

Rui Filipe Loureiro dos Santos

Síntese de nanopartículas de zircónia por estratégias SSP (*soft solution processing*)

Dissertação de Mestrado na área da Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e submetido ao Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade de Coimbra

Setembro de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia da capa: Fotografias das amostras pelo método sol-gel e pelo método de decomposição térmica 1 e respetivas micrografias de SEM (ampliação x2000).

Rui Filipe Loureiro dos Santos

Síntese de nanopartículas de zircónia por estratégias SSP (*soft solution processing*)

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e submetida ao Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade de Coimbra

Supervisor:

Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães

Instituição:

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra

Rua Sílvio Lima, Pólo II
3030-790 Coimbra
Portugal

Coimbra, 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Agradecimentos

Durante a realização deste trabalho houve pessoas que se destacaram e que sempre me apoiaram nos bons e nos maus momentos e sem os quais não seria possível a sua realização. E, portanto, para eles aqui vai o meu sincero agradecimento.

Antes de mais queria agradecer a todos os meus familiares e em particular aos meus pais pelo apoio incondicional, carinho e esforços realizados em toda a minha vida, para que eu pudesse usufruir das melhores condições possíveis.

Um muito obrigado à Professora Doutora Luísa Durães pela sua disponibilidade em ajudar, toda a sua transferência de conhecimentos e pela sua paciência ajudando sempre que possível.

Um grande obrigado também à Professora Doutora Maria Benilde Costa por toda a disponibilidade, simpatia e conhecimentos transmitidos. O seu contributo no tratamento dos resultados de difração de raios-X foi muito valioso.

Um grande agradecimento a todas as pessoas do laboratório, pela entreatajuda existente, e em particular à engenheira Telma Matias por todos os conhecimentos que me foi transmitindo ao longo do semestre e pela ajuda prestada sempre que foi necessário.

Agradeço à Eng^a Eva Costa e a todo grupo do CTCV, pela simpatia e disponibilidade demonstrada, ajudando sempre que se recorreu à sua solicitação.

Queria também agradecer a todos os meus amigos pelo apoio prestado e pela motivação transmitida. Em particular, um muito obrigado ao José Lobo, Michael Almeida, Helga Seca e Diogo Amoedo por todo o companheirismo ao longo do semestre e do curso e pelo seu apoio ajuda e compreensão.

Resumo

O presente trabalho tem como principal objetivo a síntese de nanopartículas de zircónia na fase cúbica por métodos em solução. Para tal, recorreu-se ao método sol-gel, testando a formação de zircónia com e sem dopagem com ítria. Foram ainda testados dois procedimentos do método de decomposição térmica. As amostras obtidas por estes métodos foram secas pelo método de secagem por fluidos supercríticos e em seguida foram submetidas a um processo de tratamento térmico. Assim, estudou-se a influência de diferentes temperaturas de calcinação nas nanopartículas obtidas.

Foram utilizados várias técnicas para caracterização das nanopartículas: análise elemental, FTIR, DLS, difração de raios-X e SEM. Estas técnicas permitiram avaliar a composição química das amostras, quer em termos de fases da zircónia presentes quer em termos de impurezas remanescentes, e o tamanho dos nanocristais e morfologia das nanopartículas.

Concluiu-se que os métodos de tratamento térmico utilizados diminuem a quantidade de contaminantes, devido a estes serem degradados a elevada temperatura. Para as amostras calcinadas a 1300°C, a quantidade de carbono presente nas amostras é nula.

Os espectros de FTIR mostram picos ou bandas de baixa transmitância para as nanopartículas que não sofreram tratamento térmico, aumentando com a temperatura de tratamento térmico, comprovando um maior desenvolvimento das fases a temperaturas elevadas.

A fase monoclinica é a fase dominante para as amostras sem tratamento térmico, por outro lado para temperaturas de tratamento térmico elevadas as fases tetragonal e cúbica começam a ser superiores. No método sol-gel, para concentrações de ítria mais elevadas, observa-se um aumento muito significativo da fase cúbica em detrimento das fases monoclinica e tetragonal. Verificou-se ainda um aumento considerável do tamanho das cristalites das diferentes fases para elevadas temperaturas de calcinação, como esperado. Por outro lado o SEM demonstra que os métodos de síntese conduzem a amostras com elevado número de aglomerados, com alguns micrómetros aumentando estes a sua densidade com a temperatura de calcinação.

Dos métodos e condições estudados, a maior quantidade de zircónia cúbica corresponde a nanopartículas obtidas pelo método de sol-gel, com uma percentagem molar de ítria na gama 17.5-20% e para uma temperatura de calcinação de 1300°C, atingindo-se cerca de 80% de fase cúbica.

Abstract

The main objective of this work is the synthesis of nanoparticles of cubic zirconia via soft solution processing. To achieve this, one of the chosen approaches was the sol-gel method, used to test the formation of zirconia with and without ítria dopant. Furthermore, two procedures of the thermal decomposing method were tested. The samples obtained by these two methods were dried by supercritical fluids drying and then submitted to a thermal treatment. Therefore, the influence of different temperatures in the calcination of the nanoparticles was studied.

Several techniques were used to perform the characterization of the produced nanoparticles: elemental analysis, FTIR, X-ray diffraction, DLS and SEM. These techniques allowed the evaluation of the chemical composition of the samples, whether in terms of the zirconia phases, whether in terms of the remaining impurities. Besides this, the size of the nanocrystals and the morphology of the nanoparticles were studied.

It is possible to conclude that the used thermal treatment will cause a reduction in the quantity of the contaminants, due to the fact that these contaminants are degraded at high temperatures. To the samples calcined at 1300°C, the amount of carbon present is practically null.

The FTIR spectra show low absorbance peaks or bands for the nanoparticles that weren't submitted to the thermal treatment, increasing the absorbance with the temperature of thermal treatment. This is justified by a better development/structuring of the phases at high temperatures.

The monoclinic phase is the main phase in the samples without thermal treatment. On the other hand, with the thermal treatment with high temperatures, the tetragonal and cubic phases start to increase. On the sol-gel method, for higher ítria concentrations, it is possible to observe a very significant increase of the cubic phase over the monoclinic and tetragonal phases. It was also verified a notorious size increase on the crystallites of the different phases for a higher temperatures of calcination. In spite of this, the SEM analysis showed that the used synthesis methods lead to samples with large number or agglomerates, with some micrometres, increasing their density with the calcination temperature.

Of all studied methods, in the different conditions, the largest amount of cubic zirconia is found in the nanoparticles obtained by the sol-gel methods, with a molar percentage of ítria of 20% and a calcination temperature of 1300°C. This allowed a production of 81% of cubic phase.

Índice

Agradecimentos.....	I
Resumo.....	III
Abstract	V
Índice de Tabelas.....	XI
Índice de Figuras	XIII
Acrónimos	XVII
1. Introdução	1
1.1. Objetivos e motivação	1
1.2. Zircónia.....	2
1.3. Aplicações	3
1.4. Estrutura da dissertação.....	4
2. Estado da Arte.....	5
2.1. Síntese de nanopartículas de zircónia.....	11
2.1.1. Método sol-gel.....	11
2.1.2. Método hidrotérmico.....	12
2.1.3. Método da microemulsão	13
2.1.4. Método de micro-ondas.....	14
2.1.5. Método de precipitação química	14
2.1.6. Método de decomposição térmica.....	14
2.1.7. Métodos de secagem	15
3. Procedimento Experimental.....	17
3.1. Síntese pelo método de sol-gel	17
3.2. Método de decomposição térmica 1	18
3.3. Método de composição térmica 2.....	19
3.4. Secagem por fluidos supercríticos	20
3.5. Calcinação	21

4. Técnicas de Caracterização.....	23
4.1. Análise Elemental.....	23
4.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	24
4.3. Difração de raios-X	25
4.4. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	26
4.5. <i>Dynamic light scattering</i> (DLS)	27
5. Discussão de resultados	29
5.1. Análise elemental	30
5.1.1. Método sol-gel	30
5.1.2. Método de decomposição térmica 1.....	33
5.1.3. Método de decomposição térmica 2.....	34
5.2. FTIR	34
5.2.1. Método de Sol-gel.....	35
5.2.2. Método de decomposição térmica 1.....	39
5.2.3. Método de decomposição térmica 2.....	40
5.3. Difração de raios-X	41
5.3.1. Método sol-gel	41
5.3.2. Método de decomposição térmica 1.....	49
5.3.3. Método de decomposição térmica 2.....	51
5.4. <i>Dynamic Light Scatering</i>	53
5.5. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	54
5.5.1. Método sol-gel	54
5.5.2. Método de decomposição térmica 1.....	58
5.5.3. Método de decomposição térmica 2.....	59
6. Conclusão	61
7. Perspetivas de trabalho futuro	63
Bibliografia	65
Anexos	69

