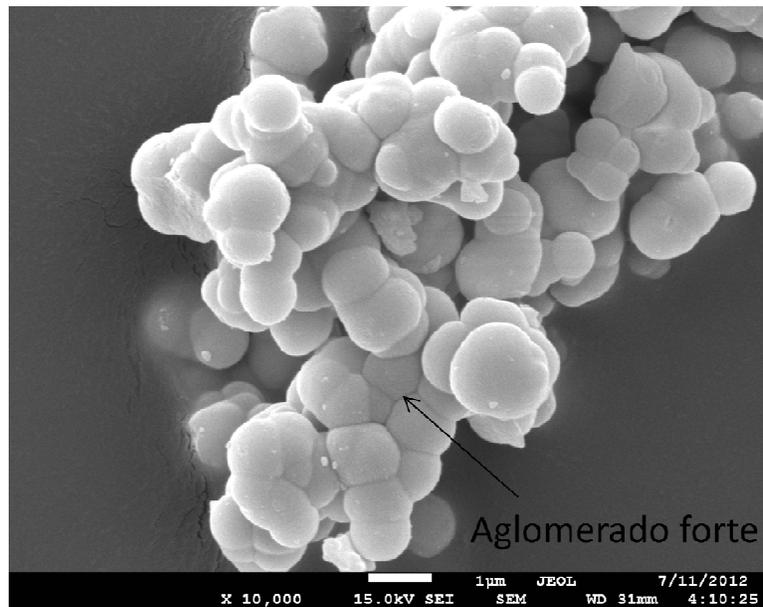


Figura 5.28 Micrografias obtidas por MEV para a zircônia hidratada, ampliação 10000X.

Considerando estes resultados a amostra foi tratada termicamente a 600 °C por duas horas e o respectivo difratograma está exibido na figura 5.29 (b). É evidente a formação das fases monoclnica, com reflexões de seus picos principais em 28,24° e em 31,42° PDF 37-1484, e tetragonal metaestável da zircônia (Vanderlei , 2000), com reflexão de seu pico principal em 30,30° PDF 80-784, segundo comparação com a base de dados utilizada. Com tratamento térmico a 1100 °C por duas horas, figura 5.29 (c), a zircônia cristaliza na estrutura cristalina monoclnica, segundo a ficha PDF 37-1484.

Este resultado era o esperado, pois a zircônia hidratada não possui nenhum óxido estabilizante e a fase monoclnica é a termodinamicamente mais estável, concordando estes resultados com os encontrados na literatura e que foram discutidos no item 2.1.

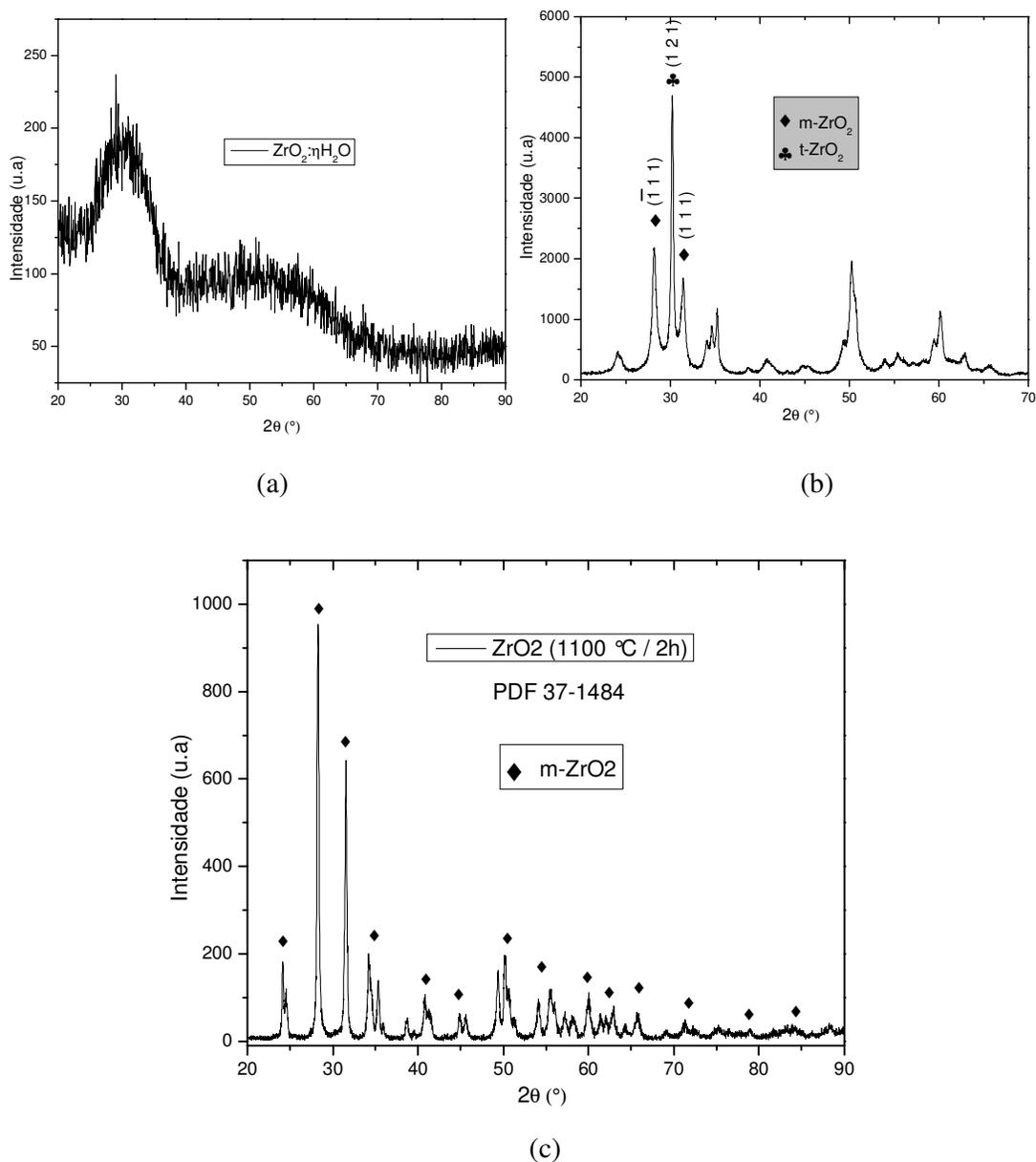


Figura 5.29 Difratoograma de raios X da: (a) zircônia hidratada e (b) coexistência de fases cristalinas da zircônia, tetragonal e monoclínica, com tratamento térmico a 600  $^\circ C/2h$  e (c) 2difratoograma de raios X do óxido de zircônio monoclínico.

### 5.2.3 Precipitação Heterogênea $ZrO_2$

Considerando-se o resultado das curvas de titulação no qual foi encontrado o pH adequado para precipitação do *óxido de ítrio* como sendo  $pH > 9$  e conhecendo-se o formato esférico das partículas de zircônia sobre as quais vão ser precipitadas as partículas de *óxido de ítrio*, foi feita a solução heterogênea, como mencionado no item 3.2.2 (figura 4.4) com o objetivo de obter-se uma mistura de óxidos o mais homogênea possível de

zircônia e *óxido de ítrio* que pudessem permitir a obtenção de zircônia estabilizada nas composições estabelecidas (10, 12 e 14 % mol de *óxido de ítrio*).

### 5.2.3.1 Misturas à base de zircônia coprecipitada nas diferentes proporções (10, 12 e 14 % mol): FTIR

O espectro FTIR para a mistura  $ZrO_2 + 10\% \text{ mol } Y_2O_3$  é apresentado na figura 5.30 que, como esperado, apresenta superposição dos espectros individuais obtidos no item anterior para a zircônia hidratada e do hidróxido  $Y(OH)_3$  precipitado. Não se considerou necessário fazer esta análise para as amostras com 12 e 14% de dopado, pois o resultado seria similar.

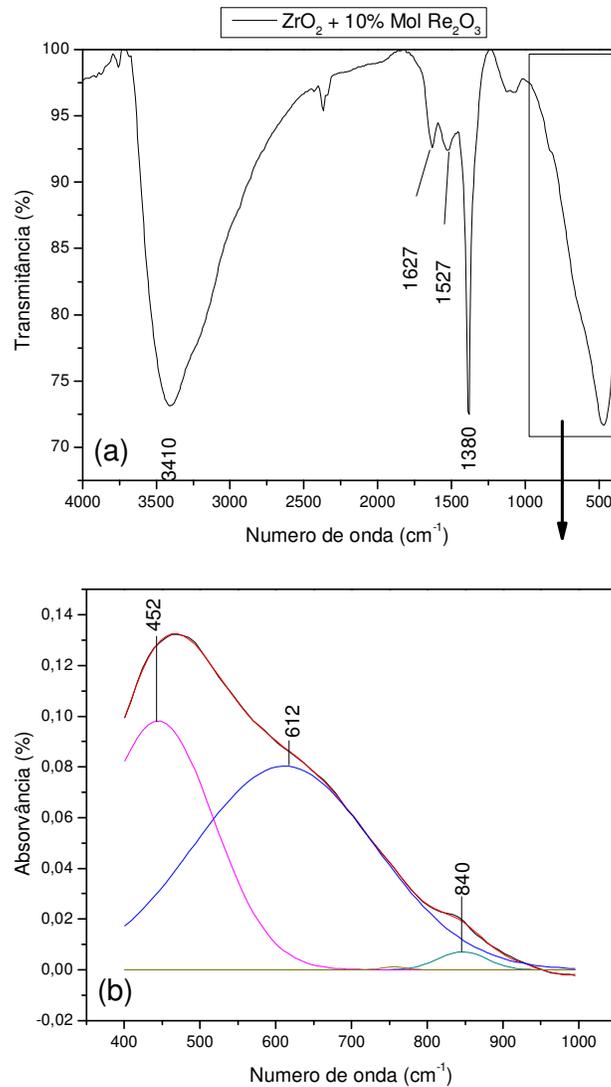


Figura 5.30 (a) Espectro infravermelho para a mistura  $ZrO_2:nH_2O + Re(OH)_3$  e (b) Deconvolução do espectro em baixo numero de onda.

Como pode ser observado na figura 5.30 o espectro infravermelho da mistura apresenta bandas intensas na região de 1300 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  e ao redor dos 3400  $\text{cm}^{-1}$ , as quais estão atribuídas a compostos voláteis que contem H-OH, C-O,  $\text{NH}_3$  como discutido anteriormente, e que devem ser eliminadas antes do respectivo processamento cerâmico para obtenção do material de interesse, para não favorecer a formação de defeitos na sinterização, tais como porosidade. Neste trabalho optou-se pela eliminação por tratamento térmico destes compostos indesejados, ao invés de lavagem com água e etanol, como descrito em trabalhos anteriores (De Freitas, 2000); (Rodrigues et al., 2009), visando minimizar perda de material no momento da filtragem.

Foram feitos dois tratamentos térmicos no sistema em estudo na temperatura antes do pico observado no ATD (463  $^{\circ}\text{C}$ ) e em 600  $^{\circ}\text{C}$  com o intuito de observar se o tratamento térmico é ou não efetivo para a eliminação destes compostos. Podemos observar na figura 5.31 que para temperaturas de calcinação de 400 e 600  $^{\circ}\text{C}$  por duas horas, a intensidade das bandas de absorção H-OH, C-O e N-O decrescem indicando desidratação e decomposição do precursor. Torna-se evidente que o tratamento a 600  $^{\circ}\text{C}$  é mais efetivo, pois as bandas associadas a estes grupos funcionais apresentam uma notável redução na sua intensidade. Conseqüentemente, esta foi a temperatura escolhida para tratamento térmico das misturas.

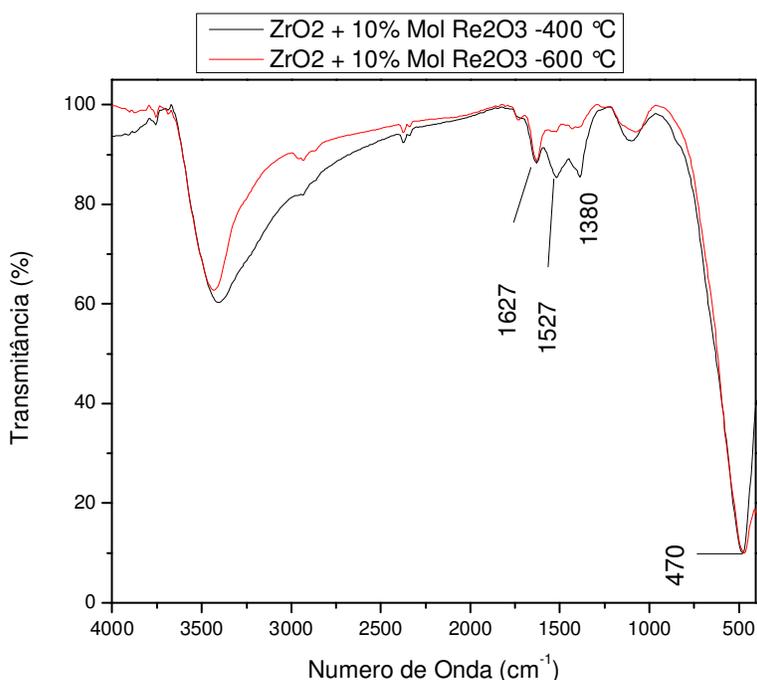


Figura 5.31 Espectro infravermelho para a mistura  $\text{ZrO}_2:\text{nH}_2\text{O} + \text{Re}(\text{OH})_3$  tratado termicamente a 400 e 600  $^{\circ}\text{C}$ .

Com estes tratamentos térmicos as bandas localizadas em baixo número de onda parecem pertencer a outro composto diferente da zircônia hidratada, pois as bandas localizadas em 480 e 612  $\text{cm}^{-1}$  se sobrepõem, apresentando uma única banda de absorção em 470  $\text{cm}^{-1}$  atribuída aos enlaces Zr-O da zircônia tetragonal e cúbica, com evidente redução da zircônia monoclínica, fato que foi confirmado por DRX.

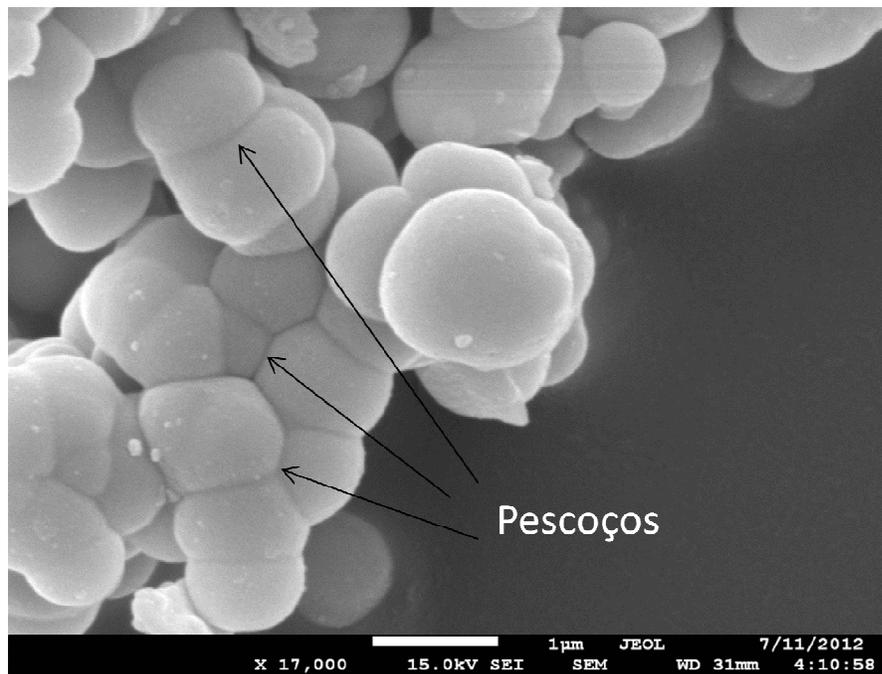
#### 5.2.3.2 Misturas à base de zircônia coprecipitada nas diferentes proporções (10, 12 e 14 % mol): MEV

Dando continuidade ao processamento cerâmico, as misturas foram secadas, moídas e peneiradas nas mesmas condições que o material particulado obtido pelo método Pechini, e então avaliadas por MEV, com a finalidade de identificar as estruturas do tipo *core-shell* anteriormente discutidas. As imagens obtidas são exibidas nas figura 5.32 e 5.33. Nestas figuras são apresentadas micrografias da zircônia sem aditivo e com aditivo. Pode-se observar claramente que as partículas de zircônia sem aditivo, figura 5.32 (a), encontram-se aglomeradas com sinais de formação de pescoços entre algumas partículas, indicando que estes aglomerados são daqueles denominados aglomerados duros e que sua desagregação é mais difícil quando comparada com a desagregação dos aglomerados fracos. Considerando-se este resultado, dobrou-se o tempo de moagem, mas o resultado foi o mesmo. Esta avaliação foi feita de forma visual utilizando MEV.

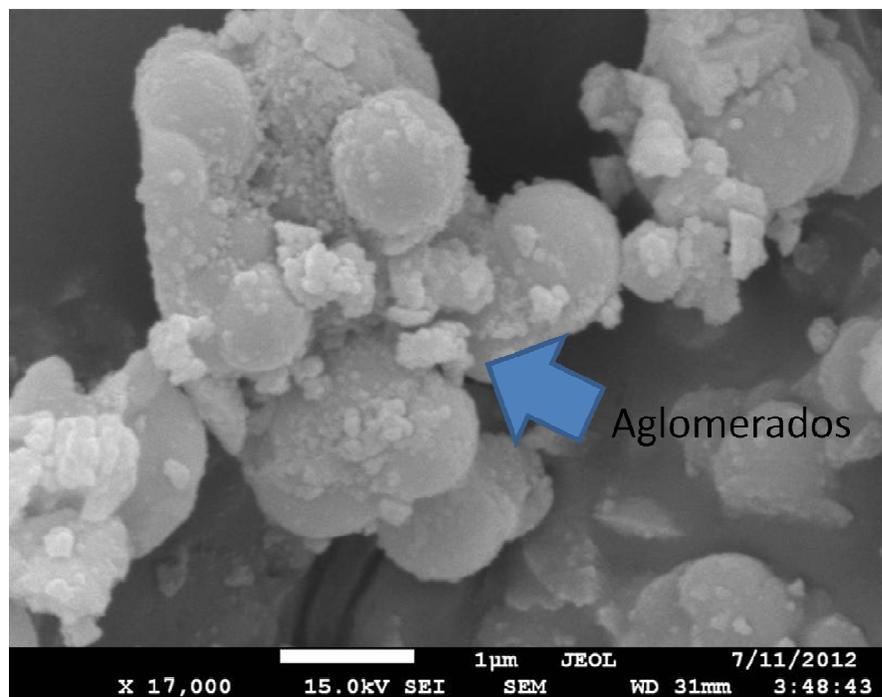
Pode-se observar nas figuras 5.32 (b) e 5.33 que, após o processo de precipitação, os aglomerados encontram-se envolvidos por uma camada superficial composta por partículas de menor tamanho. Infere-se que estas pertencem ao *óxido de ítrio* que foi satisfatoriamente depositado ao redor da zircônia, mostrando que o método usado para promover a mistura é bastante efetivo.

Nestas micrografias podem-se observar as partículas formando aglomerados fortes que não foram eliminados no processo de moagem, envolvidos por partículas precipitadas de formas irregulares. A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi feita de forma pontual na amostra com 14% mol de dopagem, figura 5.34, para detectar, de forma qualitativa, a presença de elementos químicos na superfície das partículas de zircônia. Detectou-se essencialmente a presença de zircônio, ítrio e oxigênio sem traços dos outros

elementos de terras raras (Er, Dy, Ho). Pode-se inferir que, pelo fato da análise ser pontual, no ponto analisado prevalece a concentração dos três elementos detectados.

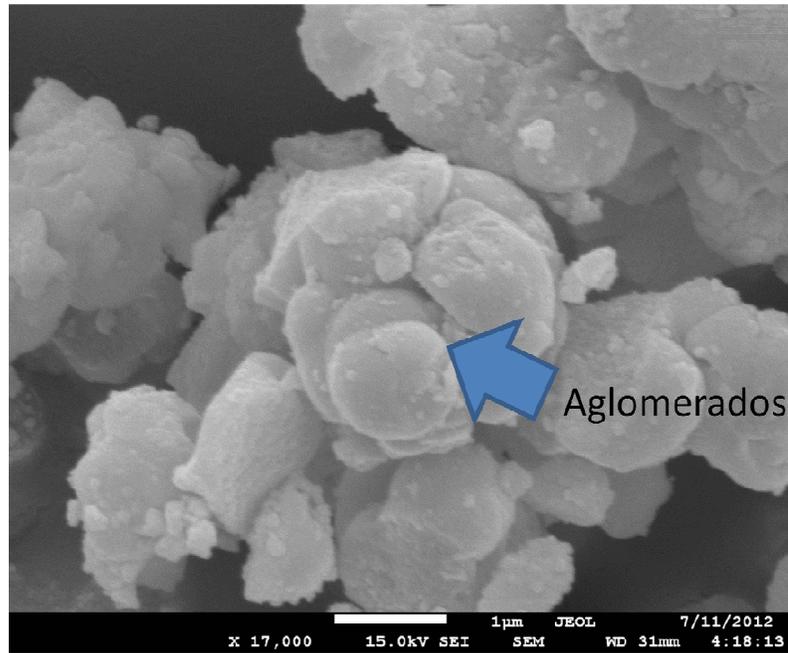


(a)

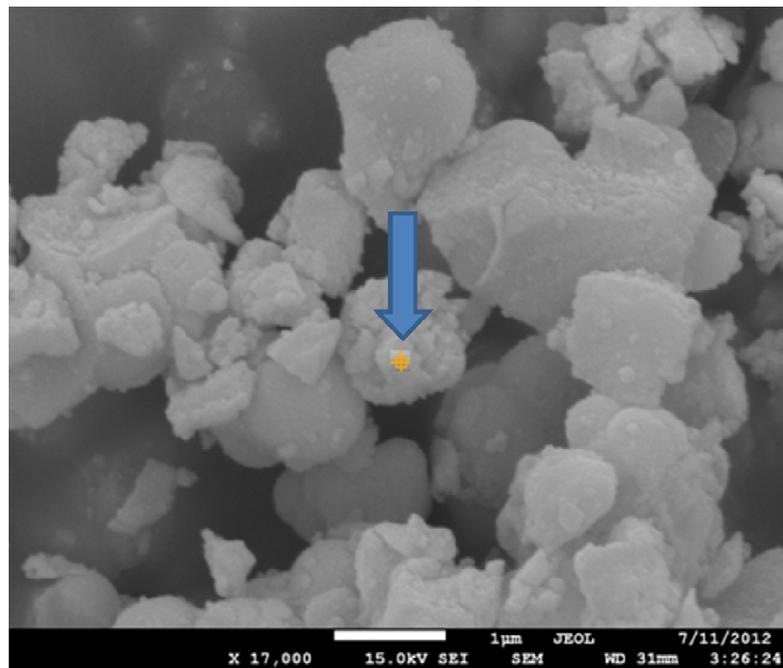


(b)

Figura 5.32 Micrografia obtida por MEV para a zircônia sem aditivo de estabilização (a), e (b) Zircônia com 10% mol aditivo, ampliação 17000X.



(a)



(b)

Figura 5.33 Micrografia obtida por MEV para: (a) Zircônia com 12% mol aditivo de estabilização e (b) Zircônia com 14% mol aditivo de estabilização, ampliação 17000X.

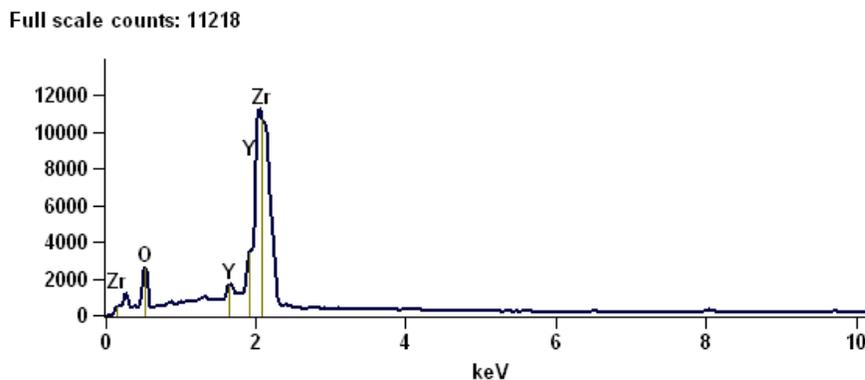


Figura 5.34 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizado na zircônia com 14% mol aditivo de estabilização da figura 5.33

### 5.2.3.3 Misturas à base de zircônia coprecipitada nas diferentes proporções (10, 12 e 14 % mol): DRX

As figuras 5.35 e 5.36 apresentam espectros de difração de raios X das amostras Z10-Pre, Z12-Pre, e Z14-Pre. Uma análise qualitativa de fases cristalinas presentes nestas misturas mostrou que para temperatura de 600 °C houve uma grande modificação estrutural no sistema. Ao comparar estes difratogramas com a amostra sem aditivo, 5.25 (b), pode-se notar que os picos de difração referentes à zircônia monoclinica diminuem sua intensidade enquanto que o pico de difração referente ao *óxido de ítrio* incrementa sua intensidade (PDF 41-1105) com o aumento no teor de aditivo.

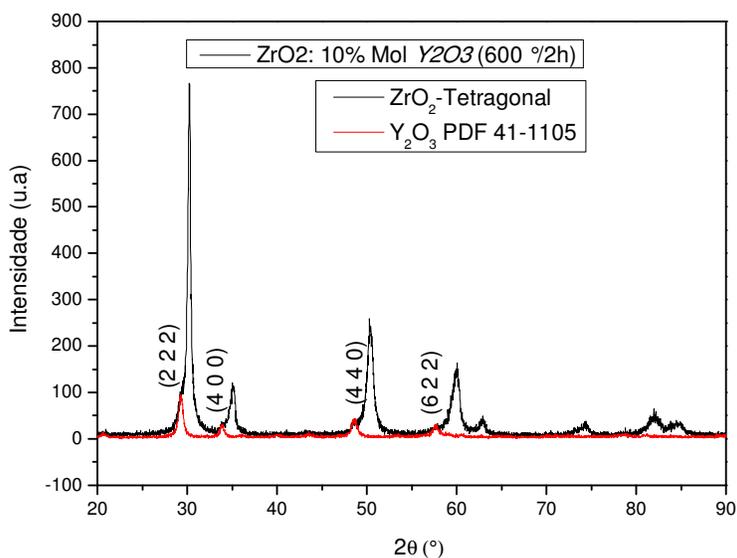
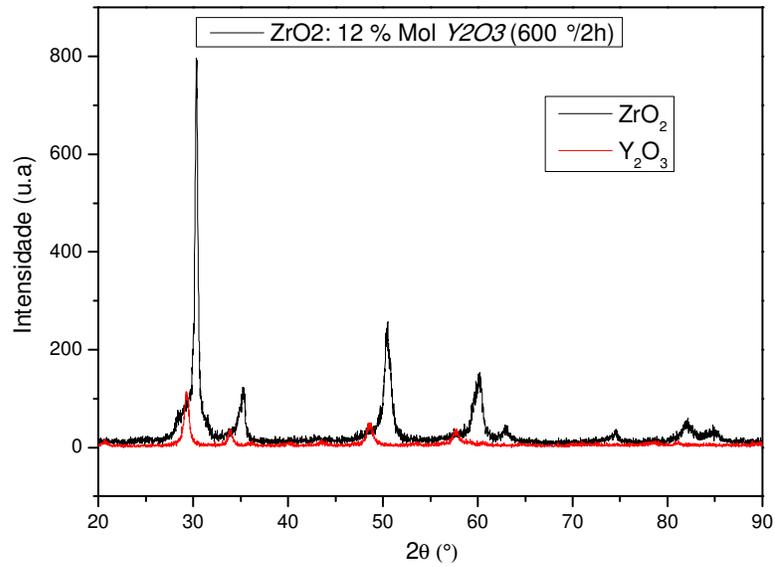
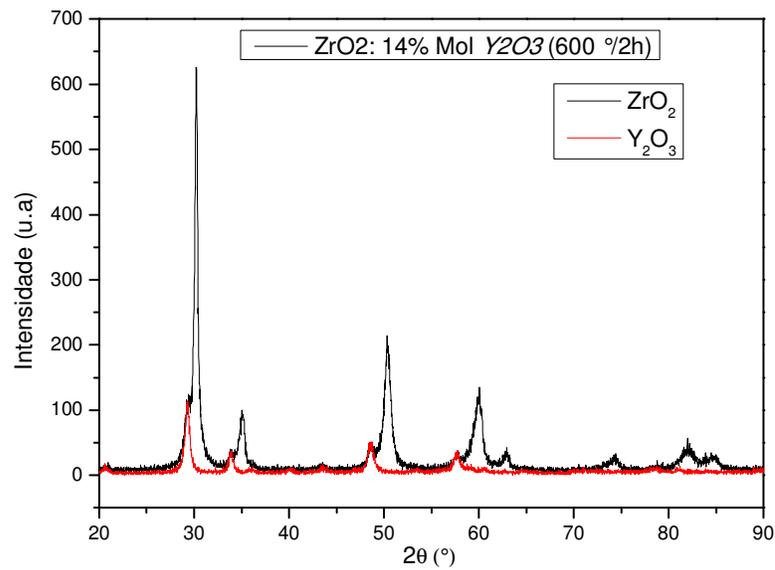


Figura 5.35 Difratograma de raios X da amostra Z10-Pre, contendo 10% mol de aditivo.



(a)



(b)

Figura 5.36 Difratoograma de raios X das amostras : (a) Z12-Pre e (b) Z14-Pre tratadas a 600 °C por duas horas.

## 5.2.4 Caracterização dos corpos de prova sinterizados

### 5.2.4.1 DRX

Análises por difratometria de raios X dos corpos de prova sinterizados na temperatura de 1500 °C usando o cronograma de sinterização S2' são apresentadas na figura 5.37 e 5.38. Foi confirmada a presença da fase cúbica da zircônia em todas as amostras,

independente da percentagem de dopagem. Esta avaliação foi possível pelo refinamento Rietveld realizado nos três difratogramas, encontrando-se uma boa correspondência entre os padrões “observado” e “calculado”, mesmo que a intensidade dos picos de difração tenha sido alterada pela orientação preferencial dos cristais durante a sinterização. Não se considerou necessário efetuar esta análise para corpos de prova sinterizados utilizando-se o cronograma de sinterização S1', pois conforme o diagrama de fases adotado neste trabalho, não se esperava que ocorresse nenhuma nova transformação de fase para uma temperatura maior, até o ponto de fusão do material.

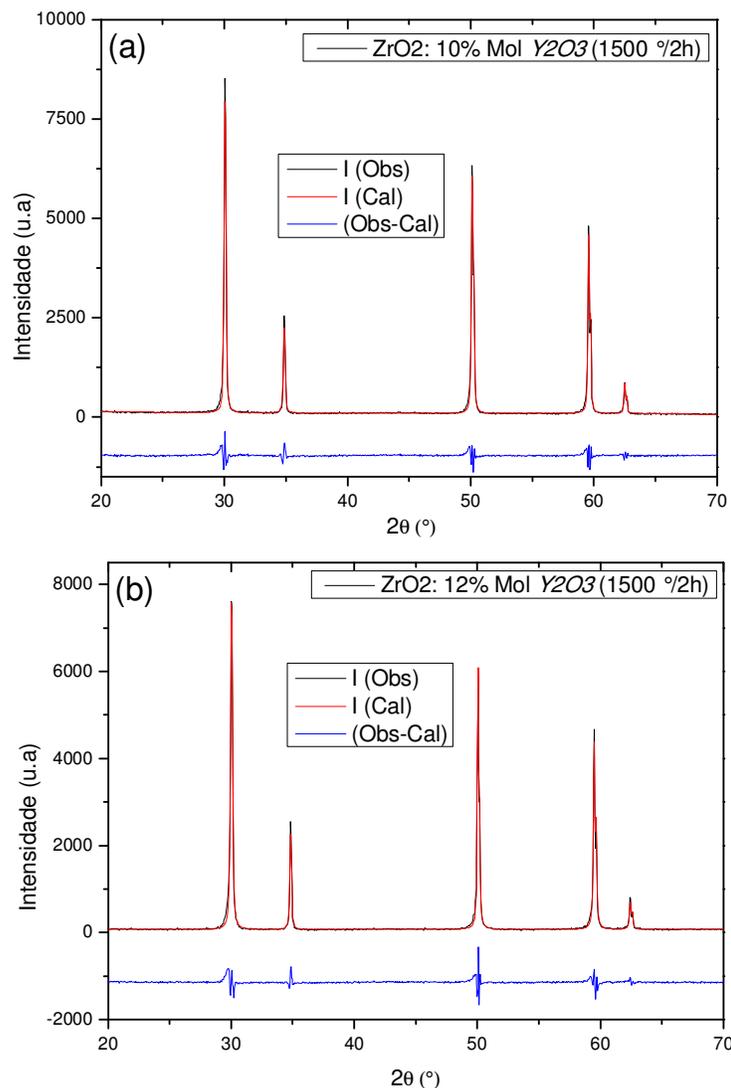
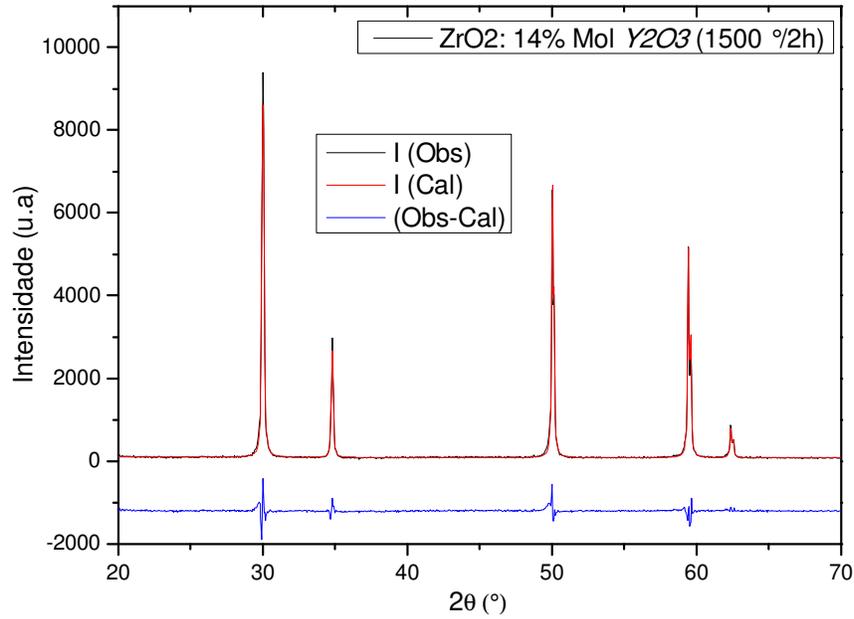


Figura 5.37 DRX e refinamento Rietveld de corpos de prova sinterizados a 1500 °C por duas horas, utilizando o cronograma de sinterização S2' para: (a) a amostra com 10% mol de dopado e (b) amostra com 12% mol de dopado.