Apêndice A.....	69
Apêndice B.....	71

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades e respectivas aplicações das nanopartículas de zircónia.	4
Tabela 2 - Artigos importantes para a elaboração da parte experimental.	6
Tabela 3 - Diferentes estudos realizadas no âmbito da síntese das nanopartículas de zircónia.	22
Tabela 4 - d em função dos índices de Miller e dos parâmetros de rede ⁽¹⁾	26
Tabela 5 - Análise elemental das amostras do procedimento de sol-gel sem calcinação.	30
Tabela 6 - Análise elemental das amostras do procedimento de sol-gel calcinadas a 700°C.	31
Tabela 7 - Análise elemental de amostras do procedimento sol-gel calcinadas a 1300°C.	32
Tabela 8 - Análise elemental das amostras do método de decomposição térmica 1, com e sem calcinação.	33
Tabela 9- Análise elemental das amostras do método de decomposição térmica 2, com e sem calcinação.	34
Tabela 10 - Composição do maior pico do difratograma do raio-X para o método sol-gel a nanopartículas sem tratamento térmico.	42
Tabela 11 - Parâmetros de rede e tamanhos das cristalites para as nanopartículas do método sol-gel sem tratamento térmico.	43
Tabela 12 - Composição do maior pico do difratograma do raio-X para o método sol-gel a nanopartículas calcinadas a 700°C.	45
Tabela 13 - Parâmetros de rede e tamanhos das cristalites para as nanopartículas do método sol-gel calcinadas a 700°C.	45
Tabela 14 - Composição do maior pico do difratograma do raio-X para o método sol-gel a nanopartículas com tratamento térmico a 1300°C.	48
Tabela 15 - Parâmetros de rede e tamanhos das cristalites para as nanopartículas do método sol-gel calcinadas a 1300°C.	49
Tabela 16 - Composição do maior pico do difratograma, para o método de decomposição térmica 1.	50
Tabela 17 - Parâmetros de rede e tamanhos das cristalites para as partículas obtidas pelo método de decomposição térmica 2.	51
Tabela 18 - Composição do maior pico do difratograma, para o método de decomposição térmica 2.	52
Tabela 19 - Parâmetros de rede e tamanhos das cristalites para as nanopartículas obtidas método de decomposição térmica 2.	52
Tabela 20 - Quantidade de ítria utilizada nas amostras do método sol-gel.	70

Índice de Figuras

Figura 1 - Estruturas cristalinas da zircónia a baixa pressão: (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica (Graeve, 2008).	2
Figura 2 - Gráfico de LaMer para o crescimento de nanopartículas (adaptado de Mehranpour <i>et al.</i> , (2012)).	5
Figura 3 - Diagrama de equilíbrio Zircónia-ítria (retirado de: Scott, 1975).	11
Figura 4 - Esquema reacional do método de microemulsão (López-Quintela <i>et al.</i> , 2003).	13
Figura 5 - Método de secagem por fluidos supercríticos.	16
Figura 6 - Montagem experimental para o método sol gel.	18
Figura 7 - Montagem experimental usada para a síntese pelo método de decomposição térmica.	19
Figura 8 - Equipamento utilizado na secagem por fluidos supercríticos.	21
Figura 9 - Nanopartículas obtidas pelos métodos: a) sol-gel, b) decomposição térmica.	29
Figura 10 - FTIR das amostras do método sol-gel sem calcinação (t-fase tetragonal, c-fase cúbica, m-fase monoclinica).	35
Figura 11 - FTIR das amostras do método sol-gel com calcinação a 700°C.	36
Figura 12 - FTIR das amostras do método sol-gel com calcinação a 1300°C.	37
Figura 13 - Espectros de FTIR de nanopartículas obtidas pelo método de sol-gel para 17,5% de ítria e para os diferentes tratamentos térmicos.	38
Figura 14 - Espectros de FTIR das nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 1: a) nanopartículas sem tratamento térmico, b) nanopartículas calcinadas a 700°C.	39
Figura 15 - Espectros de FTIR das nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 2: a) nanopartículas sem tratamento térmico, b) nanopartículas calcinadas a 700°C	40
Figura 16 - Difrátogramas de raios-X para o método sol-gel sem tratamento térmico.	41
Figura 17 - Difrátogramas de raios-X para as partículas obtidas pelo método sol-gel e com uma temperatura de calcinação de 700°C.	44
Figura 18 - Difrátogramas de raios-X para as nanopartículas obtidas pelo método sol-gel e com uma temperatura de calcinação de 1300°C.	47
Figura 19 - Difrátograma de raios-X para as nanopartículas obtidas método de decomposição térmica 1 e com uma temperatura de calcinação de 700°C.	50
Figura 20 - Difrátogramas de raios-X para as nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 2: a) sem tratamento térmico, b) com calcinação a 700°C.	51
Figura 21- Distribuição de tamanhos de partícula para as nanopartículas resultantes do método de decomposição térmica 1.	53

Figura 22 - Micrografias do SEM (7500X) das amostras obtidas para o método sol-gel, sem tratamento térmico para: a) Z, b) 8YSZ, c) 12YSZ, d) 17,5YSZ, e) 20 YSZ.....	54
Figura 23 - Micrografias de SEM (7500X) das amostras obtidas pelo método sol-gel, calcinadas a 700°C, para: a) Z, b) 8YSZ, c) 12YSZ, d) 17,5YSZ, e) 20 YSZ.	55
Figura 24 - Micrografias de SEM (7500X) das amostras obtidas pelo método sol-gel, calcinadas a 1300°C, para: a) Z, b) 8YSZ, c) 12YSZ, d) 17,5YSZ, e) 20 YSZ.	57
Figura 25 - Micrografia de SEM para um aglomerado de nanopartículas de zircónia.	58
Figura 26 - Micrografias de Sem para as nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 1: a) sem tratamento térmico, b) calcinadas a 700°C.....	59
Figura 27 - Micrografias de Sem para as nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 2 nanopartículas: a) sem tratamento térmico, b) calcinadas a 700°C.	60
Figura 28 - Bandas de FTIR características de compostos orgânicos. (Retirada de notas de aulas de espectroscopia, por Claridge e Davis, 2009).....	71

Acrónimos

AE - Análise elemental

DLS - *Dynamic Light Scattering*

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

FSZ - zircónia totalmente estabilizada (*fully-stabilized zirconia*)

PSZ - zircónia parcialmente estabilizada com ítria (*partially stabilized zirconia*)

SEM - Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscope*)

YSZ - zircónia estabilizada com ítria (*yttrium stabilized zirconia*)

XRD - Difração de raios-X (*X-ray diffraction*)

1. Introdução

1.1. Objetivos e motivação

O presente trabalho tem como principal objetivo a síntese de nanopartículas de zircónia na fase cúbica. Para tal e devido ao facto da fase cúbica ser estável apenas a elevadas temperaturas, utilizaram-se diferentes quantidades de ítria de modo a obter-se a fase pretendida e a observar as alterações induzidas pelas diferentes adições.

O método utilizado para obter as partículas pretendidas será a tecnologia sol-gel. As razões da escolha desta técnica encontram-se descritas com maior detalhe mais à frente. Para além da tecnologia sol-gel, irá ainda ser usado o método de decomposição térmica, por permitir obter partículas de muito pequenas dimensões e com a fase pretendida, tornando-se assim uma alternativa de síntese, em solução, também a ser estudada.

A caracterização dos materiais obtidos será feita através de várias técnicas, nomeadamente, - SEM, difração de raios-X, FTIR e análise elemental, de forma a permitir uma análise da fase e microestrutura destes.

A realização deste trabalho é motivadora, pois os estudos realizados com a zircónia encontram-se em franca expansão, devido ao seu leque alargado de aplicações. É esperado também que os resultados obtidos possam contribuir como base para o desenvolvimento de outros estudos mais avançados. A estabilização da zircónia é muito importante, visto que, desta forma, adquire valores elevados de dureza e apresenta uma das maiores condutividades iónicas de entre os cerâmicos (Graeve, 2008).

A escolha dos métodos em solução em detrimento de outros deve-se ao facto de estes possuírem melhores características. Reações no estado sólido envolvem um grande gasto energético, originam aglomerados de partículas e os precursores são muito caros. Quando se usam métodos que envolvem reações na fase gasosa, estes são muito eficientes, mas são demasiado sofisticados, muito caros e requerem um controlo muito preciso das cinéticas das reações envolvidas, no entanto, conseguem-se obter nanopartículas de zircónia com elevada qualidade. Os métodos em solução, envolvem reações na fase líquida, apresentam uma distribuição de tamanhos de partículas apertada e são de simples aplicação e pouco dispendiosos, tendo como principal aspeto negativo a formação de agregados (Ray *et al.*, 2006).

1.2. Zircónia

A zircónia foi identificada pela primeira vez pelo cientista alemão Martin Heinrich Klaproth em 1789 (Piconi e Maccauro, 1999). Começou por ser comercializada como uma pedra semipreciosa e apenas a partir de 1920 é que começou a ser produzida, chamando à atenção por ser pouco tóxica e, por não apresentar perigosidade para o meio ambiente. O elemento zircónio é o décimo sétimo mais abundante na crosta terrestre, apresentando valores superiores a elementos muito conhecidos como o mercúrio e o zinco (Cooper e Golledge, 2009).

A zircónia, ZrO_2 , é um cerâmico extremamente versátil e é muito relevante em várias aplicações, sobretudo devido às suas características: é refratário, possui grande resistência à abrasão, à corrosão, à fratura e a elevadas temperaturas, apresenta ainda uma elevada condutividade iónica e propriedades catalíticas (Graeve, 2008).

Este composto apresenta várias fases, existindo três diferentes a baixa pressão: a monoclinica, que é estável à temperatura ambiente e até uma temperatura de 1170°C , seguida da fase tetragonal a maiores temperaturas e, por fim, a fase cúbica que apenas pode ser obtida para valores de temperatura acima de 2370°C (Abbas *et al.*, 2008). Para além destas, existe ainda a fase ortorrômbica, que é estável apenas a elevadas pressões. Na Figura 1 estão representadas as estruturas cristalinas das fases de baixa pressão.

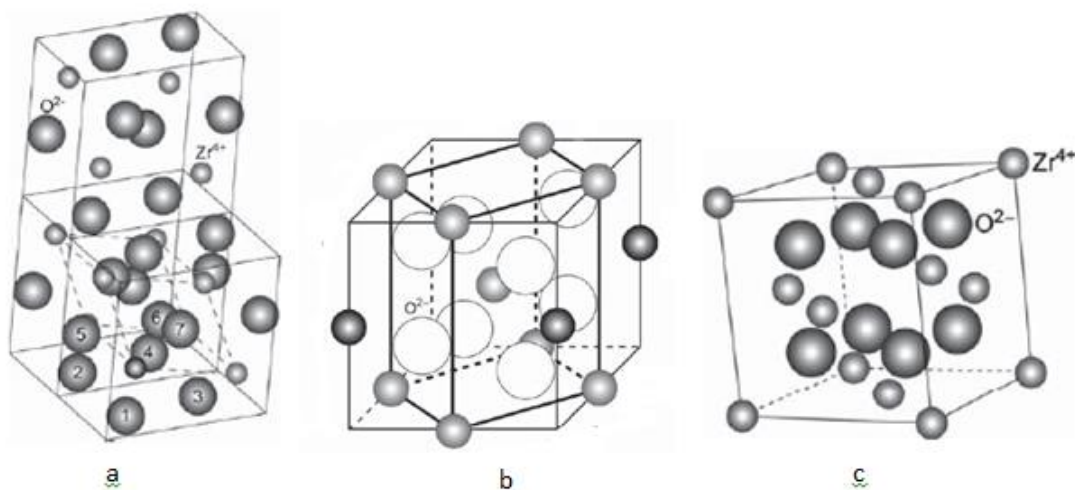


Figura 1 - Estruturas cristalinas da zircónia a baixa pressão: (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica (Graeve, 2008).

A mudança da fase monoclinica para a tetragonal acarreta um aumento de volume de cerca de 4%, o que pode levar à fratura do material (Hannink *et al.*, 2000).

Neste trabalho pretende-se obter a fase cúbica por ser a que se obtém a temperaturas mais elevadas e por não apresentar alterações de fase e volume, isto é, as suas propriedades físicas não se alteram, a temperaturas de serviço mais elevadas.

Como a fase cúbica é pouco estável a baixas temperaturas, utilizam-se normalmente vários tipos de dopantes para a sua estabilização: MgO, CaO, Y₂O₃, CeO, entre outros. Assim, surgem dois termos associados ao fenómeno de dopagem, sendo eles, a zircónia parcialmente estabilizada (*PSZ-Partially stabilized zirconia*) e zircónia totalmente estabilizada (*FSZ-Fully stabilized zirconia*). Enquanto que na zircónia parcialmente estabilizada é adicionado o dopante em baixas quantidades, no outro nível de estabilização a quantidade é tal que a zircónia cúbica fica completamente estabilizada (Graeve, 2008)

O óxido de ítrio (Y₂O₃) é o dopante mais utilizado na estabilização da zircónia e, por o seu componente estrutural ser o ítrio, a zircónia dopada com esse material recebe o nome de zircónia estabilizada com ítrio (*YSZ-yttrium stabilized zirconia*).

1.3. Aplicações

A zircónia apresenta uma série de características que lhe conferem um grande interesse por parte da comunidade científica. As suas propriedades únicas oferecem uma panóplia de aplicações multivariada.

As propriedades e comportamento dos materiais variam muito dependendo da escala abrangida. As nanopartículas apresentam grandes diferenças nas suas propriedades em relação às micropartículas. As nanopartículas têm vindo a despertar cada vez mais o interesse científico, em grande parte devido às suas propriedades únicas. A sua principal característica é que se conseguem obter grandes áreas de superfície em comparação com material produzido em micro escala. Isto faz com que sejam muito mais reativas e apresentam elevada dureza e condutividade elétrica. Por outro lado, estas partículas têm também boas características óticas e magnéticas. Estas vantagens favorecem as suas aplicações a nível eletrónico, em sensores e biomédicas (Piconi e Maccauro, 1999).

As possíveis aplicações e principais propriedades das nanopartículas de zircónia encontram-se sistematizadas na tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades e respectivas aplicações das nanopartículas de zircónia.

Nanopartículas de zircónia	
Propriedades	Aplicações
Elevada resistência à abrasão Quimicamente inerte	Implantes dentários
Elevada resistência à temperatura.	Motores a jato, Turbinas de gás Linhas de combustão Válvulas e lâminas de motores de combustão.
Elevada dureza	Componentes e equipamentos de corte
Condutividade iónica	Sensores de oxigénio Medidores de pH para elevadas temperaturas Eletrólitos sólidos para células de combustível
Boas propriedades óticas	Peças de joalheria
Biocompatibilidade	Próteses de anca
Outras...	Material luminescente Lâmpadas de <i>Nernst</i> Agente de nucleação em cerâmicos de vidro.

1.4. Estrutura da dissertação

Esta dissertação é constituída por 8 capítulos e alguns anexos.

Neste capítulo (Capítulo 1) apresento os objetivos do presente trabalho bem como as motivações inerentes à sua realização. Também se faz uma breve introdução ao tema, dando enfoque a assuntos de relativa importância para a compreensão da tese, mas de âmbito geral. O capítulo termina com a apresentação das principais características e aplicações das nanopartículas de zircónia.

O Capítulo 2 refere-se ao estado da arte, no qual são apresentados os principais estudos que se relacionam com o presente trabalho fazendo-se ainda uma descrição sumária das principais técnicas utilizadas na obtenção do material em estudo.

No Capítulo 3 descrevem-se detalhadamente todos os procedimentos experimentais utilizados e materiais envolvidos. No Capítulo 4 irá ser efetuada uma pequena descrição teórica de todos os métodos de caracterização dos materiais utilizados.

No Capítulo 5 serão discutidos os resultados obtidos. O capítulo 6 compilará as conclusões do tema em estudo. O Capítulo 7 apresentará uma abordagem sobre perspectivas futuras e oportunidades de otimização.

2. Estado da Arte

Nos últimos anos as publicações sobre nanomateriais têm vindo a aumentar devido às suas propriedades únicas, que lhes conferem um leque muito vasto de aplicações. Vários esforços têm sido efetuados na área das nanopartículas de zircónia, devido à sua aglomeração e por requererem o uso de dopantes para estabilização das suas fases, nomeadamente a fase cúbica, que é a que apresenta melhores propriedades.

Existem vários métodos desenvolvidos para a síntese de nanopartículas de zircónia. Estes seguem uma de duas estratégias, *bottom-up* ou *top-down*. A primeira é sem dúvida a mais utilizada, visto que se conseguem obter partículas de menores dimensões, com uma distribuição de tamanhos mais apertada e ainda conduz a formas mais regulares. Apresenta também algumas desvantagens, como; o elevado custo dos precursores e a formação de agregados. Na segunda estratégia, parte-se de partículas de tamanho superior e estas vão sendo moídas, até obtê-las no tamanho pretendido. Esta estratégia não produz resultados tão vantajosos, nem possibilita um controlo tão apertado como a primeira, dando origem a ainda mais agregados e sendo por isso raramente utilizada.

Neste trabalho, os métodos a utilizar são todos do tipo *bottom-up* e torna-se, então, importante perceber a forma de crescimento das nanopartículas. LaMer *et al.* (1950) efetuou um estudo intensivo sobre a nucleação e crescimento de partículas em soluções sulfurosas, que deu origem ao gráfico presente na Figura 2.

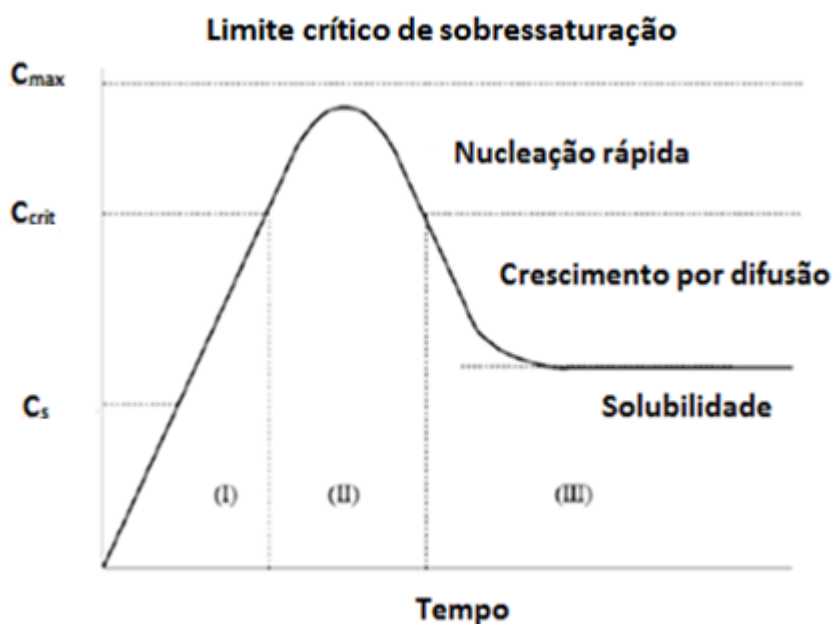


Figura 2 - Gráfico de LaMer para o crescimento de nanopartículas (adaptado de Mehranpour *et al.*, (2012)).