(b)

Figura 5.38 DRX e Refinamento Rietveld de corpos de prova sinterizados a 1500 °C por duas horas, utilizando o cronograma de sinterização S2'; amostra com 14% mol de dopado.

#### 5.2.4.2 MEV

A sinterização dos corpos de prova obtidos nesta fase do trabalho foi na temperatura de 1500 °C por duas horas, utilizando-se os dois cronogramas de sinterização S1' e S2'. Micrografias obtidas por MEV referentes aos diferentes corpos de prova sinterizados estão exibidas nas figuras 5.39 a 5.41.

Podemos notar o relativamente acentuado grau de porosidade em todas as amostras indicando que houve falhas no empacotamento das mesmas durante a prensagem. Pode-se inferir que esta porosidade foi originada pelos aglomerados observados pela MEV, gerando gradientes de densidade e provocando heterogeneidade microestrutural. Conclui-se que é de grande importância a completa eliminação destes aglomerados antes da compactação, pois estes diminuem a fluidez do particulado e o empacotamento das partículas sob pressão.

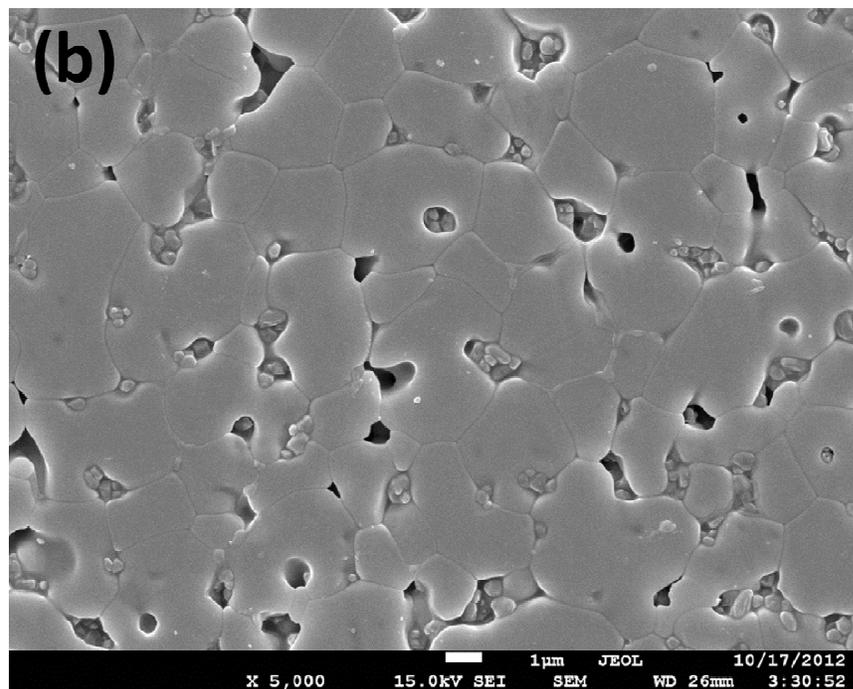
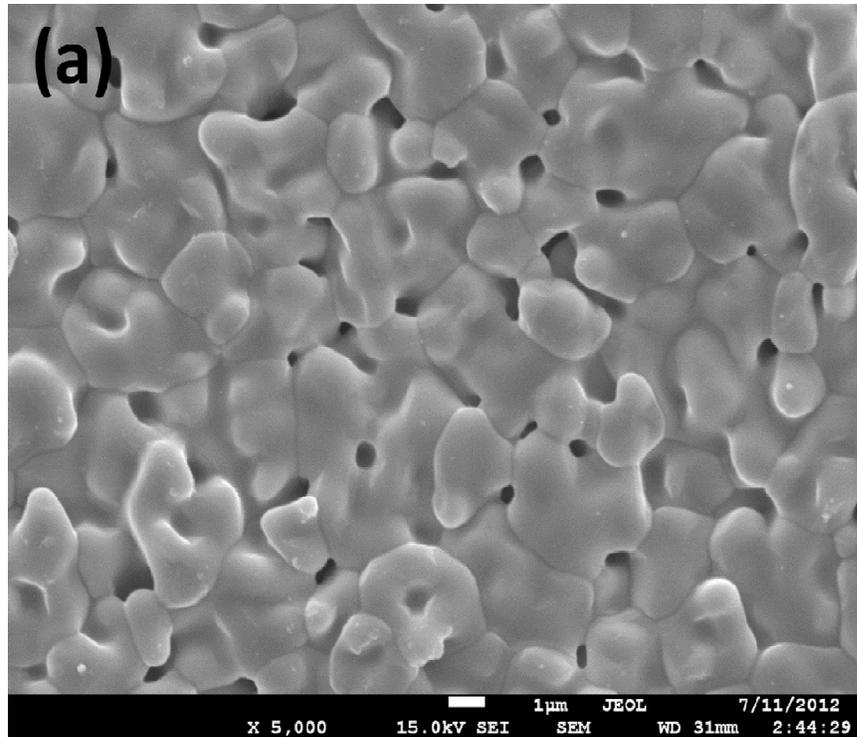


Figura 5.39 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados: (a) Z10-Pre S1', (b) Z10-Pre S2'.

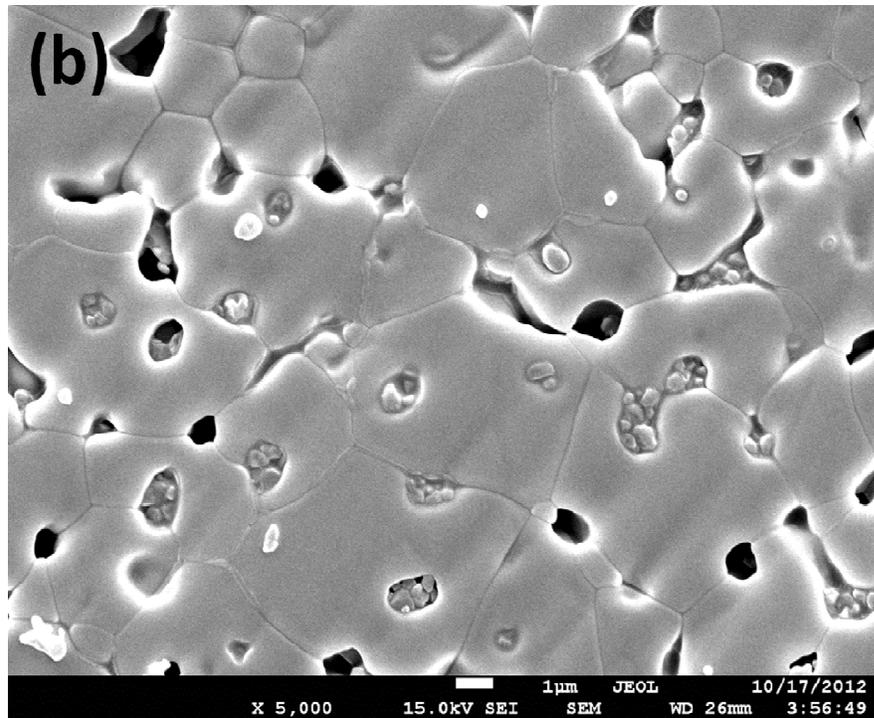
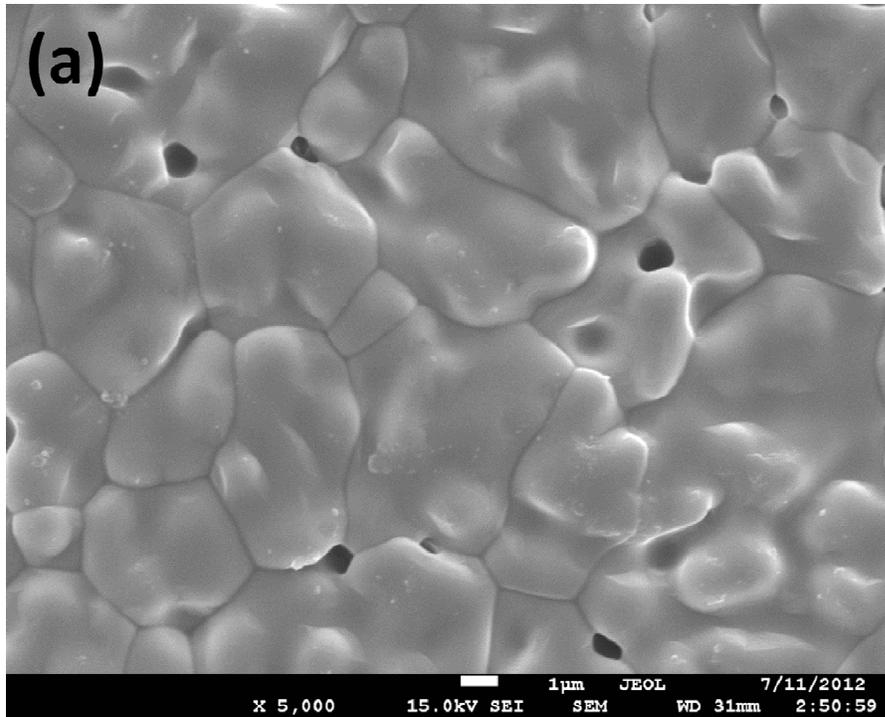


Figura 5.40 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados: (a) Z12-Pre S1', (b) Z12-Pre S2'.

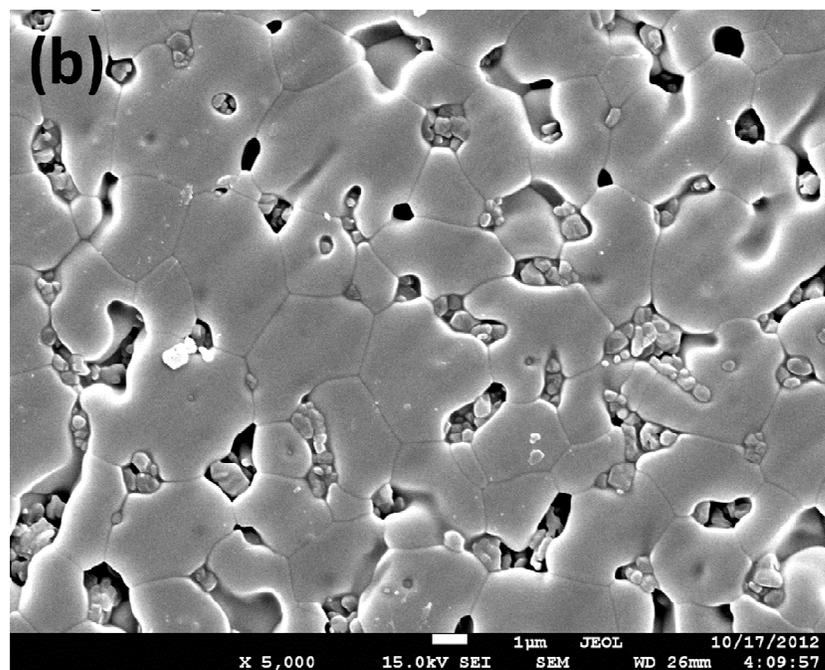
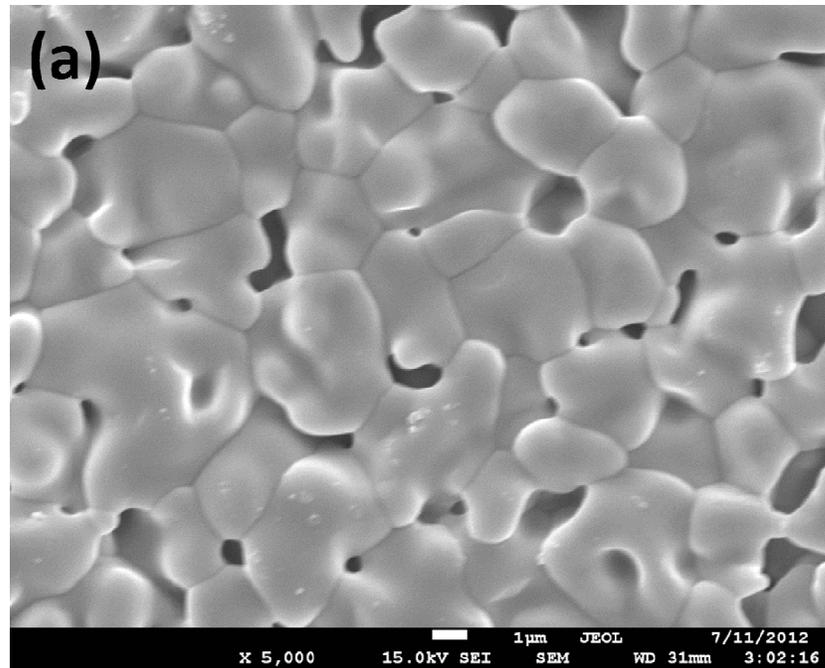


Figura 5.41 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados:  
(a) Z14-Pre S1' e (b) Z14-Pre S2'.

Da mesma forma que para as amostras obtidas pelo método Pechini, foi calculado o tamanho médio de grão com ajuda das micrografias e seus valores foram tabelados na

tabela 5.8, ocorreu novamente crescimento de grão favorecido pelo cronograma de sinterização S1' utilizada. O crescimento de grão não foi tão marcante como apresentado para o sistema obtido pelo método Pechini, pela má acomodação das partículas compactadas.

Tabela 5.8 Tamanho de grão para os diferentes corpos de prova sinterizados.

Amostra	Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )	
	Cronograma de sint. S1'	Cronograma de sint. S2'
Z10-Pch	$4,53 \pm 0,15$	$4,05 \pm 0,47$
Z12-Pch	$5,94 \pm 0,18$	$4,92 \pm 0,28$
Z14-Pch	$4,84 \pm 0,26$	$4,28 \pm 0,14$

Podemos notar que o tamanho de grão para amostras sinterizadas com o cronograma S2' tem tamanhos médios de 4.05, 4.92, 4,28  $\mu\text{m}$  para as cerâmicas Z10-Pre, Z12-Pre e Z14-Pre respectivamente. As amostras sinterizadas com o cronograma S1' apresentam um tamanho maior quando comparado ao anteriormente apresentado com valores de 4.53, 5.94, 4.84  $\mu\text{m}$  respectivamente. Como mencionado anteriormente, este resultado foi o esperado, pois ao aumentar a temperatura a 1650 °C foram ativados processos de sinterização que não foram ativados com o cronograma de sinterização convencional S2', como a difusão via contorno de grão.

#### 5.2.4.3 Densidades, aparente e relativa, dos corpos de prova sinterizados

A densidade dos corpos de prova obtidos do pó sintetizado por precipitação foi calculada usando o método de Arquimedes com imersão do corpo de prova em água destilada, conforme descrito no procedimento experimental e tabelados para sua melhor interpretação, na tabela 5.9. Os resultados obtidos apresentam valores baixos de densidade, quando comparados com a densidade teórica (< 90%), mas estes valores encontram-se coerentes com o reportado na literatura que prevê a necessidade de utilização de, por

exemplo, sinterização sob pressão para melhorar a densificação de sistemas baseados em mistura de óxidos (Lazari, 2007).