Como se pode ver pela Figura 2, no início a concentração dos precursores cresce acentuadamente até se obter o limite crítico de sobressaturação; a partir daí começa a ocorrer a formação de núcleos que se vão agregar dando origem a um crescimento rápido das nanopartículas, o qual cessa quando o limite de solubilidade é atingido (Mehranpour *et al.*, 2012).

Um dado importante a ser retido prende-se com o facto de que, para se conseguir ter partículas monodispersas é necessário que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente. Assim sendo, evita-se a ocorrência de novas nucleações no período de crescimento (Costa, 2013).

Outro fenómeno importante na formação de nanopartículas é o de *Ostwald ripning*. Este fenómeno acontece quando duas pequenas partículas, em solução, dissolvidas ou depositadas, reagem entre si dando origem a partículas de tamanho superior. Deste modo as partículas tornam-se termodinamicamente mais estáveis, devido à minimização da área de superfície ser minimizada (Niethammer, 2008).

Das várias referências encontradas no âmbito do tema em estudo, as mais importantes encontram-se sumariadas na tabela 2. Alguns destes trabalhos servirão de base para o estudo efetuado neste trabalho.

Tabela 2 - Artigos importantes para a elaboração da parte experimental.

Métodos de síntese	Autores	Materiais	D_{part.} (nm)	Resultados/Conclusões
Sol-gel	Eltejaei <i>et al.</i> , 2011	-Nitrato de zircónia hexahidratado (ZrO(NO ₃) ₂ .6H ₂ O) - Hidróxido de amónia (NH ₄ OH) - Etanol - Copolímero de blocos (PEG-PPG-PEG) - Polietileno glicol (PEG)	5-9	- Foram testados diferentes valores de pH da solução e vários surfactantes. - As nanopartículas obtidas com pH 11 têm uma maior área de superfície, para além disso esta também aumenta para surfactantes com maior peso molecular. - Chegou-se a uma razão molar de surfactante por mol de zircónia óptima de 0,03.
	Caruso <i>et al.</i> 2006	-n-Propóxido de zircónia (ZNP)	500	- Para o mesmo pH o solvente utilizado (metanol, etanol ou propanol), não tem qualquer

		<ul style="list-style-type: none"> - Metanol - Etanol - Propanol 		<p>influência no processo de hidrólise e condensação do ZNP.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Os processos com um pH superior apresentam nanopartículas inferiores e uma boa reatividade durante os processos.
	Raileanu <i>et al.</i> ,2011	<ul style="list-style-type: none"> - i-Propóxido de zircónia (Zr(OC₃H₇)₄) - Propanol (C₃H₈O) - α-Ciclodextrina (C₃₆H₆₀O₃₀) - Água 	32-50	<ul style="list-style-type: none"> - As nanopartículas apresentam uma mistura da fase monoclinica (8,6%) com tetragonal (91,4%). - A α-Ciclodextrina serve para que as partículas assumam uma forma esférica, com um tamanho uniforme e prevenir a sua aglomeração.
	Suciu <i>et al.</i> 2008	<ul style="list-style-type: none"> - Cloreto de zircónia (ZrCl₄) - Nitrato de ítria hexahidratado (Y(NO₃)₃.6H₂O) - Sacrose (C₆H₁₂O₆) - Pectina - Água destilada 	20-40	<ul style="list-style-type: none"> - É possível a síntese de nanopartículas de zircónia usando sucrose e pectina como agentes de polimerização. Estes são baratos e não produzem subprodutos tóxicos. - As nanopartículas obtidas são uniformes e formam pequenos agregados. - As nanopartículas obtidas encontram-se na fase cúbica.
	Dwivedi <i>et al.</i> 2011	<ul style="list-style-type: none"> - Oxicloreto de zircónia octahidratado (ZrOCl₂.8H₂O) -Ácido cítrico (C₂O₄H₂) - Água desionizada 	5-10	<ul style="list-style-type: none"> - As nanopartículas obtidas apresentam a fase tetragonal, são muito pequenas e apresentam agregação. - A temperatura de calcinação foi otimizada e a fase tetragonal é a indicada a 450°C.
	Kuo <i>et al.</i> ,2005	<ul style="list-style-type: none"> - Cloreto de zircónia octahidratado 	10-20	<ul style="list-style-type: none"> - Foram testadas várias percentagens de ítria (3%, 5%,

		<p>($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Nitrato de ítria hexahidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) - Água desionizada - Etanol - Polietileno glicol (PEG) - Hidróxido de amónia (NH_4OH) 		<p>8% e 10%) e várias temperaturas de Calcinação ($350^\circ C$, $400^\circ C$, $430^\circ C$, $500^\circ C$ e $700^\circ C$)</p> <ul style="list-style-type: none"> - A fase cúbica é apenas obtida para concentrações de ítria de 8% e 10% e para temperaturas de calcinação iguais ou superiores a $500^\circ C$. - O tamanho e a cristalinidade das nanopartículas aumentam com a temperatura de calcinação. - As nanopartículas formam agregados.
Hidrotérmico	Gonzalo- Juan <i>et al.</i> ,2009	<ul style="list-style-type: none"> - Cloreto de zircónia octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) - Cloreto de ítria hexahidratado ($YCl_3 \cdot 6H_2O$) - Água destilada - Ureia 	10-20	<ul style="list-style-type: none"> - É necessário o uso da ureia para que a síntese se mantenha com pH acima de 5. - A ureia pode ser usada como dispersante depois da síntese, mantendo o pH da solução entre 5 e 7. - Os vários procedimentos testados dão origem a nanopartículas esféricas, mas estas formam muitos aglomerados. - Para a obtenção da fase cúbica é necessário uma temperatura de calcinação superior a $800^\circ C$.
Fluidos supercríticos	Gonzalo- juan <i>et al.</i> ,2012	<ul style="list-style-type: none"> - Nitrato de zircónia ($ZrO(NO_3)_2$) - Nitrato de ítria ($Y(NO_3)_3$) - água desionizada 	50-100	<ul style="list-style-type: none"> - Este método conduz a uma elevada taxa de agregação que se deve principalmente ao precursor em solução aquosa aumentar o pH do meio. - O tamanho das partículas

				<p>aumenta com a temperatura e a pressão.</p> <p>- Condições ideais para o estudo em questão são uma temperatura de 350°C a 380°C, uma concentração de $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, uma pressão de 30 MPa e um tempo de residência de 60s.</p>
	Hertz <i>et al.</i> , 2013	<p>- Hidroxiacetato de zircónia (Zr(acetato)_x(OH)_{y,z}H₂O)</p> <p>- Acetato de ítria (Y(acetato)_{3,x}H₂O)</p> <p>- 2-Propanol</p> <p>- Ácido nítrico</p>	50-130	<p>- Este processo oferece um bom controlo no processo de síntese das nanopartículas e oferece uma inserção homogénea de ítria.</p> <p>- As nanopartículas obtidas são esféricas, apresentando uma distribuição de tamanhos larga e a fase obtida é a tetragonal.</p>
Decomposição Térmica	Salavati-Niasari <i>et al.</i> , 2009	<p>- Zirconil nitrato pentahidratado (ZrO(NO₃)₂.5H₂O).</p> <p>- Acetilacetato.</p> <p>- Oleilamina</p> <p>- Polietilenoglicol (PEG)</p> <p>- Trifenilfosfina (TPP)</p> <p>- Tolueno</p> <p>- Hexano</p> <p>- Etanol</p>	10 – 30	<p>- As nanopartículas de zircónia foram analisadas após serem calcinadas a 600 °C (4 h).</p> <p>- Na presença de polietilenoglicol as partículas são mais pequenas do que na presença de oleilamina, mas verifica-se uma maior aglomeração nas referidas condições.</p> <p>- No espectro do FTIR aparecem picos em 450, 540, 710 cm^{-1}, que indicam a presença da fase cúbica.</p>
	Gomez <i>et al.</i> , 2012	<p>- Acetato de zircónio (Zr(CH₃COO)₄)</p> <p>- Ácido acético</p> <p>- Óxido de ítrio (Y₂O₃)</p>	10-15	<p>- Foram testadas várias temperaturas entre 400°C e 1300°C e também foram testados dois tipos e quantidades de dopantes.</p>

		<ul style="list-style-type: none"> - Óxido de escândio (Sc₂O₃) - Etanol - Ácido Nítrico 		<ul style="list-style-type: none"> - Para se obter a fase tetragonal foi necessário dopar a zircónia. - A fase cúbica é apenas obtida com uma temperatura de sinterização de 1300°C e uma dopagem de ítria (Y₂O₃) entre 9% a 12% ou de óxido de escândio (ScO) de 12%. - Aumentando a temperatura de calcinação o tamanho das nanopartículas também aumenta.
	Xu <i>et al.</i> , 2009	<ul style="list-style-type: none"> - Acetilacetato de ferro (Fe(acac)₃) - Éter benzílico - Oleilamina 	7-10	<ul style="list-style-type: none"> - A síntese em estudo é de nanopartículas de ferro; este artigo só foi tido em conta por apresentar tamanhos de partícula muito pequenos e estas serem monodispersas. - Quanto maior for a quantidade de oleilamina presente no processo, mais pequenas são as nanopartículas obtidas. - O primeiro patamar de temperatura situa-se nos 110°C para que ocorra a formação de núcleos que vão posteriormente desenvolver-se e dar origem a nanopartículas no patamar a 300°C.