Os valores de densidade encontrados nos diferentes corpos de prova foram comparados com a densidade teórica do material e indexados na tabela 5.10 Cabe ressaltar que os valores de densidade teórica foram calculados considerando o parâmetro de rede para cada amostra, observando-se que este varia em função do teor de dopante.

Tabela 5.9 Densidades calculadas para os diferentes corpos de prova, antes e depois da moagem com moinho de atrito.

Amostra	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	
	Sem moagem	Com moagem
	Cronograma de sint. S1'	Cronograma de sint. S1'      Cronograma de sint. S2'
Z10-Pre	3,84 ± 0,13	5,34 ± 0,07      5,25 ± 0,07
Z12-Pre	3,64 ± 0,17	5,33 ± 0,09      5,32 ± 0,03
Z14-Pre	3,61 ± 0,14	4,93 ± 0,06      4,83 ± 0,03

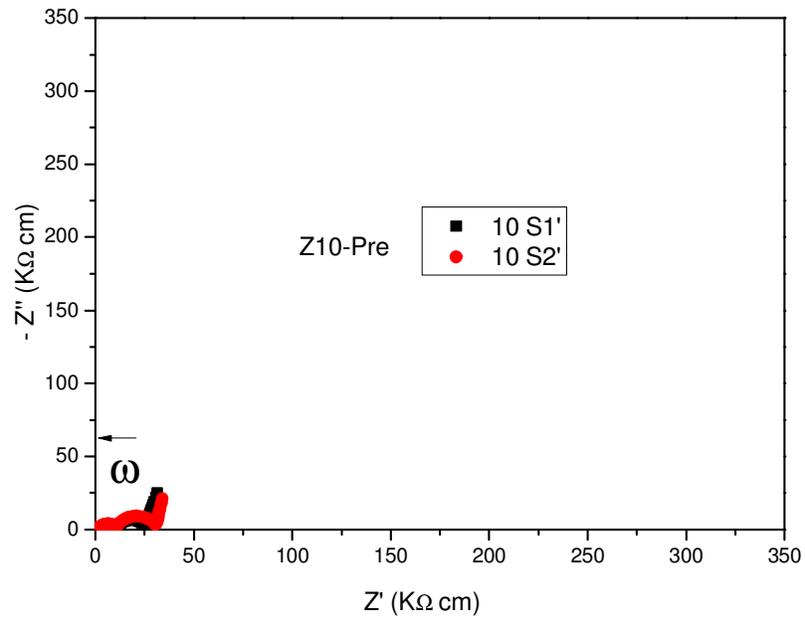
Na tabela anterior são apresentados resultados experimentais de densidade aparente de corpos de prova que não foram submetidos ao processo de moagem. Os valores de densidade destes corpos de prova são baixos quando comparados com a densidade teórica do material. Logo após o processo de moagem é ocorre um aumento no valor desta grandeza o que ratifica a importância desta etapa no processamento de pós. Conclui-se que a moagem utilizada neste trabalho consegue reduzir o numero de aglomerados presentes no pó antes da compactação, mas devido ao caráter forte dos aglomerados encontrados na matéria prima esta redução não é o suficientemente eficiente para promover densidades superiores ao mínimo necessário para a utilização deste material como eletrólito sólido em sensores de oxigênio.

Tabela 5.10 Relação entre a densidade relativa e a densidade teórica para os diferentes corpos de prova sinterizados.

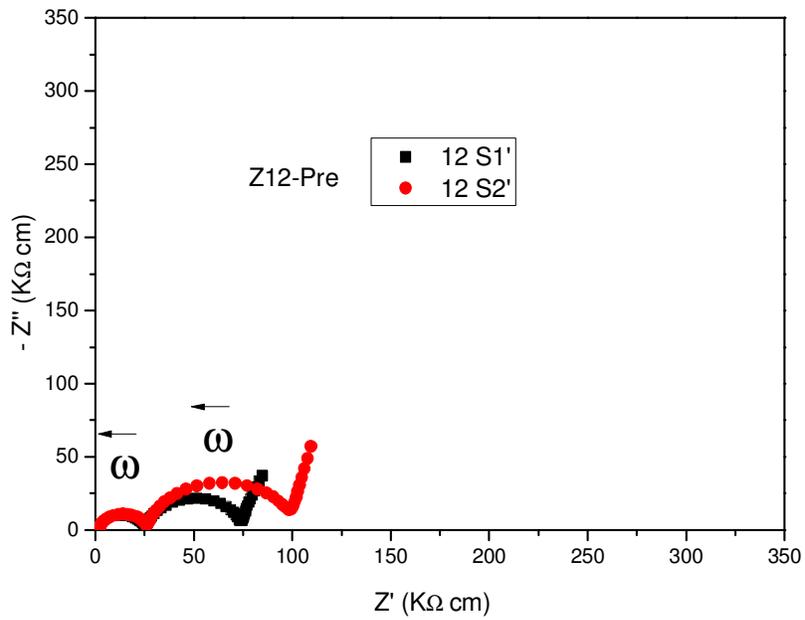
Amostra	Densidade relativa (%)			Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )
	Cronograma de sint. S1'		Cronograma de sint. S2'	
	Sem moagem	Com moagem		
Z10-Pch	64,45	88,85	87,35	6,01
Z12-Pch	61,01	88,98	88,81	5,99
Z14-Pch	60,59	82,30	80,60	5,99

#### 5.2.4.4 Espectroscopia de impedância

Mesmo com corpos de prova com densidades inferiores ao mínimo necessário para serem utilizados como sensores de oxigênio, foram feitas as caracterizações elétricas por espectroscopia de impedância, pois se considera que estes valores de densidade poderiam ser melhorados otimizando o processamento cerâmico antes da compactação de corpos de prova. As figuras 5.42 e 5.43 apresentam diagramas típicos de impedância para as amostras em estudo na temperatura de 415 °C, no qual são diferenciados dois semicírculos que, no estudo de materiais cerâmicos, são atribuídos às contribuições resistivas/capacitivas do grão (altas frequências) e contornos de grão (baixas frequências) (Irvine et al., 1990). É importante notar nesta figura que mesmo as amostras apresentando densidades menores que 90% da teórica, puderam ser diferenciados estes dois efeitos. A porosidade não apresentou nenhum semicírculo característico que pudesse ser diferenciado na faixa de frequência estudada e portanto sua presença não será considerada nesta análise. Da mesma forma que os diagramas apresentados anteriormente, estes já foram corrigidos pelo fator geométrico dos corpos de prova. Conseqüentemente a informação que esta apresentada na figura encontra-se em parâmetros de resistividade.



(a)



(b)

Figura 5.42 Diagramas típicos de impedância das amostras em estudo (a) Z10-Pre e (b) Z12-Pre, tomados na temperatura de 415 °C.

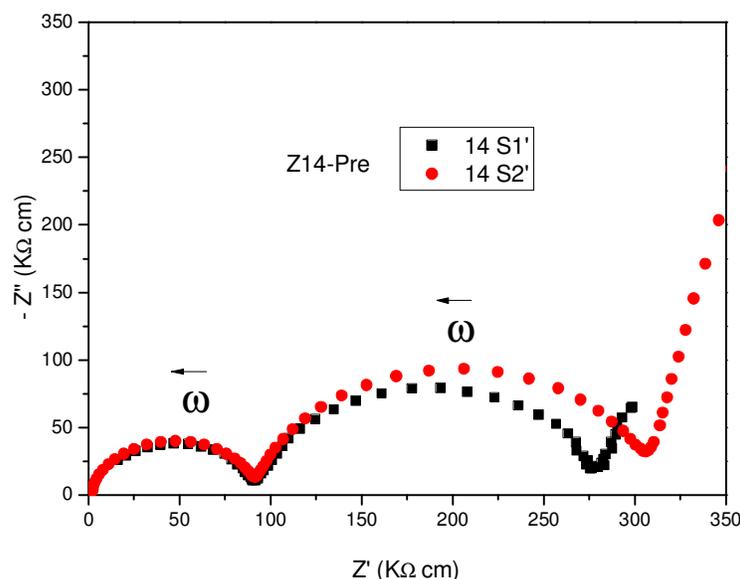
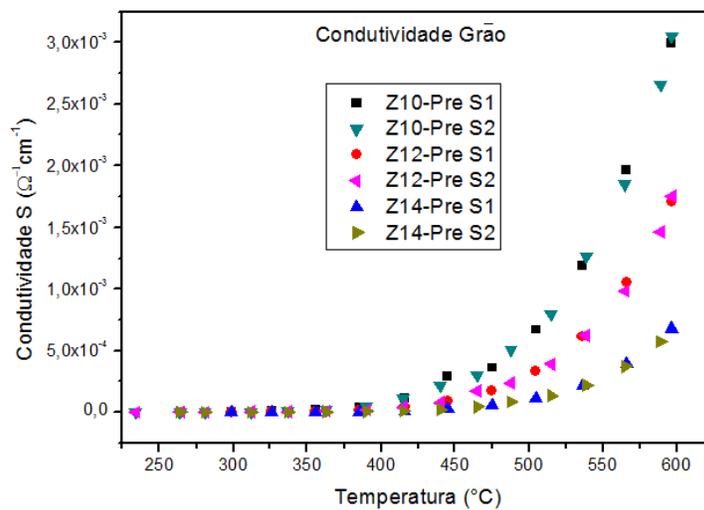


Figura 5.43 Diagrama típico de impedância da amostra Z14- Pre tomados na temperatura de 415 °C.

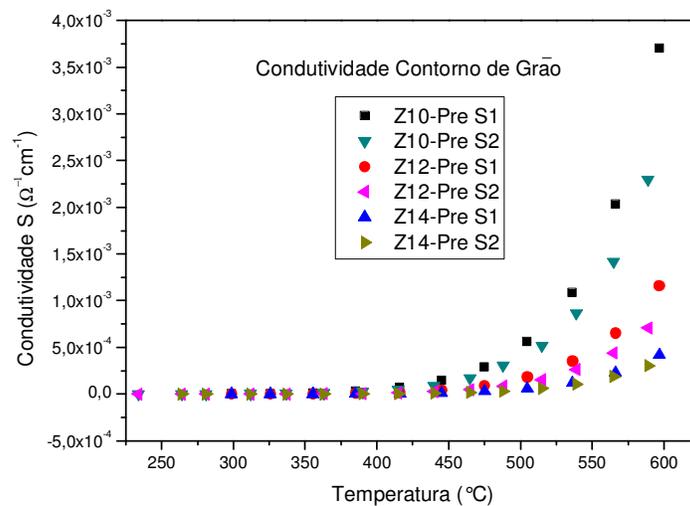
Das figuras anteriores observa-se que as resistividades atribuídas aos fenômenos resistivo/capacitivos do interior dos grãos (altas frequências), mostram-se quase invariáveis na sua magnitude quando utilizado o cronograma de sinterização S2' e/ou S1' para todas as amostras. Este comportamento é justificado tendo em vista que na temperatura de sinterização de 1500 °C obteve-se a zircônia já totalmente estabilizada, independente do cronograma de sinterização usada. Desta forma o uso do cronograma de sinterização S1' não modifica a estrutura cristalina das amostras em estudo. Este fato foi confirmado por DRX dos corpos de prova sinterizados (item 4.2.4.1) que mostrou 100% da fase cúbica da zircônia para corpos de prova sinterizados a 1500 °C por duas horas. Pode-se inferir desta observação que a temperatura de 1500 °C promoveu a completa estabilização destas amostras e que o cronograma de sinterização S1' somente modifica o tamanho dos grãos.

Uma análise da resistividade atribuída aos contornos de grão, nas figura 5.42 e 5.43, destacam uma redução no seu valor para todas as amostras. Z10-Pre diminuiu em 5.24 KΩcm, Z12-Pre diminuiu em 24.4 KΩcm e finalmente Z14-Pre diminuiu em 26.5 KΩcm. Estes valores confirmam a hipótese que pode-se mudar o comportamento elétrico das cerâmicas pela alteração na sua microestrutura. Valores de condutividade foram ilustrados graficamente em função da temperatura de ensaio, figura 5.44 e 5.45, destacando a maior

condutividade da amostra dopada com 10% mol de aditivo. Também é evidenciado que, para uma mesma amostra, esta grandeza é favorecida devido ao cronograma de sinterização utilizada (S1'). Observa-se da figura que o ganho em condutividade nestas amostras não foi tão marcante como nas amostras obtidas pelo método Pechini. Este comportamento poderia ser relacionado à baixa densidade aparente encontrada nos corpos de prova, o que se traduz em uma elevada porosidade. A porosidade em materiais condutores de íons oxigênio modifica as propriedades elétricas das cerâmicas, ao ser considerada como uma fase que bloqueia o movimento dos portadores de carga, (Dias, 2008).



(a)



(b)

Figura 5.44 Dependência da condutividade com a temperatura para (a) o grão, (b) contorno de grão para as cerâmicas em estudo.

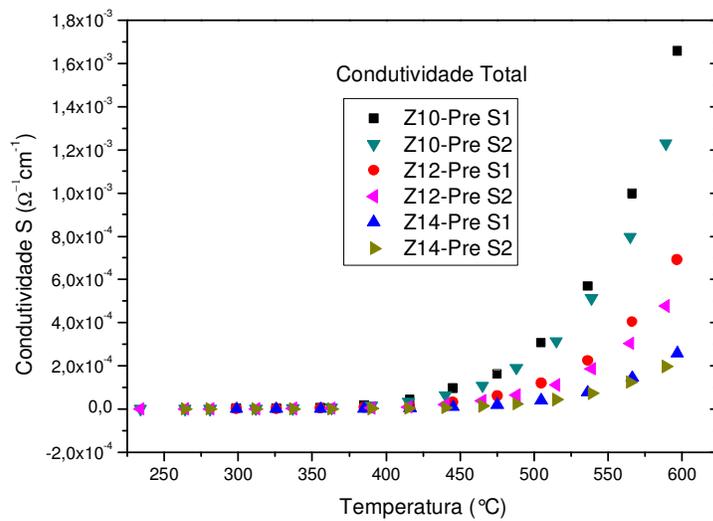


Figura 5.45 Dependência da condutividade total com a temperatura para as cerâmicas em estudo.

Podemos observar das figuras 5.44 e 5.45 que a condutividade para as diferentes cerâmicas aumenta quando utilizado o cronograma de sinterização S1'. Este comportamento pode ser atribuído principalmente ao aumento no tamanho de grão. Fisicamente para todas as amostras houve aumento no tamanho de grão, diminuindo assim a densidade de contornos de grão o que facilita a migração dos portadores de carga. Da mesma forma que para corpos de prova obtidos pelo método Pechini, a composição que apresentou a melhor condutividade total para a precipitação heterogênea foi a dopada com 10% mol de *óxido de ítrio*, estabilizada completamente na fase cúbica. A melhor condução da zircônia dá-se com o mínimo teor de dopante que consegue estabilizar a fase cúbica como discutido anteriormente. Para melhor interpretação, valores de condutividade na temperatura de 600 °C foram indexados na tabela 5.11.

O fator de bloqueio  $\beta$  também foi calculado para estas cerâmicas e o seu valor indexado na tabela 5.12. Lembre-se que  $\beta$  indica a proporção de corrente bloqueada nos contornos de grão e que um aumento nesta grandeza traz uma diminuição no valor da condutividade.

Tabela 5.11 Condutividade ( $10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) para as cerâmicas em estudo, obtidas neste trabalho na temperatura de 600 °C.

Amostra	Grão	Contorno de Grão	Total
Z10-Pre-S1'	2,99	3,70	1,65
Z10-Pre-S2'	3,05	2,63	$1,40 \times 10^{-1}$
Z12-Pre-S1'	1,70	1,16	$6,90 \times 10^{-1}$
Z12-Pre-S2'	1,75	$7,85 \times 10^{-1}$	$5,39 \times 10^{-1}$
Z14-Pre-S1'	$6,78 \times 10^{-1}$	$4,20 \times 10^{-1}$	$2,59 \times 10^{-1}$
Z14-Pre-S2'	$6,73 \times 10^{-1}$	$3,40 \times 10^{-1}$	$2,26 \times 10^{-1}$

Pode-se observar na tabela que o fator de bloqueio deste sistema tem valores superiores aos 50% para a quase todas as cerâmicas em estudo o que justifica sua baixa condutividade, pois mais do que o 50% da corrente iônica esta sendo bloqueada nos contornos de grão. Da tabela observa-se também que para amostras da mesma composição, este fator é levemente diminuído quando usada a temperatura de sinterização S1'.

Tabela 5.12 Fator de Bloqueio  $\beta$  para o sistema em estudo obtido pelo método de precipitação heterogênea.

Amostra	Condutividade ( $10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 590 °C	Fator de bloqueio $\beta$ (%)	Tamanho de Grão ( $\mu\text{m}$ )
Z10-Pre-S1'	1,65	44,70	$4,53 \pm 0,15$
Z10-Pre-S2'	$1,40 \times 10^{-1}$	53,66	$4,05 \pm 0,47$
Z12-Pre-S1'	$6,90 \times 10^{-1}$	59,54	$5,94 \pm 0,18$
Z12-Pre-S2'	$5,39 \times 10^{-1}$	67,40	$4,92 \pm 0,28$
Z14-Pre-S1'	$2,59 \times 10^{-1}$	61,73	$4,84 \pm 0,26$
Z14-Pre-S2'	$2,26 \times 10^{-1}$	65,43	$4,28 \pm 0,14$

Gráficos de Arrhenius (Log  $\sigma T$  Vs.  $1000/T$ ) foram traçados para todas as amostras em estudo e ilustrados nas figuras 5.46 e 5.47. Foi observado para cada amostra, uma única inclinação na reta ajustada indicando que prevalece o mesmo mecanismo de condução no

intervalo de temperatura estudado. Esta afirmação torna-se válida ao estimar-se o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para cada ajuste, tabela 5.13, encontrando um valor próximo da unidade em todos os casos. Considerando-se a linearidade dos ajustes, foram extraídas as energias de ativação do processo de condução, para o grão, contorno de grão e total para amostras sinterizadas com os cronogramas S1' e S2' e apresentadas na tabela 5.13, estando em concordância com os valores encontrados na literatura para condutores de oxigênio à base em óxido de zircônio de diferentes sistemas, que estão na faixa de 1 a 1.2 eV (Muccillo, 2008), (Abélard & Baumard, 1995).

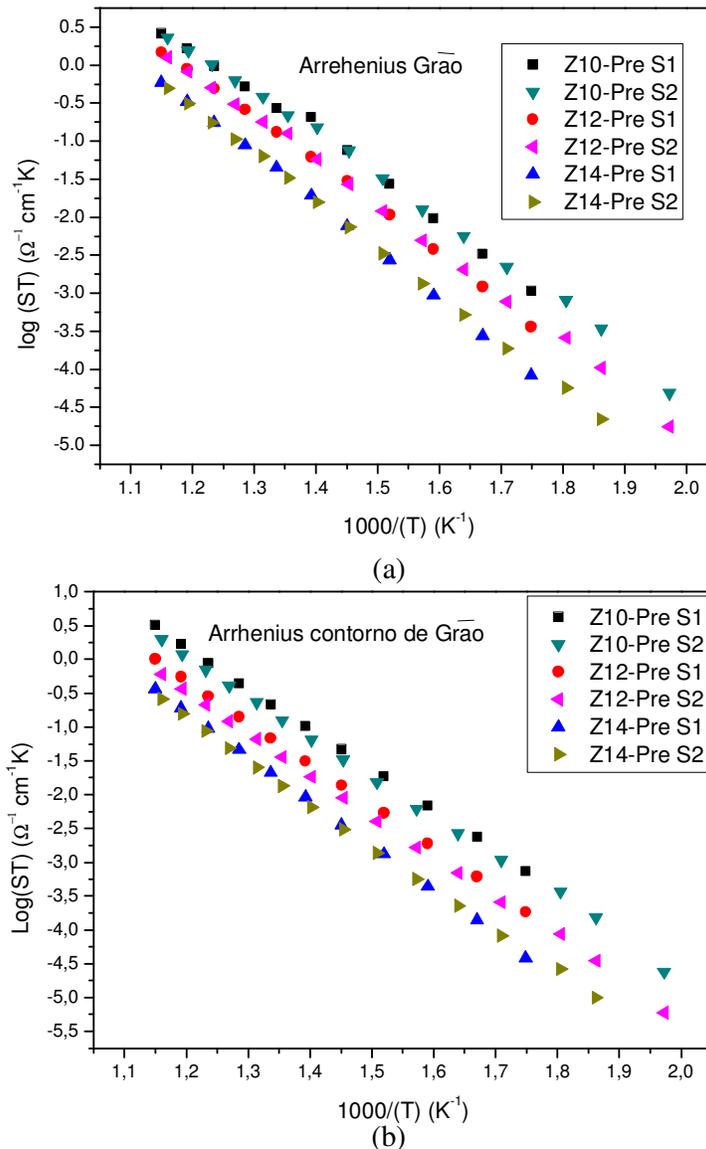


Figura 5.46 Gráficos de Arrhenius da condutividade (a) no interior dos grãos e (b) nos contorno de grão para as amostras em estudo, obtidas pelo método de precipitação heterogênea.

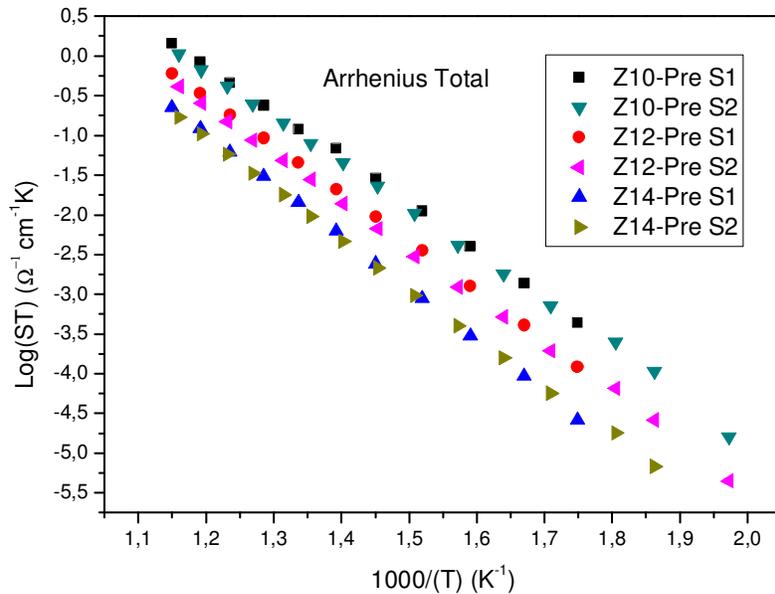


Figura 5.47 Gráficos de Arrhenius da condutividade para as amostras em estudo obtidas pelo método de precipitação heterogênea (a) referente aos contornos de grão e (b) referente à condutividade total.

Identifica-se na tabela 5.13 que a energia de ativação aumenta com aumento na concentração de dopante, provocando diminuição da mobilidade iônica, que é refletido na diminuição da condutividade. Estes resultados indicam a formação de um tipo defeito denominado par associado, complexo impureza/vazio, ou ainda, dipolo, que ao interagir entre si, devido às forças Coulombianas, obstruem a mobilidade dos portadores de carga, originando um decréscimo na condutividade iônica que se reflete em um aumento na energia de ativação. Também se pode destacar que as energias de ativação para o grão e contorno de grão estão com valores muito próximos entre si, identificando-os como contornos de grão com bom contato intergranular (Muccillo, 1993).

Tabela 5.13 Energias de ativação para o processo de condução iônica.

Amostra	Ea Grão (eV)	$R^2$	Ea Contorno de Grão (eV)	$R^2$	Ea Total (eV)	$R^2$
Z10-Pch-S1'	1,20	0,994	1,13	0,999	1,10	0,999
Z12-Pch-S1'	1,19	0,999	1,17	0,999	1,15	0,999
Z14-Pch-S1'	1,26	0,999	1,25	0,999	1,23	0,999

Tabela 5.14 Energias de ativação para o processo de condução iônica, (continuação)

Amostra	Ea Grão (eV)	$R^2$	Ea Contorno de Grão (eV)	$R^2$	Ea Total (eV)	$R^2$
Z10-Pch-S2'	1,17	0,997	1,17	0,999	1,15	0,999
Z12-Pch-S2'	1,15	0,999	1,14	0,999	1,16	0,999
Z14-Pch-S2'	1,18	0,999	1,18	0,999	1,18	0,999

### 5.3 COMPARAÇÃO DOS MELHORES RESULTADOS OBTIDOS COM A LITERATURA

Considerando que o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o carbonato de terras raras como aditivo de estabilização da zircônia para possível uso em sensores de oxigênio, comparou-se o comportamento elétrico das duas melhores amostras, uma por cada método de síntese, com valores de condutividade reportados na literatura para sistemas baseados em zircônia, os quais utilizam aditivos de estabilização de elevada pureza; estes valores de condutividade encontram-se apresentados na tabela 5.14, onde se pode observar que os resultados obtidos neste trabalho se encontram na mesma ordem de grandeza nas temperaturas de 400 e 600 °C.

Tabela 5.15 Comparação da condutividade total das cerâmicas obtidas neste trabalho com amostras reportadas na literatura, obtidos na temperatura de 400, 600 e 800°C.

Amostra	Densidade aparente (%)	Condutividade Total (400 °C) ( $10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Condutividade Total (600 °C) ( $10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Condutividade Total (800 °C) ( $10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Referência
Z10-Pch-S1	92,84	7,00	2,85	4,89*	Este trabalho
Z10-Pre-S1	88,85	4,1	1,65	2,75*	Este trabalho
8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	92	-	0,59	-	(Zhang et al., 2007)
8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$	94	-	-	3,0	(G. Li & Ren, 2011)

Tabela 5.16 Comparação da condutividade total das cerâmicas obtidas neste trabalho com amostras reportadas na literatura, obtidos na temperatura de 400, 600 e 800°C, (continuação).

8 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	-	-	6,7	(Yao et al., 2011)
8 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	7,30			(Pimenov et al., 1998)
7,75 mol% Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94	-	-	5,88	(Badwal, 1983)
12 mol % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,90	2,6	-	-	(Badwal & Swain, 1985)

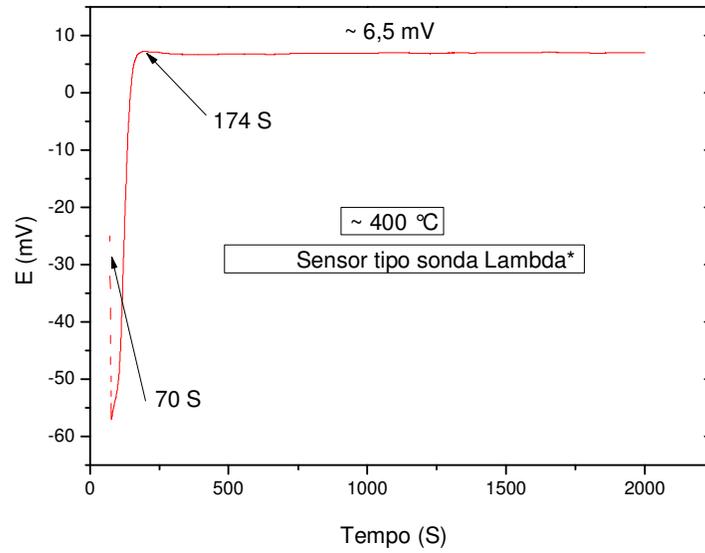
Considerando linearidade numa faixa de temperatura maior nos gráficos de Arrhenius, até 800 °C temperatura de operação dos sensores de oxigênio, extrapolou-se esta gráfica para obter o valor de condutividade nesta temperatura. Estes valores extrapolados constam na tabela 5.14 sendo diferenciados por uma estrela (\*), apresentando comportamento elétrico da ordem dos  $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , a qual encontra-se na ordem dos condutores de íons de oxigênio para aplicação como eletrólito sólido.

#### 5.4 ESTABILIZAÇÃO DA FORÇA ELETROMOTRIZ AO AR E TEMPO DE RESPOSTA

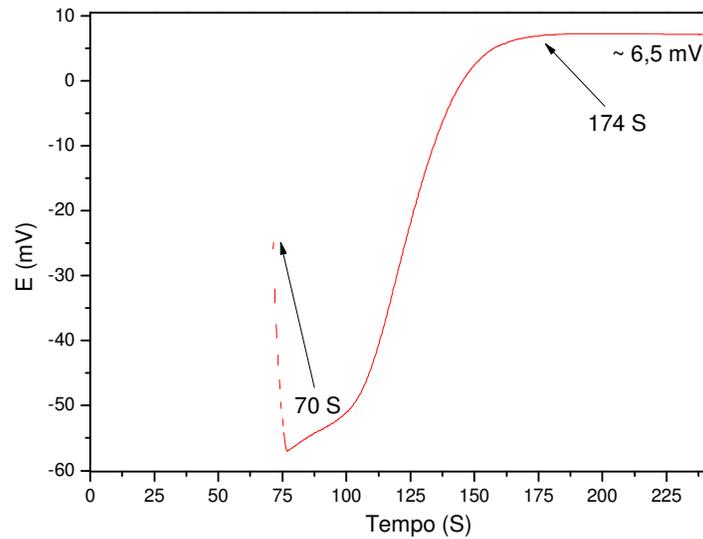
A força eletromotriz fornecida pelo sensor testado ao ar manteve-se constante no tempo de ensaio e próxima de zero, pois tanto o eletrodo interno quanto o externo foram mantidos à mesma pressão parcial de oxigênio, figura 5.48. Observa-se neste teste que o sensor gera um sinal fraco aos 70 segundos, figura 5.48 (b), e que esta voltagem estabiliza num valor, em modulo, de 6,5 mV com um tempo aproximado de 174 segundos.

Este valor de 6,5 mV será tomado então, para este trabalho, como sendo o valor de referência, indicando que não há diferença parcial de oxigênio nos eletrodos de medição. Definido este valor referência, procedeu-se a avaliação do tempo de resposta do sistema, e o seu comportamento pode ser observado na figura 5.49. Nesta figura ocorre uma clara resposta do protótipo em função da força eletromotriz, com magnitudes próximas aos 5,3

mV, resultantes dos quatro pulsos de vácuo inseridos, como indicado no procedimento experimental item 4.5.1.



(a)



(b)

Figura 5.48 Estabilização da tensão  $E$  fornecida pelo sensor sendo testada ao ar, (b) ampliação de zona de interesse.

Esta variação da força eletromotriz poderia ser interpretada como uma diminuição da pressão parcial oxigênio num dos eletrodos do sensor, fato que favorece os mecanismos de difusão através do eletrólito, o que em conseqüência é refletido em uma variação da força eletromotriz, conforme estipulado pela lei de Nernst (equação 3.8).

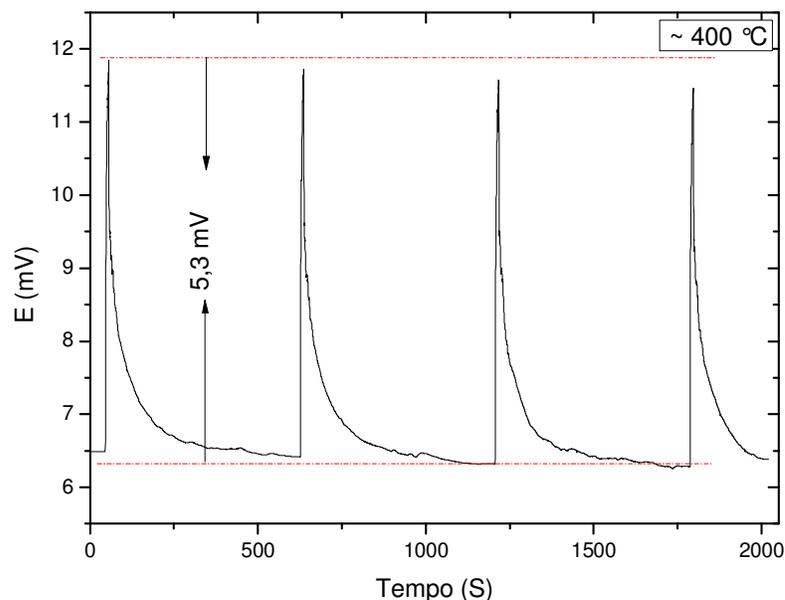


Figura 5.49 Força eletromotriz fornecida pelo sensor quando avaliada a repetitividade do comportamento nos diferentes pulsos.

Analisando separadamente um pulso, figura 5.50 podemos ver que o tempo de resposta, para as condições preestabelecidas, foi de aproximadamente 6 segundos, e o tempo de recuperação de aproximadamente 240 segundos, figura 5.51. O tempo de estabilização encontrado neste trabalho foi muito longo, mas cabe ressaltar que este tempo poderia ser diminuído através do aumento da temperatura de trabalho do protótipo, conforme reportado em trabalhos anteriores (Lund et al., 2011).