Os artigos presentes foram muito importantes para a compreensão do tema em estudo, porém os que mais contribuíram para a realização da parte experimental deste trabalho foram: os três últimos e o estudo elaborado por (Eltejaei *et al.*, 2011). Os artigos foram escolhidos com base na qualidade das nanopartículas de zircónia e a fase obtida.

Para além dos artigos apresentados na tabela encontrou-se também um estudo intensivo sobre a dopagem de zircónia com ítria, de Scott (1975), onde foi construído o diagrama de equilíbrio zircónia- ítria presente na Figura 3.

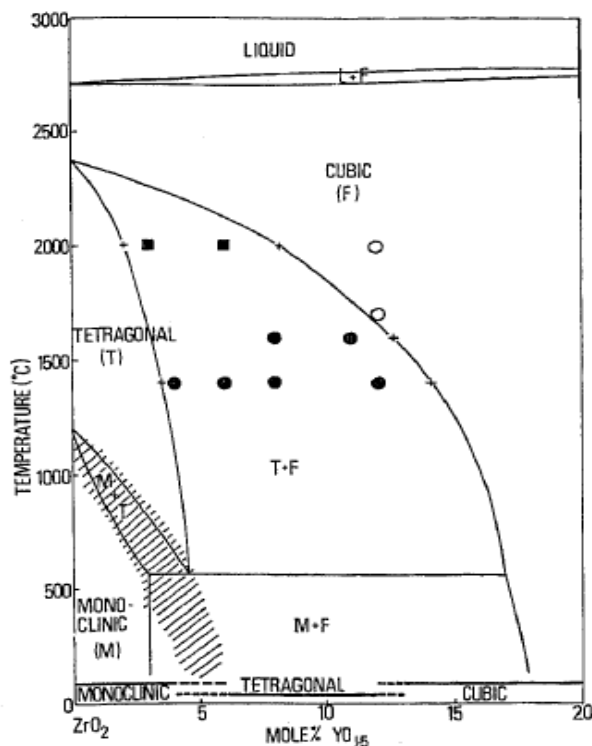


Figura 3 - Diagrama de equilíbrio Zircónia-ítria (retirado de: Scott, 1975).

Na Figura 3 estão evidenciadas as várias fases da zircónia: monoclínica (M), tetragonal (T) e cúbica (F) em função da quantidade de ítria e da temperatura. A fase cúbica é apenas obtida para valores de sinterização muito elevados, ou então quando se têm percentagens molares de ítria superiores a cerca de 17% a temperatura mais baixas. É necessário referir também que quando aparece no gráfico $YO_{1.5}$ é o mesmo que ter Y_2O_3 .

2.1. Síntese de nanopartículas de zircónia

De seguida vão ser apresentadas de forma breve, as principais técnicas utilizadas na síntese das nanopartículas de zircónia, focando as técnicas de processamento em solução (*bottom-up*).

2.1.1. Método sol-gel

Numa síntese típica, dissolve-se/dilui-se o precursor no solvente e adiciona-se uma determinada quantidade de equivalentes de água, ocorrendo então a hidrólise do precursor.

Mediante a adição de um catalisador, geralmente uma base, ocorrem reações de condensação das espécies hidrolisadas, produzindo partículas coloidais, ou seja, forma-se um sol. O pH da solução neutro ou alcalino favorece reações de policondensação ocorrendo o crescimento da matriz sólida, formando um gel (Durães, 2013). Normalmente a viscosidade aumenta nestes processos, mas na síntese de nanopartículas tal não acontece, visto que se interrompe a condensação na fase sol, obtendo-se um precipitado. A adição de um surfactante no método sol-gel é importante porque este adsorve na superfície das nanopartículas e cria uma força repulsiva que inibe a aglomeração. Por outro lado, aumentando a concentração de surfactante para lá da concentração micelar crítica (cmc) a tensão superficial diminui o que reduz o raio das nanopartículas (Eltejaei *et al.*, 2011).

Segue-se a etapa de lavagem das nanopartículas, para se retirarem impurezas e subprodutos do sistema. Este processo envolve a seleção de um solvente que dissolve ou arrasta os subprodutos (Durães, 2013).

Por fim e de modo a que seja possível obter as partículas pretendidas é efetuada a secagem, que pode ser realizada através de diferentes métodos, sendo eles: evaporação, secagem com fluidos supercríticos (SFD) e *freeze drying*. (ver secção 2.1.7)

2.1.2. Método hidrotérmico

Esta técnica tem vindo a ser amplamente utilizada sobretudo na síntese de nanopartículas de óxidos, tanto em misturas homogéneas como heterogéneas.

O método recorre a pressões elevadas, o que faz com que o solvente se mantenha líquido a uma temperatura superior à de ebulição. Deste modo, a solubilidade do precursor aumenta, aumentando consequentemente a velocidade de reação entre as espécies com o metal. Para além disso, as temperaturas a que o sistema opera são inferiores às de processos de calcinação e, portanto, torna-se mais fácil controlar o tamanho das partículas (Mourão, 2012).

A água é um excelente solvente devido à elevada constante dielétrica que possui e deste modo favorece reações químicas como a hidrólise, a precipitação, a co-precipitação e o crescimento de cristais. Este é o solvente usado no método hidrotérmico, determinando assim a sua designação.

O aparato usado consiste num vaso fechado. Os precursores são dissolvidos numa quantidade de água definida, sendo posteriormente transferidos para uma autoclave. Normalmente altera-se o pH da mistura de modo a aumentar a velocidade de reação. Posteriormente esse sistema vai sofrer um aumento de pressão, para que se possa operar

acima do ponto de ebulição da água, o que favorece a reação entre espécies metálicas (Durães, 2013). Por fim, as nanopartículas são lavadas e secas.

2.1.3. Método da microemulsão

Este método é muito apreciado por originar nanopartículas bastante uniformes e com uma distribuição de tamanhos apertada.

As microemulsões são dispersões de micelas de tamanho nanométrico, termodinamicamente estáveis num dado solvente. Estas são cerca de 100 vezes menores do que as das emulsões, variando entre 1 a 100 nanómetros, o que corresponde a uma área específica de 300-30 m²/g (Khadzhiev *et al.*, 2013)O esquema reacional do método da microemulsão encontra-se ilustrado na Figura 4.

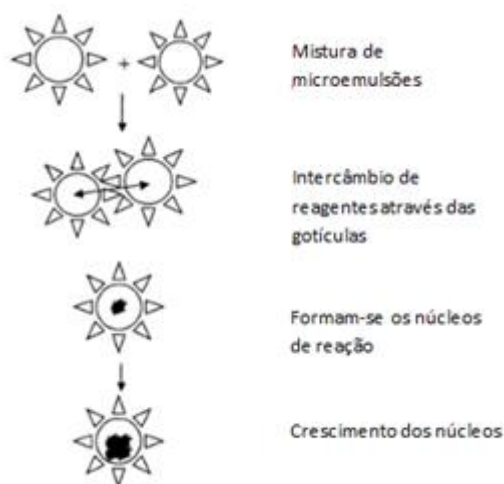


Figura 4 - Esquema reacional do método de microemulsão (López-Quintela *et al.*, 2003).

Para começar tem de existir uma fase polar (água), uma não polar e um surfactante para estabilizar as microemulsões, formando suspensões de óleo em água ou água em óleo. Para a síntese de partículas usando diferentes reagentes, por exemplo A e B, devem ser preparadas dois tipos de gotículas, um para cada reagente. Existindo agitação no meio, as microemulsões vão colidir, o que resulta num intercâmbio de material, sendo que as gotículas servem de nanoreatores para o crescimento das partículas (Ganguli *et al.*, 2008). Controlando o seu tamanho, também se controla o tamanho das partículas. A atmosfera envolta no processo deve ser inerte e portanto utiliza-se azoto para tal efeito. Deste modo obtêm-se então as nanopartículas, sendo estas posteriormente lavadas e secas.

2.1.4. Método de micro-ondas

Este método tem sido amplamente utilizado na síntese de nanopartículas, porque o aquecimento por microondas se realiza no local desejado e, assim consegue-se uma maior eficiência energética, o que torna o método muito atrativo. Contudo, na síntese das nanopartículas em estudo existem poucas publicações sobre este método, essencialmente por se obter a zircónia na fase monoclinica (Combemale *et al.*, 2004)

Este método produz um rápido aquecimento do *bulk*, o que origina fortes gradientes de temperatura, essencialmente por trabalhar com vigorosa agitação. Usam-se ainda soluções aquosas ácidas de cloreto de zircónio que representam um forte aspeto negativo devido á toxicidade dos seus subprodutos. A mistura é então submetida às micro-ondas e em seguida as nanopartículas são lavadas e secas (Combemale *et al.*, 2004).