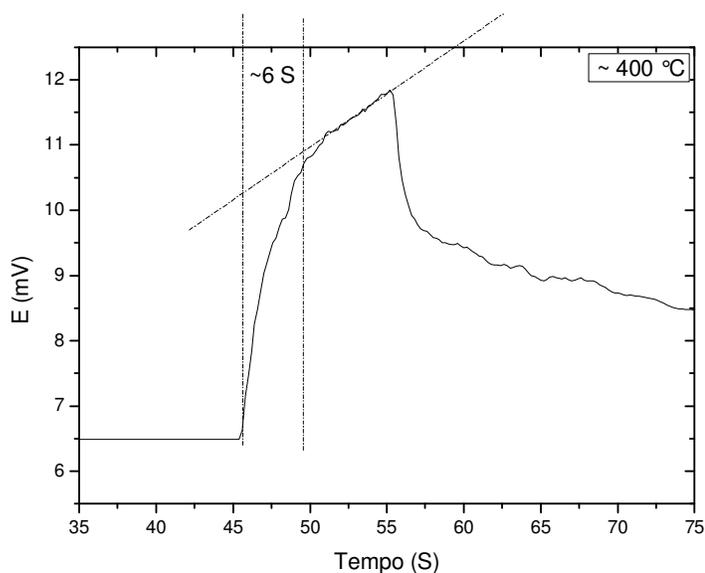


Figura 5.50 Força eletromotriz fornecida pelo sensor quando avaliado o tempo de resposta para um estímulo.

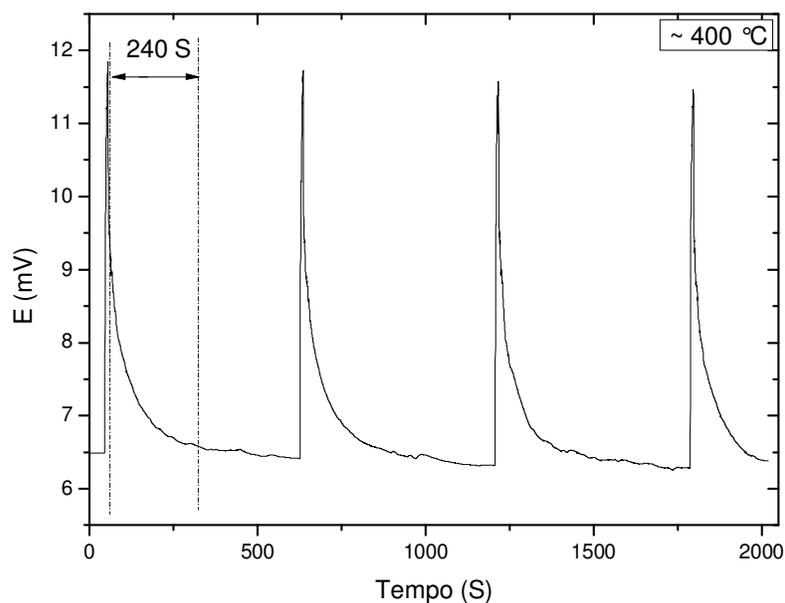


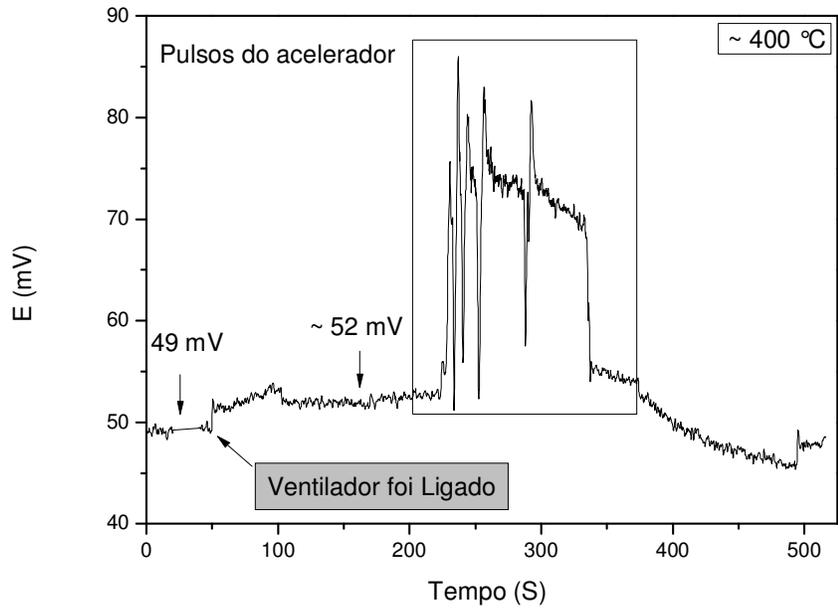
Figura 5.51 Força eletromotriz fornecida pelo sensor quando avaliado o tempo de recuperação.

## 5.5 TESTE DO SENSOR COM GÁS AUTOMOTIVO

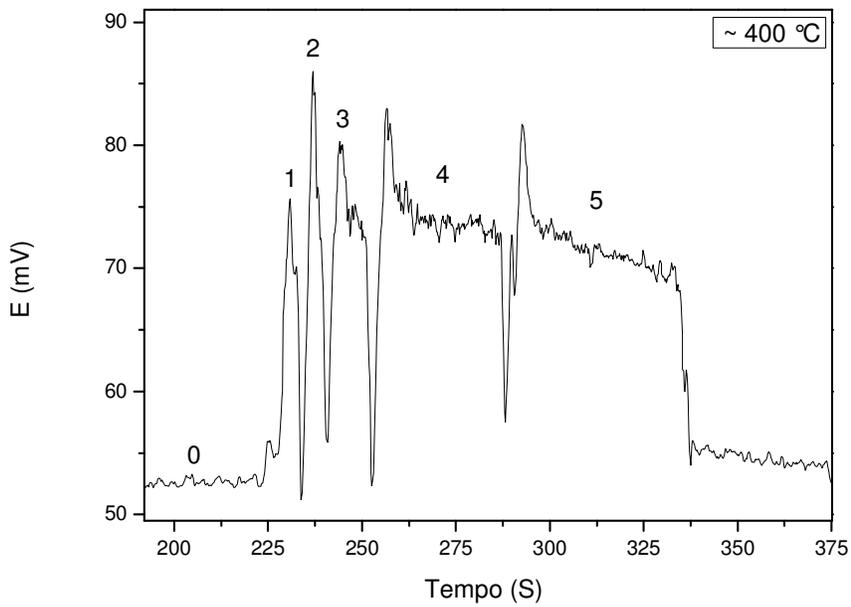
A força eletromotriz do sensor em presença do gás automotivo estabilizou numa voltagem maior do que no ar, no caso 49 mV, como pode ser observado na figura 5.52 indicando que a pressão parcial de oxigênio neste gás é menor quando comparada com o ambiente. Este valor de tensão foi relativamente constante, com oscilações pouco acentuadas. Esta estabilidade da tensão está relacionada ao fato do catalisador reter o oxigênio quando a queima de combustível for pobre, ou liberar o oxigênio quando queima do combustível for rica. Pode-se notar que o sensor foi sensível à ligação do ventilador de refrigeração do motor, o que foi evidenciado por uma pequena variação de voltagem, mostrando a capacidade do sensor em captar pequenas variações no entorno.

Logo após a estabilização da tensão entregue pelo sensor, procedeu-se a excitação do sistema com os cinco pulsos no acelerador, como descrito no item 4.5.2. Pode-se observar na figura 5.52 que as alterações foram acentuadas com este procedimento e estas podem ser diferenciadas se analisamos em detalhe a zona de interesse, figura 5.53. Embora os pulsos ao acionar o acelerador tenham sido em intervalos de tempo curtos, menores a 4

segundos, o sensor teve a capacidade de reagir a estas alterações ambientais. Estes resultados confirmam a sensibilidade, viabilidade e potencialidade do sistema zircônia-terras raras para uso em sensores de oxigênio em gases automotivos.



(a)



(b)

Figura 5.52 (a) Resposta elétrica do sensor na presença de gás automotivo e (b) ampliação da zona de interesse.

## 6. CONCLUSÕES E DISCUSSÃO

O presente trabalho propõe duas metodologias optativas de síntese de pós cerâmicos. O método regularmente usado neste tipo de síntese de pós é a co-precipitação de hidróxidos. Neste trabalho são avaliados o método dos precursores poliméricos (Pechini) e o método da precipitação heterogênea, visando a preparação de sistemas baseados em zircônia/óxidos mistos de terras raras. Como vantagens destas alternativas podem-se destacar: utilização de matéria prima de baixo custo, simplicidade de produção, homogeneidade química e reprodutibilidade do processo. Adicionalmente, destaca-se neste trabalho a incorporação de uma matéria prima com pouco beneficiamento, especificamente o carbonato de terras raras, na produção de dispositivos de alta tecnologia, concretamente na fabricação de eletrólitos sólidos para aplicações em sensores de oxigênio.

Podem-se ressaltar as seguintes conclusões derivadas do desenvolvimento deste trabalho de doutorado.

### 6.1 Método Pechini

Escolheu-se a temperatura de tratamento térmico para obtenção do óxido de interesse como sendo 600 °C, por duas horas, uma vez que as amostras tratadas à temperatura de 500 °C apresentaram grande conteúdo de material orgânico (evidentes por análise visual e por FTIR) e amostras tratadas a 700 °C apresentaram similaridade na intensidade das bandas associadas a grupos funcionais contendo carbono. O tratamento térmico a 600 °C promoveu boa cristalinidade e redução considerável de impurezas tais como C-O, NH<sub>3</sub> e água.

A identificação e quantificação de fases cristalinas no pó tratado termicamente a 600 °C, por duas horas, foi dificultada pela proximidade de picos de difração que as fases tetragonal e cúbica apresentam, enquanto que um tratamento térmico a 1100 °C, por duas horas, facilitou sua identificação e quantificação. Com essa identificação das fases, três composições tornaram-se atrativas pela alta percentagem da fase cúbica, quais sejam a Z10-Pch, Z12-Pch, e Z14-Pch, contendo 10, 12 e 14 % mol de aditivo respectivamente.

Nas condições de moagem impostas, uma hora em moinho de atrito, observou-se qualitativamente a diminuição de alguns aglomerados presentes no pó cerâmico. Esta condição de moagem favoreceu a acomodação das partículas na compactação e propiciou uma alta densidade (superior aos 92 % da teórica) nos CPS após sinterização. Esta moagem tornou-se fundamental, pois a densidade foi menor que 88 % nos corpos de prova que não foram previamente moídos. Esta densidade é considerada inapropriada para eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio.

O tamanho de grão dos corpos de prova, sinterizados a 1400 °C por duas horas foi dependente do cronograma utilizado: amostras sinterizadas com o cronograma S2 têm tamanhos médios de grão de 2,96, 3,03 e 3,23 μm para as cerâmicas Z10-Pch, Z12-Pch e Z14-Pch respectivamente. O tamanho de grão aumentou para 6,52, 7,97, 8,37 μm quando usado o cronograma de sinterização S1, respectivamente. Estes resultados indicam, conforme relatado na literatura (German, 1996), que os mecanismos de sinterização, difusão pelo contorno de grão e difusão pelo volume operaram de forma efetiva nestas amostras evidenciando que o processo de sinterização chegou à sua etapa final com microestrutura e porosidade reduzida acompanhada de crescimento do grão.

Dos espectros de impedância para amostras contendo a mesma composição e sinterizadas com os cronogramas de sinterização, S1 e S2, era esperado um valor constante da condutividade ao interior dos grãos, uma vez que esta característica é intrínseca de cada material. Porém, foi possível detectar um aumento na condutividade de 36 e 4 % para amostras com 10 e 12 % mol de dopagem quando usado o cronograma de sinterização S1, enquanto que para a amostra com 14 % mol de dopagem esta grandeza manteve-se constante. Os aumentos de condutividade foram atribuídos à completa estabilização da zircônia, pois é esta fase que apresenta a maior condutividade dentre os polimorfos.

A condutividade atribuída ao contorno de grão foi dependente do tamanho de grão, para amostras com a mesma composição e sinterizadas com os cronogramas de sinterização S1 e S2. Uma possível explicação para este fenômeno está relacionada ao fato de que amostras com tamanhos de grão maiores apresentam menor quantidade de contornos de grão por unidade de volume. Conseqüentemente a resistividade atribuída a estes contornos de grão em menor quantidade vai ser reduzida, ocasionando um incremento da condutividade total das cerâmicas.

Embora todas as cerâmicas sinterizadas com o cronograma S1 apresentem a estrutura cúbica da zircônia, a que apresentou melhor comportamento elétrico foi a P10-Pch, contendo 10 % mol de dopagem. Este resultado ratifica a afirmação em trabalhos sobre o tema (Muccillo, 2008), (Peters, 2008) que o excesso de dopagem em sistemas baseados em zircônia gera vazios de oxigênio que não participariam de forma efetiva no processo de condução. Estes vazios não participativos dariam origem a defeitos mais complexos, como *clusters* de vacâncias ou pares ordenados impureza/vazio da forma  $[Y''_{Zr} - V_{O}^{\bullet\bullet}]^x$ ,  $[Y'_{Zr} - V_{O}^{\bullet\bullet}]^*$  ou  $[Y'_{Zr} - V_{O}^{\bullet\bullet} - Y'_{Zr}]^x$ , os quais dificultam a mobilidade dos portadores de carga. Este efeito também é corroborado pelo aumento na energia de ativação, pois seria preciso mais energia para iniciar o processo de condução.

Finalmente, a condutividade da melhor amostra, Z10-Pch, foi de  $2.85 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  medida a 600 °C. Para avaliar a possível condutividade que apresentaria o material deste trabalho em temperaturas próximas a 800 °C, extrapolou-se a curva de Arrhenius até esta região. Encontrou-se neste caso um valor de  $4,89 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , cuja ordem de magnitude é similar à reportada na literatura para materiais condutores comerciais de íons oxigênio.

## 6.2 Método precipitação heterogênea

As curvas de titulação tomadas durante a precipitação do dopante revelaram dois postos de equivalência durante a adição controlada do hidróxido de amônio. Estes pontos indicaram que o pH ótimo de trabalho da solução encontra-se acima de 8. Concluiu-se que após este valor de pH não são observáveis reações entre a solução e o precipitante.

Fazendo-se uso da precipitação heterogênea, foram obtidas partículas com estruturas tipo *core-shell*, as quais promovem uma mistura homogênea dos óxidos de terras raras com a zircônia. Este resultado é de interesse, pois esta matéria prima poderia ser utilizada para a obtenção da zircônia totalmente estabilizada para uso em sensores de oxigênio.

A moagem realizada, utilizando o moinho de atrito, favoreceu a quebra de alguns aglomerados, mas a microscopia eletrônica de varredura revelou agregados fortes de difícil desaglomeração, pois estes apresentaram indícios sinterização entre as partículas (formação de pescoços). Este resultado influenciou de forma negativa a compactação de

corpos de prova e sua posterior sinterização, ocasionando corpos de prova com densidades menores que 88% da densidade teórica do material.

O processo de sinterização promoveu a completa estabilização da zircônia. Esta avaliação foi possível analisando os resultados da difratometria de raios X, refinamento Rietveld e os espectros de impedância. Também pode-se ressaltar que o tamanho de grão apresentou um incremento no seu tamanho médio quando utilizado o cronograma de sinterização S1, mas não foi tão evidente, como para amostras obtidas por Pechini, devido à má acomodação das partículas durante a compactação causada pelos aglomerados fortes que não foram quebrados na moagem.

Todas as cerâmicas sinterizadas à temperatura de 1500 °C durante duas horas, usando o cronograma S1' e S2', apresentaram a estrutura cúbica da zircônia. A amostra que apresentou o melhor comportamento elétrico foi aquela que conseguiu estabilizar esta fase com o mínimo teor de dopante, no caso 10 % mol de aditivo, e sinterizada com o cronograma S1'. O valor de condutividade na temperatura de 600 °C foi de  $1.65 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Este resultado é menor quando comparado com a amostra da mesma composição e obtida pelo método Pechini ( $2.85 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  em 600 °C). Esta diferença pode ser justificada considerando a porosidade elevada que tem esta amostra que atua como bloqueadora dos portadores de carga.

A comprovação de que os materiais desenvolvidos nesta tese são potencialmente úteis para a fabricação de dispositivos sensores de oxigênio foi realizada com a preparação e teste de um protótipo com a amostra Z10-Pch. O dispositivo durante o teste exibiu uma resposta adequada frente aos estímulos impostos. Destacam-se a reprodutibilidade, tempo de resposta (6 s) e o tempo de relaxação (240 s) que este dispositivo apresentou em reação aos pulsos controlados de vácuo/presença de gás.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados discutidos neste trabalho permitem sugerir os seguintes assuntos para serem tratados em trabalhos futuros:

- 1) Com a matéria prima contendo 10% mol de dopado, obtida por ambos os métodos de síntese, sugere-se a utilização de outras técnicas de moagem e compactação, como por exemplo, moagem de alta energia e prensagem isostática a quente para melhorar a densidade dos corpos de prova. Com esta melhora infere-se maior condutividade iônica, pois a porosidade bloqueia os portadores de carga.
- 2) Estudar o envelhecimento em cerâmicas contendo 10 e 12% mol de dopado, com o intuito de estudar a degradação das propriedades elétricas com o tempo de uso.
- 3) Com a amostra que apresente melhor condutividade após envelhecimento, confeccionar um sensor tipo sonda lambda e testar o seu funcionamento em condições controladas de ausência/presença de gás.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abélard, P., & Baumard, J. . (1995). The Electrical Conductivity Of Cubic Stabilized Zirconia The Results of an IUPAC Collaborative Study. *Pure and Applied Chemistry*, 67(11), 1891–1904.
- Abram, E. J., Sinclair, D. C., & West, a. R. (2003). A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate. *Journal of Electroceramics*, 10(3), 165–177. doi:10.1023/B:JECR.0000011215.56084.87
- Arachi, Y., Sakai, H., Yamamoto, O., Takeda, Y., & Imanishai, N. (1999). Electrical conductivity of the  $ZrO_2 - Ln_2O_3$  ( Ln = lanthanides ) system. *Solid State Ionics*, 121(1-4), 133–139. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273898005402>
- Badwal, S P S, & Swain, M. V. (1985).  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  : electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains. *Journal of Materials Science Letters*, 4, 487–489.
- Badwal, S. P. S. (1983). Electrical conductivity of  $Sc_2O_3$ -ZrO compositions by 4-probe d . c . and 2-probe complex impedance techniques. *Journal of Materials Science*, 18, 3117–3127.
- Badwal, Sukhvinder P S, Ciacchi, F. T., & Giampietro, K. M. (2005). Analysis of the conductivity of commercial easy sintering grade 3 mol% YO-ZrO materials. *Solid State Ionics*, 176(1-2), 169–178. doi:10.1016/j.ssi.2004.06.012
- Barros, J. V. (2003). Produção e Estudo Da Microestrutura E Propriedades Mecânicas Da Cerâmica  $Ba_2HoZrO_{5,5}$  A Base De Zircônia Para Fabricação De Cadinhos De Alta Temperatura. *Dissertação de Mestrado .Programa de posgraduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Pernambuco.*, 83p.
- Braga, G. T. (2007). Uma Contribuição ao Controle de Motores de Combustão Interna de Ignição por Centelha na Condição de Marcha Lenta. *Dissertação de Mestrado .Programa de posgraduação em Engenharia Elétrica. Universidade Federal de Minas Gerais*, 144p.
- Butz, B., Kruse, P., Stormer, H., Gerthsen, D., Muller, a, Weber, a, & Iverstiffee, E. (2006). Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic  $Y_2O_3$ -doped  $ZrO_2$ . *Solid State Ionics*, 177(37-38), 3275–3284. doi:10.1016/j.ssi.2006.09.003
- Cajas Daza, P. C. (2012). Determinação da Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos à Base de  $ZrO_2$ :3%mol  $Y_2O_3$  Co-dopada com um Concentrado de Terras Raras. *Dissertação de Mestrado. Programa de posgraduação em Ciências Mecânicas. Universidade de Brasília.*, 108p.

- Campanati, M., Fornasari, G., & Vaccari, a. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 77(4), 299–314. doi:10.1016/S0920-5861(02)00375-9
- Caproni, É. (2007). Eletrólitos sólidos cerâmicos à base de óxido de zircônio para a detecção de oxigênio. *Tese de Doutorado*. Programa de Pós-Graduação na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, 88p.
- Carreño, L. ., Leite, E. R., Santos, L. ., Lisboa-Filho, P. N., & Longo, E. (2002). Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni em matriz mesoporosa de SiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, 25(6), 935–942.
- Chandradass, J., Jun, B., & Bae, D. (2008). Effect of different fuels on the alumina–zirconia nanopowder synthesized by sol–gel autocombustion method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(26), 3085–3087. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.02.018
- ChaoYang, X., XuChen, L., Yan, Y., TiZhuang, W., ZhiMin, Z., & SuPing, Y. (2011). Preparation of nano-structured Pt–YSZ composite and its application in oxygen potentiometric sensor. *Applied Surface Science*, 257(18), 7952–7958. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.005
- Cicillini, S. A. (2006). Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante. *Tese de Doutorado. Programa de pós-Graduação em Química. Facultad de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.*, 140p.
- De Castro, A. C. (2007). Determinação Quantitativa De Fases Em ZrO<sub>2</sub>-MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Utilizando O Método Rietveld. *Dissertação de Mestrado. Área: Tecnologia Nuclear - Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, 94p.
- Dedavid, B. A., Gomes, C. I., & Machado, G. (2007). Microscopia Eletrônica de Varredura. Aplicações e preparação de amostras. *Porto Alegre: EDIPUCRS*, 60p.
- De Florio, D. Z. (2003). Análise De Eletrólitos De ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E De Eletrodos De La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub>-D Por Espectroscopia De Impedância. *Tese de Doutorado .Área: Tecnologia Nuclear -Materiais Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.*, 108p.
- De Freitas, D. (2000). Desenvolvimento De Uma Cerâmica À Base De Zircônia Dopada Com Concentrado De Óxidos De Ítrio E De Terras Raras Para Aplicação Em Sensores De Oxigênio. *Tese de Doutorado .Programa de pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia de Materiais. Lorena-SP*, 119p.
- Denry, I., & Kelly, J. R. (2008). State of the art of zirconia for dental applications. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, 24(3), 299–307. doi:10.1016/j.dental.2007.05.007
- Dias, F. (2008). Uso Do Software Image J Para Análise Análise Quantitativa De Imagens De Microestruturas De Materiais. *Dissertação de Mestrado .Programa de*

*posgraduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 148p.*

- Fancio, E. (1999). Aplicação do método de refinamento Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X. *Dissertação de Mestrado. Área: Tecnologia Nuclear -Aplicações. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 172p.*
- Ferreira, L. F. (2006). Efeito Das Inclusões Nanométricas De Zircônia Na Obtenção De Nanocompósitos De Alumina-Zircônia. *Dissertação de Mestrado. Programa de posgraduação em Stricto Sensu em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade de São Francisco., 80p.*
- Floreoto, N. T., & Carlos, A. (n.d.). Obtenção de nanopartículas de hexaferrita de bário pelo método pechini. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz de Iguaçu, PR., 5p.*
- Fonseca, F. C. (2001). Relação Microestrutura Propriedades Elétricas De Compósitos Cerâmicos À Base De Zircônia. *Tese de Doutorado. Área: Tecnologia Nuclear - Materiais Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares., 174p.*
- Fonseca, F. C., Muccillo, E. N. S., & Muccillo, R. (2002). Analysis of the formation of  $ZrO_2:Y_2O_3$  solid solution by the electrochemical impedance spectroscopy technique. *Solid State Ionics, 149, 309–318.*
- Fonseca, F. C., Muccillo, R., de Florio, D. Z., Ladeira, L. O., & Ferlauto, a. S. (2007). Mixed ionic-electronic conductivity in yttria-stabilized zirconia/carbon nanotube composites. *Applied Physics Letters, 91(24), 243107. doi:10.1063/1.2821373*
- Fu, Y.-P., Chen, S.-H., & Huang, J.-J. (2010). Preparation and characterization of  $Ce_{0.8}M_{0.2}O_{2-\delta}$  (M=Y, Gd, Sm, Nd, La) solid electrolyte materials for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy, 35(2), 745–752. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.10.093*
- Galmarini, S. (2011). Ceramics : Sintering and Microstructure. *Work Practoces “Ceramics Process”: TP3 Sintering, 1–15p.*
- German, R. M. (1996). Sintering theory and practice. New York, NY: John Wiley & Sons, 1996. p. 227-312.
- Goodenough, J. B. (2003). Oxide -Ion Electrolytes. *Annual Review of Materials Research, 33(1), 91–128. doi:10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651*
- Gorgulho, H. de F. (1992). Estudo da atividade catalítica do óxido de zircônio na polimerização de estireno por espectroscopia de infravermelho. *Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, 107p.*
- Grzebielucka, E. C., Chinelatto, A. S. A., Tebcherani, S. M., & Chinelatto, A. L. (2010). Synthesis and sintering of  $Y_2O_3$ -doped  $ZrO_2$  powders using two Pechini-type gel

- routes. *Ceramics International*, 36(5), 1737–1742.  
doi:10.1016/j.ceramint.2010.02.042
- Guo, X., & Yuan, R. (1995). On the grain boundaries of ZrO<sub>2</sub>-based solid electrolyte, *80(95)*, 159–166.
- Heshmatpour, F., & Aghakhanpour, R. B. (2011). Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol–gel method with glucose and fructose as organic additives. *Powder Technology*, 205(1-3), 193–200.  
doi:10.1016/j.powtec.2010.09.011
- Heywood, J. B. (1998). *Internal Combustion Engine* (Vol. 21). New York: McGraw-Hill, Inc.
- Huijismans, J. (2001). Ceramics in solid oxide fuel cells. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(4), 317–323. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028600000346>
- Hwang, M. K. (2006). Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras. *Tese de Doutorado .Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.*, 115p.
- Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C., & West, A. R. (1990). Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials*, 2(3), 132–138.  
doi:10.1002/adma.19900020304
- Khollam, Y. B., Deshpande, a. S., Patil, a. J., Potdar, H. S., Deshpande, S. B., & Date, S. K. (2001). Synthesis of yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) powders by microwave-hydrothermal route. *Materials Chemistry and Physics*, 71(3), 235–241.  
doi:10.1016/S0254-0584(01)00287-5
- Kisi, E. H.; Howard, C. J. (1998), *Crystal Structure of Zirconia Phases and their Inter-Relation*. Key Engineering Materials Vols. 153-154 pp1-36
- Kosmac, T., Oblak, C., Jevnikar, P., Funduk, N., & Marion, L. (1999). The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, 15(6), 426–33. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10863444>
- Kuranaga, C., Ribeiro, F. S., & Filgueira, M. (2005). Estudo da sinterização da zircônia dopada com óxidos de terras raras a 5 GPa de pressão. *Cerâmica*, 51, 163–167.
- Lakki, A., Herzog, R., Weller, M., Schubert, H., & Reetz, C. (2000). Mechanical loss , creep , diffusion and ionic conductivity of ZrO<sub>2</sub> -8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystals, *20*, 285–296.
- Lazar, D. R. R. (2002). Avaliação Da Influência De Elementos De Terras Raras Pesadas Na Microestrutura E Nas Propriedades Mecânicas E Elétricas De Cerâmicas De

- Zircônia - Ítria. *Tese de Doutorado. Área: Tecnologia Nuclear -Materiais Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.*, 154p.
- Lazzari Garcia, R. H. (2007). Síntese E Processamento De Compósitos De Zircônia-Alumina Para Aplicação Como Eletrólito Em Células A Combustível De Óxido Sólido. *Dissertação de Mestrado. Área: Tecnologia Nuclear -Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, 148p.
- Li, G., & Ren, R. (2011). Preparation of YSZ-TZP solid electrolytes by gel-casting technology. *Journal of Environmental Sciences*, 23, S170–S172. doi:10.1016/S1001-0742(11)61105-4
- Li, J., Liao, H., & Hermansson, L. (1996). Sintering of partially-stabilized zirconia and partially-stabilized zirconia-hydroxyapatite composites by hot isostatic pressing and pressureless sintering. *Biomaterials*, 17(18), 1787–90. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8879517>
- Lopez, F. J. (2005). Desarrollo De Sensores Ópticos Para Gases Y Diseño De Instrumentación Portátil. *Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Departamento de Química Analítica.*, 365p.
- Lund, A., Jacobsen, T., Hansen, K. V., & Mogensen, M. (2011). Limitations of potentiometric oxygen sensors operating at low oxygen levels. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 1159–1167. doi:10.1016/j.snb.2011.09.041
- Meneses, R. A. M. (2010). Efeito da Adição de Óxidos de Terras Raras na Condutividade Iônica de Cerâmicas À Base De  $ZrO_2:3\% \text{ Mol } Y_2O_3$  Para Aplicações Em Sensores de Oxigênio. *Dissertação de Mestrado. Programa de posgraduação em Sistemas Mecatônicos. Universidade de Brasília.*, 110p..
- Mineiro, S. L. (2008). Processamento E Caracterização Física E Mecânica De Cerâmicas De Zircônia-Ítria Total E Parcialmente Nanoestruturadas. *Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e tecnologia de Materiais e Sensores. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.*, 198p.
- Mosquera, A., & RODRIGUEZ PAEZ, J. . (2008). Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de  $SnO_2$  utilizando el método pechini: estudio de la conformación de la resina, 286(20), 278–286.
- Muccillo, E. N. S. (1993). Espectroscopia De Impedância E Atrito Interno De Eletrólitos Sólidos De  $ZrO_2:MgO$ . *Tese de Doutorado. Área: Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.*, 175p.
- Muccillo, E. N. S. (2008). Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão ( Oxygen-ion conductors - a brief review ). *Cerâmica*, 54, 129–144.
- Muñoz, R. A., Rodrigues, A. C. M., Santos, C., & Silva, C. R. M. (2010). Effect of Rare Earth Addition on Electrical Properties of Zirconia Based Ceramics. *Materials Science Forum*, 660-661, 652–657. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.652

- Muñoz, R. A., Rodriguez, J. E., & Silva, C. R. M. (2012). Study of Polymorphs of Zirconia in the System  $ZrO_2$ :  $\eta$  wt%  $Re_2O_3$  Obtained by Polymeric Precursor Method. *Materials Science Forum*, 727-728, 1340–1344. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1340
- Muñoz, R. A., Rodriguez, J. E., & Silva, C. R. M. (2012). Synthesis of  $ZrO_2$ :  $\eta$  wt%  $Re_2O_3$  Powders by the Heterogeneous Coprecipitation Technique. *Materials Science Forum*, 727-728, 1375–1380. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1375
- Murray, E. P., Tsai, T., & Barnett, S. A. (1998). Oxygen transfer processes in ( La , Sr )  $MnO_3$  /  $Y_2O_3$  -stabilized  $ZrO_2$  cathodes : an impedance spectroscopy study. *Solid State Ionics*, 110, 235–243.
- Narváez-Semanate, J. L. (2009). Obtenção e Condutividade elétrica de Vitrocerâmica  $Li_{1+x} Al_x Ti_{2-x} (PO_4)_3$  Com Diferentes Microestruturas. *Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos.*, 111p.
- Narváez-semanate, J. L., Cabrera, J. J., Vargas-zapata, R. A., & Rodríguez-páez, J. E. (2007). Obtención De Nanopartículas De  $ZrO_2$  Dopado Con  $Y_2O_3$  Utilizando Rutas Químicas. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 27(2), 124–134.
- Ojeda Martinez, M. L. (1999). Efecto del  $Y^{3+}$  sobre la estructura y propiedades catalíticas de  $ZrO_2$  y  $TiO_2$ . *Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. Universidad Autónoma Metropolitana.*, 112p.
- Optics Laboratory Lo. Disponível em: <<http://lo.epfl.ch/plasmonicSHRIMP>>  
Acesso em: 18 de setembro de 2012. Às 20:12hs
- Paiva, A. C. L. A., Costa, A. C. F. M., Vieira, L. G. F., Lira, H. ., Leite, A. M. D., Kiminami, R. H. G. A., & Maia, D. F. (2006). Preparação de membranas ceramicas de Zircônia para Separação óleo/água. *17° CBECImat- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.*, 1424–1434.
- Pessoa, R. C., Cerqueira, M., Nasar, R. S., & Yoshida, I. V. P. (2008). Synthesis of stabilized zirconia without dopants ( Síntese de zircônia estabilizada sem dopantes ), *54*, 253–258.
- Peters, A., Korte, C., Hesse, D., Zakharov, N., & Janek, J. (2007). Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices — The multilayer system CSZ ( $ZrO_2+CaO$ )/ $Al_2O_3$ . *Solid State Ionics*, 178(1-2), 67–76. doi:10.1016/j.ssi.2006.12.004
- Peters, C. (2008). *Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)* (p. 174).
- Pierri, J. J., Maestrelli, S. C., Pallone, E. M. J. A., Tomasi, R., Luiz, R. W., & Carlos, S. (2005). Dispersão de nanopartículas de  $ZrO_2$  visando produção de nanocompósitos de  $ZrO_2$  em matriz de  $Al_2O_3$ . *Cerâmica*, 51, 8–12.