2.1.5. Método de precipitação química

É um método muito utilizado para a síntese de nanopartículas de óxidos, por este conduzir à obtenção de uma gama estreita de distribuição de tamanhos e a uma homogeneidade de forma (Peixoto *et al.*, 2006). Apesar disso, na síntese das nanopartículas de zircónia o método de precipitação química apresenta uma forte desvantagem por conduzir essencialmente a aglomerados de partículas.

Esta técnica visa atingir a supersaturação crítica das espécies que formam a fase sólida, para que se formem núcleos de forma extremamente rápida. Posteriormente, ocorre o desenvolvimento desses núcleos dando origem às nanopartículas pretendidas.

No método de precipitação química o agente precipitante é gerado por meio de uma reação química lenta e homogénea, o que resulta na formação de cristais grandes e puros (Peixoto *et al.*, 2006). Para existir a precipitação do material pretendido são necessárias várias alterações do meio da solução: pH e solubilidade do meio (Zorel e Borges, 2009). Por fim, as nanopartículas precipitadas são então sujeitas a um processo de filtração e secas de modo a obter-se o material desejado.

2.1.6. Método de decomposição térmica

Este método de síntese é na generalidade dos casos barato, fácil de preparar e apresenta um maior rendimento e produtos com maior qualidade.

Dentro deste método existem vários procedimentos, sendo que atualmente o método de poliol e as suas variações é um dos mais utilizados para a obtenção de nanopartículas monodispersas. Neste tipo de síntese a oxidação de íons metálicos, com ou sem surfactante, ocorre num solvente orgânico com um elevado ponto de ebulição. Este solvente atua simultaneamente, como agente redutor e como meio para o crescimento das nanopartículas (Costa, 2013).

Recentemente os precursores mais utilizados são sais de acetatos ou acetilacetatos por exibirem uma menor toxicidade, terem baixa volatilidade e ainda por se conseguir um maior controlo sobre as nanopartículas formadas. Quando se pretende a formação de amostras monodispersas, as etapas de nucleação e crescimento ocorrem separadamente (Costa, 2013).

Numa síntese típica, o precursor de zircónia é adicionado a um agente estabilizante e colocado em solução, em atmosfera inerte. A temperatura é aumentada em patamares, que diferem de artigo para artigo dependendo do material que se pretende obter e das propriedades requeridas.

2.1.7. Métodos de secagem

Existem vários modos possíveis de secagem das nanopartículas, entre as quais: secagem em estufa, secagem por fluidos supercríticos (SFD), e *freeze drying*.

De seguida, abordam-se sumariamente cada um desses métodos:

Secagem em estufa

Neste tipo de secagem, as nanopartículas são colocadas a secar numa estufa com uma temperatura de cerca de 200°C, durante algumas horas, de modo a que todo o solvente contido na amostra evapore para se obter o produto final.

Secagem por fluidos supercríticos (SFD)

As nanopartículas são colocadas numa autoclave fechada na presença de uma dada quantidade de solvente (etanol por exemplo). É realizado um aumento gradual da temperatura que provoca um aumento de pressão, até serem atingidas a pressão e temperatura críticas. Para o caso do etanol a $P_c=61,48$ bar e a $T_c=240,75^\circ\text{C}$ (Dillon e Penoncello, 2004). Na Figura 5 encontra-se uma representação esquemática de uma secagem supercrítica.

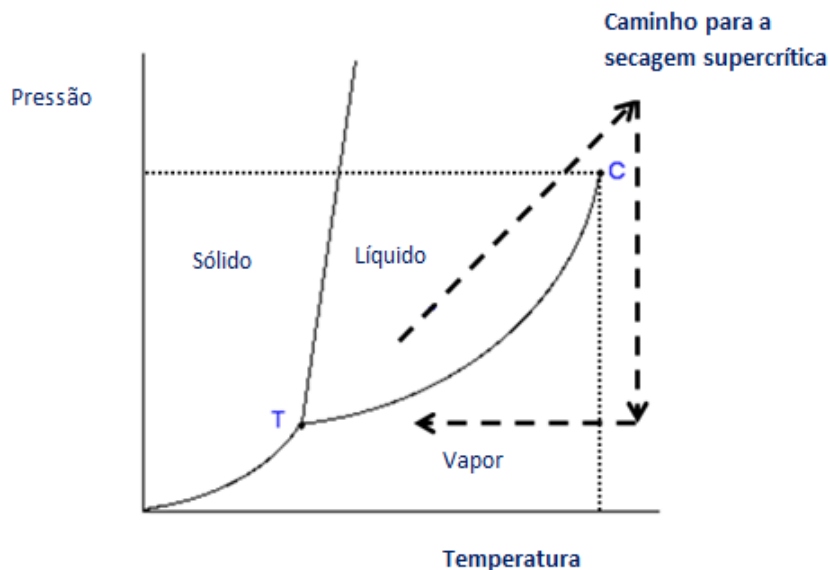


Figura 5 - Método de secagem por fluidos supercríticos.

Um dado importante a ser retido é que quando a temperatura se aumenta nunca se transpõe a linha de equilíbrio entre a fase líquida e ao vapor, dado que se pretende evitar a formação de meniscos e tensões de capilaridade.

No momento em que as condições supercríticas são ultrapassadas, procede-se à despressurização da autoclave, a temperatura constante o que faz com que seja removido todo o solvente na forma de fluido supercrítico e que a pressão baixe para a pressão atmosférica. Segue-se um processo de *flushing*, em que se faz passar azoto para retirar impurezas presentes na amostra. Por fim, deixa-se arrefecer a autoclave e retiram-se as nanopartículas de zircónia.

Secagem por *freeze drying*

Este tipo de secagem tem uso restrito para sistemas onde o solvente é a água, pois é necessário atingir temperaturas negativas para congelar o líquido em contacto com as nanopartículas. Este método é muito utilizado na indústria farmacêutica, por não ocorrer desnaturação das proteínas.

O processo tem várias etapas: i) começa-se por arrefecer a mistura a baixas temperaturas até surgirem os cristais de gelo; ii) de seguida a pressão vai ser reduzida de modo a que a temperatura e a pressão passem abaixo do ponto eutético ou ponto triplo. Por fim basta aquecer mantendo o vácuo constante, de modo a ocorrer a sublimação do solvente, ficando apenas o material pretendido (Niresha *et al.*, 2013)

3. Procedimento Experimental

Para obter as nanopartículas de zircónia na fase pretendida, foram testados três métodos de síntese e dois níveis de tratamento térmico do produto obtido. Estes serão descritos de seguida, bem como o procedimento de secagem das partículas, uma vez que se consideram apenas sínteses em solução.

3.1. Síntese pelo método de sol-gel

Tendo em consideração a Figura 3, foi testado um método baseado na conjugação da formação das nanopartículas de zircónia com a sua estabilização por meio da adição de ítria. O método de síntese usado baseou-se no artigo científico de Eltejaai *et al.* (2011).

Foram testadas várias quantidades molares de ítria, 0%, 8%, 12%, 17,5% e 20%, sendo este o único parâmetro que se alterou no procedimento que se descreve a seguir. Os cálculos das quantidades necessárias a este procedimento podem ser consultados no anexo A.

Os compostos usados como precursor, aditivo para estabilização de fase, solvente e catalisador básico foram, respetivamente: o oxinitrato de zircónia hidratado ($(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$, 99%, Aldrich), o nitrato de ítria hexahidratado ($(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, 99,8%, Aldrich), a água duplamente destilada e o hidróxido de amónia (NH_4OH , 25% NH_3 em H_2O , Fluka). Utilizou-se ainda água destilada e etanol ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$, 99,99%, Fluka) nas lavagens e no procedimento de secagem.

Numa síntese típica, insere-se o precursor de zircónia e o agente de estabilização em 100 ml de água duplamente destilada, submetendo a mistura a uma vigorosa agitação. Aumenta-se depois o pH da solução para 11, dado que segundo os artigos consultados, é o valor que apresenta melhores resultados em termos de área de superfície das nanopartículas, o que por sua vez, corresponde a um menor tamanho. Para tal, calibra-se o medidor de pH e, posteriormente adiciona-se amónia à solução até o valor de pH ser atingido.

Com todos os componentes presentes na solução, promove-se então a reação que dará origem ao material pretendido. Para isso, a solução é colocada num reator de vidro, sendo este transferido para um banho de óleo que se encontra a uma temperatura constante de 88°C. Aí a solução vai permanecer sob refluxo de água e agitação contínua durante 24 horas. O equipamento utilizado nesta parte pode ser visualizado na Figura 6.

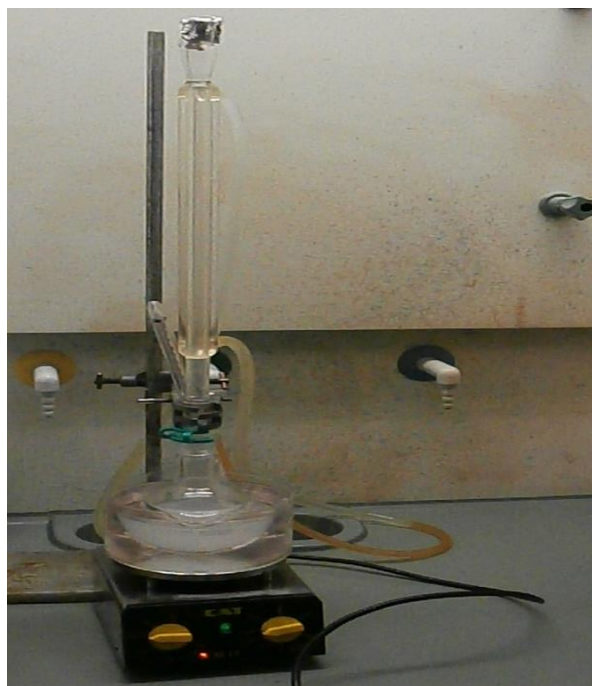


Figura 6 - Montagem experimental para o método sol gel.