- Pimenov, A., Ullrich, J., Lunkenheimer, P., Loidl, A., & Ruscher, C. H. (1998). Ionic conductivity and relaxations in  $ZrO_2 - Y_2O_3$  solid solutions, *109*, 111–118.
- Prabhakaran, K., Melkeri, A., Gokhale, N. M., & Sharma, S. C. (2007). Synthesis of nanocrystalline 8mol% yttria stabilized zirconia powder from sucrose derived organic precursors. *Ceramics International*, *33*(8), 1551–1555. doi:10.1016/j.ceramint.2006.07.002
- Ramamoorthy, R., Dutta, P. K., & Akbar, S. A. (2003). Oxygen sensors : Materials , methods , designs and applications. *Journal of Materials Science*, *38*, 4271–4282.
- Rezaei, M., Alavi, S. M., Sahebdehfar, S., & Yan, Z.-F. (2006). Tetragonal nanocrystalline zirconia powder with high surface area and mesoporous structure. *Powder Technology*, *168*(2), 59–63. doi:10.1016/j.powtec.2006.07.008
- Ribeiro, S. (1991). Obtenção De Óxido De Zircônio E De Óxido De Zircônio Parcialmente Estabilizado Com Óxidos De Ítrio E Terras Raras, A Partir De Zirconita Brasileira, Para Fins Cerâmicos. *Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Facultad de Engenharia Química de Lorena.*, 111p.
- Riegel, J., Neumann, H., & Wiedenmann, H. (2002). Exhaust gas sensors for automotive emission control. *Solid State Ionics*, *153*, 783–800. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273802003296>
- Ries, a., Simões, a. Z., Cilense, M., Zaghete, M. a., & Varela, J. a. (2003). Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. *Materials Characterization*, *50*(2-3), 217–221. doi:10.1016/S1044-5803(03)00095-0
- Rodrigues, L. A., Mulinari, D. R., & Silva, M. L. C. P. (2009). precipitação convencional e da precipitação em solução homogênea. *Cerâmica*, *55*, 40–45.
- Rodríguez-páez, J. E., Villaquirán, C., & Cobo, J. (2001). Estudio de la Formacion de los Complejos Intermedios Durante la Sintesis de Alumina. *Materials Research*, *4*(4), 255–264.
- Rout, P. P. (2009). Effect Of Synthesis Conditions And Ph On Stabilization Of Metastable Tetragonal Zirconia. *Master of Science. Departament of Physics. National Institute of Technology Rourkela.*, 30p.
- Santos, C. dos. (2004). Cerâmicas De Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Obtidas Por Prensagem Uniaxial À Quente Utilizando E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN Ou E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como Aditivos: Caracterização Microestrutural E Resistência À Fluência. Tese Doutorado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena,. Lorena-SP.
- Sarkar, D., Mohapatra, D., Ray, S., Bhattacharyya, S., Adak, S., & Mitra, N. (2007). Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder. *Ceramics International*, *33*(7), 1275–1282. doi:10.1016/j.ceramint.2006.05.002

- Singhal, S. (2000). Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 135(1-4), 305–313. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273800004525>
- Singhal, Subhash, & Kendall, K. (2002). *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications* (p. 430).
- Sousa Capistrano, B. J. (2008). Síntese e caracterização de componentes nanoestruturados de células a combustível de óxidos sólidos. *Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.*, 106p.
- Sousa, W. S. C. De, Melo, D. M. A., Nasar, R. S., Nasar, M. C., & Varela, J. A. (2007). Photoluminescence in ZrO<sub>2</sub> doped with Y and La, *Cerâmica*, 53, 99–103.
- Tadokoro, S. K. (2000). Síntese de Pós de Zircônia Estabilizada com Tamanho Nanométrico de Partículas. *Dissertação de Mestrado. Área: Tecnologia Nuclear - Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, 96p.
- Takahashi, H., Takeguchi, T., Yamamoto, N., & Ueda, W. (2011). Ni cermet solid oxide fuel cell anodes prepared from nanoparticle Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CeO<sub>2</sub>—ZrO<sub>2</sub> solid solutions. *Solid State Ionics*, 185(1), 52–57. doi:10.1016/j.ssi.2011.01.003
- Tiffée Ivers, E., Hardtl, K. ., Menesklou, W., & Riegel, J. (2001). Principles of solid state oxygen sensors for lean combustion gas control. *Electrochimica Acta*, 47(5), 807–814. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468601007617>
- Vanderlei S. B. (2000). Influência de parâmetros de precipitação nas características físicas e químicas do carbonato de zircônio. *Dissertação de Mestrado. Área: Tecnologia Nuclear -Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, 184p.
- William d. Callister, J. (1987). *Materials science and engineering: An introduction. Materials Science and Engineering* (Vol. 94, pp. 266–267). doi:10.1016/0025-5416(87)90343-0
- Yao, H.-C., Wang, X.-W., Dong, H., Pei, R.-R., Wang, J.-S., & Li, Z.-J. (2011). Synthesis and characteristics of nanocrystalline YSZ powder by polyethylene glycol assisted coprecipitation combined with azeotropic-distillation process and its electrical conductivity. *Ceramics International*, 37(8), 3153–3160. doi:10.1016/j.ceramint.2011.05.055
- Yoshimura, H. ., Molisani, A. ., Narita, N. ., Gonçalves, M. ., & Campos, M. . (2007). Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -CaO ( Low cost partially-stabilized zirconia ceramic produced by powder mixing. *Cerâmica*, 53, 116–132.
- Zhang, C., Li, C.-J., Zhang, G., Ning, X.-J., Li, C.-X., Liao, H., & Coddet, C. (2007). Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte. *Materials Science and Engineering: B*, 137(1-3), 24–30. doi:10.1016/j.mseb.2006.10.005

- Zhu, J. (2005). *Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over ZrO<sub>2</sub>-based Defective Oxides*. Doctor. University of Twente., 129p.
- Zhuyikov, S. (2000). An investigation of conductivity, microstructure and stability of HfO<sub>2</sub> ± ZrO<sub>2</sub> ± Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ± Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte compositions for high-temperature oxygen measurement. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 967–976.

## ANEXO A

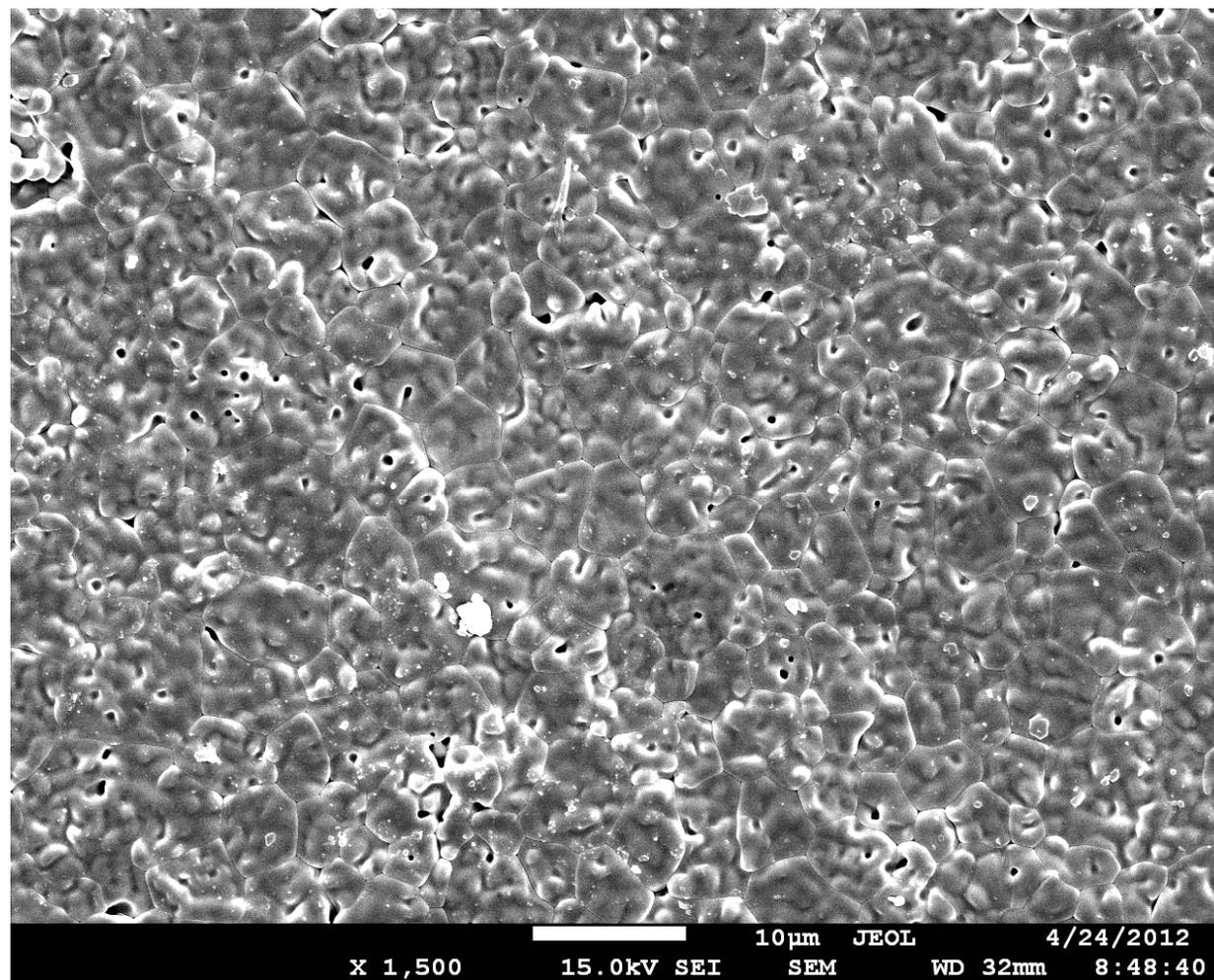


Figura 1. Micrografia representativa da amostra Z10-Pch-S1, utilizada para medidas de tamanho médio de grão, aumento 1500X

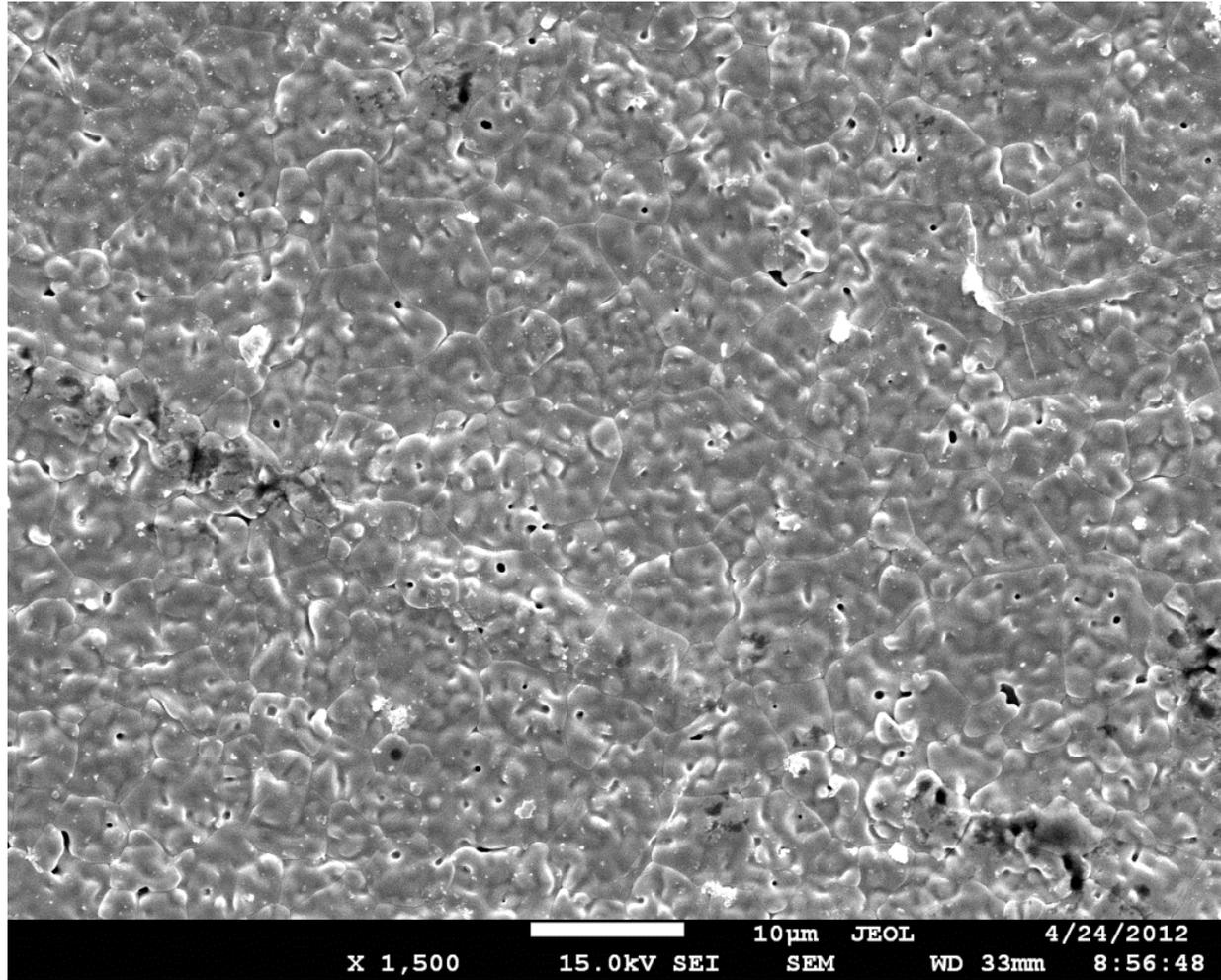


Figura 2. Micrografia representativa da amostra Z12-Pch-S1, utilizada para medidas de tamanho médio de grão, aumento 1500X

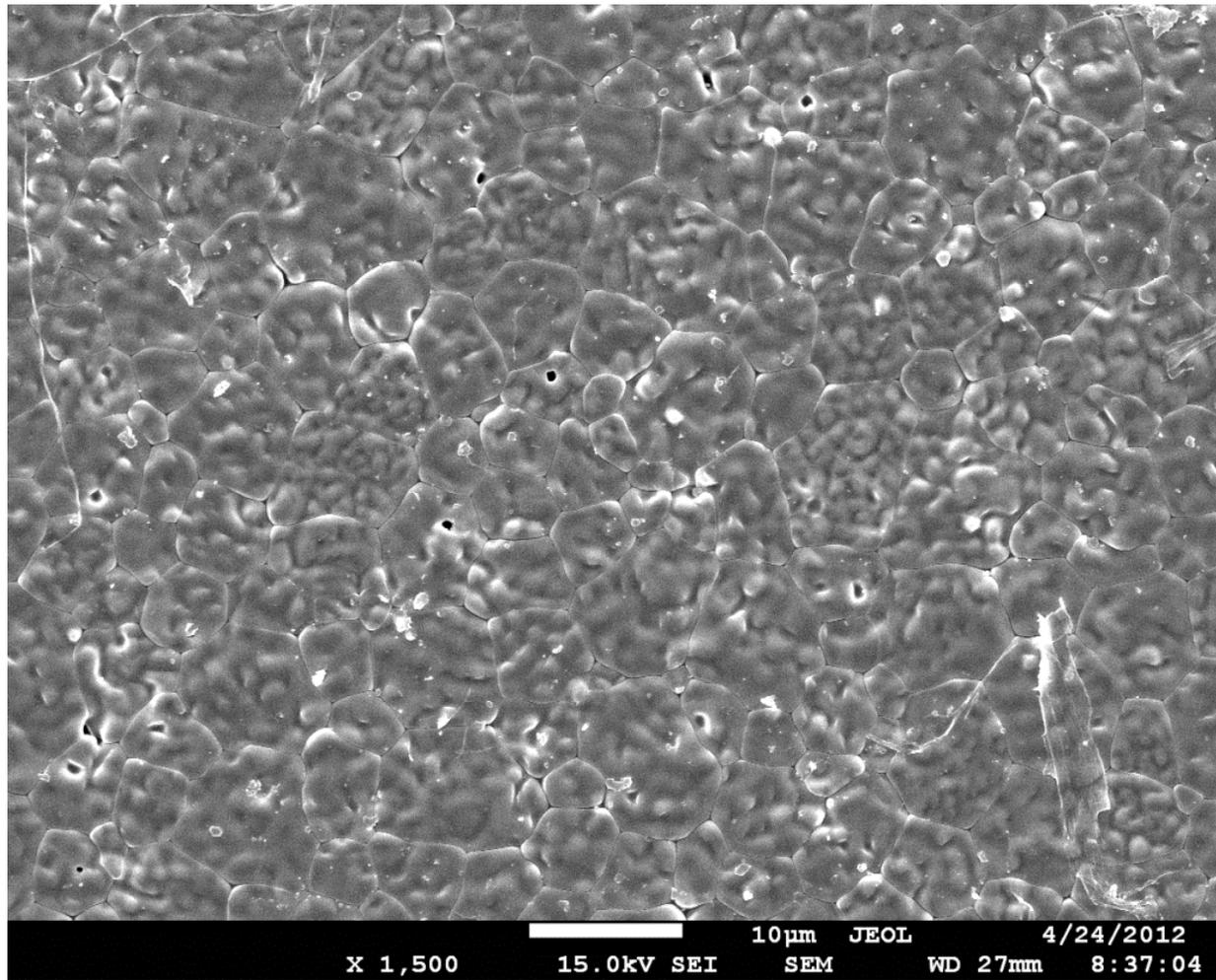


Figura 1. Micrografia representativa da amostra Z14-Pch-S1, utilizada para medidas de tamanho médio de grão, aumento 1500X