Posteriormente, para recolher as partículas formadas da solução, esta é centrifugada a 7000 rpm durante 12 min. Depois de ocorrer a centrifugação, separa-se o líquido sobrenadante das nanopartículas. Segue-se uma etapa de sucessivas lavagens com água destilada, de modo a se retirar o hidróxido de amónia e subprodutos existentes no material de interesse. Por fim, as nanopartículas são re-suspendidas em etanol (solvente usado na secagem). A etapa de secagem será posteriormente descrita, dado que é igual para todos os procedimentos de síntese.

3.2. Método de decomposição térmica 1

Neste procedimento segue-se uma metodologia completamente diferente da anterior, sendo inspirado no trabalho de Salavati-Niasari *et al.* (2009). De acordo com os resultados destes autores, o procedimento usado origina partículas muito pequenas e na fase pretendida.

Para a implementação deste método de síntese, os reagentes utilizados como precursor, agente de nucleação e solvente foram respetivamente: o acetilacetonato de zircónio ($(C_5H_7O_2)_4Zr$), 98%, Aldrich), a oleilamina ($CH_3(CH_2)_7(C_2H_2)(CH_2)_8NH_2$), 70%, Aldrich) e a trifenilfosfina ($(P(C_6H_5)_3)$), 99%, Sigma Aldrich). Para além destes ainda se recorreu ao uso do etanol ((CH_3CH_2OH) , 99,99%, Fluka) para as etapas de lavagem e secagem.

Numa síntese típica, faz-se reagir 0,6 g de precursor com 5 ml de oleilamina a 150 °C. Posteriormente a solução é adicionada gradualmente a um reator no qual a trifenilfosfina

(solvente) se encontra a uma temperatura de 250°C. A montagem experimental usada pode ser consultada na Figura 7.



Figura 7 - Montagem experimental usada para a síntese pelo método de decomposição térmica.

A atmosfera é mantida inerte através da circulação de azoto. Tendo já todos os reagentes presentes no meio reacional, faz-se descer a temperatura para 245°C e mantém-se constante durante 90 minutos, sobre forte agitação e utilizando água como refluxo. No final desse período o meio reacional deixa-se arrefecer até atingir a temperatura ambiente. Os produtos finais são então lavados com etanol e centrifugados, de modo semelhante ao do procedimento anterior. No final da etapa de lavagem e separação procede-se também à secagem de modo a obter as nanopartículas.

3.3. Método de composição térmica 2

Este método é muito parecido com o anterior, sendo que as maiores diferenças são o uso de um solvente diferente e a implementação de dois patamares de temperatura em vez de apenas um. O procedimento experimental foi definido tendo por base o trabalho de Xu *et al.*, (2009).

Os reagentes utilizados como precursor, agente de nucleação e solvente foram respetivamente: o acetilacetonato de zircónio ($(\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4)$, 98%, Aldrich), a oleilamina ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2)$, 70%, Aldrich) e o éter benzílico ($(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2)$, 98%,

Aldrich). Para além dos compostos referidos, ainda se usou o etanol ((CH₃CH₂OH), 99,99%, Fluka) para as etapas de lavagem.

O aparato utilizado apresenta-se na Figura 7. Num procedimento típico de síntese, começa-se por misturar 0,6 g de precursor com 4ml de oleilamina e 1 ml de benzil éter e aquece-se a mistura dentro do reator de vidro sob vigorosa agitação, até 110°C. Quando esta temperatura é atingida, mantém-se a mesma constante durante 75 min. Nesta fase há a formação de múltiplos núcleos de zircónia (*seeds*) que irão crescer em simultâneo na etapa seguinte. De seguida procede-se a um novo aumento de temperatura até atingir os 300°C. Este é outro patamar de temperatura, o qual se irá manter por 45 minutos. Por fim, desliga-se o equipamento e deixa-se a arrefecer a mistura. O material obtido é, como nos métodos anteriores, lavado com etanol e centrifugado, sendo posteriormente seco.

3.4. Secagem por fluidos supercríticos

Nos procedimentos descritos anteriormente obtêm-se nanopartículas de zircónia em solução com etanol. Para as secar, recorreu-se à secagem supercrítica, para remover o solvente da amostra. É de salientar que este tipo de secagem é diferente da secagem por *freeze drying* utilizado nos procedimentos experimentais da literatura, para este tipo de partículas, e permite que haja uma menor aglomeração das partículas.

A solução é colocada num tubo de ensaio que se introduz numa autoclave onde será efetuada a secagem. A autoclave preenche-se com esferas de vidro (enchimento), de modo a ancorar o tubo de ensaio e ser necessária uma menor quantidade de solvente para o processo. A montagem experimental da secagem pode ser visualizada na Figura 8.



Figura 8 - Equipamento utilizado na secagem por fluidos supercríticos.

Existem dois modos diferentes de operação, um em que se enche todo o volume da autoclave com solvente, e outro em que se coloca o solvente até meio da autoclave e se pressuriza o recipiente com azoto. Ambos os procedimentos impedem que o líquido passe para o estado gasoso. Assim, evitam-se as tensões de superfície existentes no caso da secagem evaporativa, que levam a uma maior aglomeração do material. Na secagem das nanopartículas de zircónia utilizou-se o segundo modo de operação.

Com a autoclave já fechada, efetuam-se vários ciclos de *flushing* com azoto, para que a atmosfera da autoclave seja inerte. A temperatura sofre então um aumento gradual até 260°C, o que induz um aumento de pressão até ser atingido o valor de 80 bar. Deste modo garante-se que o etanol se encontra no estado supercrítico. O ponto crítico do etanol tem $T_c = 240,75^\circ\text{C}$ e $P_c = 61,48$ bar (Dillon e Penoncello, 2004). Passados alguns minutos em condições supercríticas, procede-se à despressurização da autoclave, a temperatura fixa, até se atingir a pressão ambiente, o que vai fazer com que todo o solvente presente na amostra e na autoclave seja retirado. No final são efetuados novamente vários ciclos de *flushing* para se retirarem algumas impurezas ainda presentes no sistema. A autoclave deixa-se arrefecer e, por fim, podem ser retiradas as nanopartículas de zircónia.

3.5. Calcinação

A partir dos procedimentos experimentais de síntese e da secagem chegamos ao material pretendido. Contudo, este deve ser submetido a elevadas temperaturas para que a fase cúbica seja obtida.

No método sol-gel, as nanopartículas de zircónia obtidas foram submetidas a duas temperaturas de calcinação diferentes. Uma parte da amostra foi submetida a uma temperatura de calcinação de 700°C e a outra a 1300°C, de modo a se observarem as diferenças existentes.

No caso dos procedimentos por decomposição térmica, só se efetuou uma temperatura de calcinação, a 700°C.

No processo de calcinação, as amostras são colocadas em cadinhos de alumina e estes são inseridos numa mufla. A temperatura da mufla é então incrementada gradualmente, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até atingir a temperatura requerida. A amostra fica 8 horas a essa temperatura e, por fim, deixa-se arrefecer, obtendo-se assim as nanopartículas de zircónia pretendidas.

As experiências realizadas encontram-se listadas na Tabela 3 bem como a nomenclatura a elas associadas. De salientar que as sínteses foram efetuadas várias vezes, por se obter pouca quantidade de material em cada uma.

Tabela 3 - Diferentes estudos realizadas no âmbito da síntese das nanopartículas de zircónia.

Método de Síntese	Amostra	Temperatura de calcinação °C		
		0	700	1300
Sol-gel	0% ítria	Z	Z_700	Z_1300
	8% ítria	8YSZ	8YSZ_700	8YSZ_1300
	12% ítria	12YSZ	12YSZ_700	12YSZ_1300
	17,5% ítria	17,5YSZ	17,5YSZ_700	17,5YSZ_1300
	20% ítria	20YSZ	20YSZ_700	20YSZ_1300
Decomposição térmica 1	ZrO ₂ _Solvente (TPP)	ZrO2_1	ZrO2_1_700	-
Decomposição térmica 2	ZrO ₂ _Solvente (benzil éter)	ZrO2_2	ZrO2_2_700	-

4. Técnicas de Caracterização

Depois do processo de síntese interessa, então, caracterizar as nanopartículas de zircónia obtidas. Deste modo, pretende verificar-se quais as fases presentes na amostra e a relação entre estas e as condições do meio reacional e posterior tratamento térmico.

No presente trabalho as técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais foram: análise elemental (AE), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR), difração de raios x (*X-ray Diffraction* – XRD), microscopia eletrónica de varrimento (*Scanning electron microscopy* – SEM) e Dispersão dinâmica da luz (*Dynamic Light Scattering*-DLS). De seguida será feita uma abordagem sucinta sobre cada uma delas, por forma a ficar claro o motivo da sua utilização.

4.1. Análise Elemental

A análise elemental é normalmente utilizada para quantificar certos elementos químicos presentes numa determinada amostra. Normalmente todos os compostos orgânicos são constituídos por elementos básicos, tais como: carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O), azoto (N), enxofre (S) e halogéneos. Assim sendo e como o caso em estudo é a síntese de um inorgânico, pode-se saber qual a percentagem de compostos orgânicos remanescentes na amostra.

Esta técnica utiliza dois estágios. No primeiro ocorre uma combustão *flash* que converte a amostra em gases de combustão e no segundo esses produtos de combustão irão ser separados numa coluna de cromatografia, dando assim entrada num detetor que quantifica os produtos.

Na realização desta técnica é necessário recorrer a dois procedimentos, um para quantificar a presença de C, H, N, S e outro para quantificar a presença de O. No primeiro, a amostra é colocada num contentor de estanho, o qual se localiza no interior de um *autosampler*. As amostras sofrerão então um processo de purga em intervalos de tempo pré-determinados, num reator de combustão, utilizando-se hélio como gás de transporte. O reator é então aquecido até uma temperatura de 900°C. Para se obter uma combustão completa, torna-se necessário o enriquecimento da corrente de hélio com oxigénio puro. Deste modo obtêm-se os gases de combustão CO₂, H₂O, N₂ e SO₂ que traduzem respetivamente as quantidade de C, H, N e S presentes na amostra. Estes são posteriormente transportados para a coluna cromatográfica, onde são separados e quantificados por um medidor de condutividade

térmica, o que emite um sinal proporcional à concentração de cada componente em análise. No caso em estudo não é necessário a avaliação da quantidade de enxofre presente na amostra, pois este composto não intervém nos métodos de síntese das nanopartículas de zircónia.

Nesta análise recorreu-se ao equipamento *EA 1108 CHNS-O*, da *Fisons Instruments*.

4.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica é a mais utilizada na espectroscopia de infravermelho e dá informação sobre as ligações químicas presentes na amostra analisada.

No FTIR, a radiação com comprimento de onda na região do infravermelho passa pela amostra, sendo parte desta radiação absorvida e outra parte transmitida. A razão da intensidade depois e antes da incidência na amostra, em função do comprimento de onda da absorção, dá origem ao espectro de transmitância da mesma. Cada ligação química tem uma absorção no infravermelho característica, com um comprimento de onda dependente da energia envolvida em transições vibracionais dessa ligação. Desta forma, podem distinguir-se os seus componentes estruturais. Geralmente, para este método, a faixa de números de onda utilizada varia entre 4000 a 400 cm^{-1} (Brundle *et al.*, 1992).

Para a execução (Kenkel, 2003) desta técnica de análise torna-se necessário a preparação de pastilhas. Estas são inseridas num porta-amostras e devem ser finas e transparentes para que sejam facilmente atravessadas pela radiação infravermelha. As pastilhas consistem numa mistura de amostra com KBr (não absorvente) em uma proporção mássica de 1:100. Para a realização da análise de uma amostra é necessário a elaboração de duas pastilhas. Uma que contém apenas o KBr, tendo por isso a designação de branco, e outra em que o KBr é misturado com a amostra. O branco é utilizado para que o seu espectro seja subtraído ao da amostra, de modo a que o resultante origine apenas a informação pretendida. O KBr utilizado é moído e posteriormente pesado de modo a dar origem à proporção requerida. Faz-se o mesmo com a amostra. Depois a mistura é colocada a secar a 60°C durante 24 horas, de forma a minimizar a interferência causada pela adsorção de água. A seguir procede-se à elaboração da pastilha e para tal coloca-se a mistura no molde prensando-a. Por fim, coloca-se a pastilha no equipamento de FTIR e obtém-se o espectro correspondente.

O equipamento utilizado para a aplicação desta técnica é da marca *Jasco*, modelo *FT/IR 4200*. Para obter o espectro do FTIR utilizaram-se 64 *scans* e uma resolução de 4.0 cm^{-1} .

4.3. Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X é extremamente versátil e não destrutiva. É amplamente usada para identificação e determinação quantitativa das várias fases cristalinas presentes em múltiplos materiais.

Na sua execução um feixe de raios-X monocromático incide sobre a amostra, sendo então os raios difratados pelos elétrons presentes no material de interesse e recolhidos num detetor. Neste, as ondas irão ser sobrepostas e dar origem a um difractograma característico das fases presentes na amostra. Existem dois tipos de interferências originadas pela sobreposição de raios-X difratados: construtiva ou destrutiva. Na interferência construtiva as ondas difratadas sobrepõem-se (ondas em fase), resultando numa ampliação da onda electromagnética. Na interferência destrutiva, por sua vez, as ondas encontram-se fora de fase o que leva ao cancelamento da intensidade da radiação escolhida.

Para ocorrer interferência construtiva, tem que ser respeitada a lei de Bragg, dada pela seguinte equação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Nesta, o ângulo de incidência dos raios-X é representado por θ , d é referente á distância entre os planos paralelos de átomos no cristal, λ é o comprimento de onda dos raios incidentes na amostra e n é a ordem de difração.

Para determinar os ângulos de difração, a amostra é colocada no difratómetro. Neste, tanto o suporte da amostra como o detetor são movidos em arco. Os dados assim obtidos são depois representados num difratograma que relaciona a intensidade do sinal de difração com 2θ . (Kenkel, 2003).

Pela equação de Bragg (equação 1), os difratogramas podem ser convertidos em coordenadas espaciais d . Considerando a distância entre planos paralelos e cada tipo de plano representado pelos índices de Miller (hkl), é possível calcular as dimensões da célula unitária das fases indexadas avaliando os seus parâmetros de rede (a, b, c) e ângulos interaxiais (α, β, γ). Cada sistema cristalográfico apresenta uma relação própria entre estes parâmetros (Smart e Moore, 2005).

Tabela 4 - d em função dos índices de Miller e dos parâmetros de rede ⁽¹⁾.

Sistema de rede	
Cúbica	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínica	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
Ortorrômbica	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

(1) Baseada em Loye (2013).

O tamanho das cristalites das diferentes fases presentes na amostra pode ser estimado recorrendo à equação de Scherrer (equação 2). A aplicabilidade desta equação é apenas limitada a partículas com tamanhos superiores a 100 nm (Cullity, 1978).

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

τ - Tamanho médio das cristalites do material.

K - Número adimensional depende da forma das partículas e normalmente é usado 0,9 como valor de referência para partículas de forma desconhecida.

λ - Comprimento de onda dos raios-X.

β - Área do pico mais alto a meio altura (em radianos).

θ - Ângulo de Bragg.

Para a realização do ensaio, a amostra foi colocada dentro de um suporte próprio e inserida no interior do equipamento. O equipamento utilizado é da marca Bruker 8D-Advance. A fonte de raios-X utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,154184\text{nm}$) o tempo de aquisição utilizado foi de 5 s e o passo foi de $0,03^\circ$. Os programas utilizados para tratar os resultados foram: EVA e TOPAS, recorrendo-se ainda às fichas de fase do ICDD (International Centre for Diffraction data).

4.4. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento é muito utilizada para se poder observar o tamanho de partículas, a morfologia e a topografia da superfície de um dado material. É um método com uma vasta faixa de ampliações, situada entre 15x a 100000x e com uma resolução de cerca de 5 nm (Allen,1997).

Na microscopia eletrónica de varrimento, a amostra é bombardeada por um feixe de eletrões que varrem parte da sua superfície. A interação entre o feixe e os eletrões de valência dos elementos da amostra origina uma emissão de eletrões secundários do material (ejeção dos eletrões externos dos átomos), que por sua vez vão ser recolhidos num detetor, o qual vai possibilitar a formação de uma imagem que varia naturalmente com a ampliação utilizada.

O SEM é constituído por uma coluna de eletrões, câmara de amostra, sistema da bomba de vácuo e ainda por um sistema de controlo eletrónico e de imagem. Durante este tipo de análises, o sistema é mantido sob vácuo, para eliminar a interação dos eletrões com as moléculas presentes na atmosfera envolvente. Normalmente procede-se à aplicação de um filme fino de material condutor sobre a amostra (normalmente ouro), para se poderem observar materiais com condutividade elétrica baixa. Nestes casos, sem a película, os eletrões acumulam-se na superfície provocando um brilho intenso que impossibilita uma boa visualização da amostra. Para a aplicação da técnica à zircónia foi portanto necessário a aplicação deste revestimento de ouro. Essa deposição decorreu em vácuo durante 30 segundos.

A análise de microscopia eletrónica de varrimento foi efetuada num equipamento de marca *JEOL*, modelo *JMS-5310*.

4.5. *Dynamic light scattering (DLS)*

Esta técnica é utilizada quando se pretende aferir o tamanho médio de nanopartículas em solução e sua distribuição.

Num procedimento típico, a solução com as nanopartículas dispersas é irradiada por um laser de luz monocromático e as flutuações na intensidade da luz dispersa são medidas em função do tempo. A intensidade medida serve para determinar o tamanho e distribuição de tamanhos das partículas presentes em solução.

As partículas em solução não se encontram em estado estacionário, mas movem-se aleatoriamente devido a colisões que vão tendo com as moléculas do solvente. Este tipo de movimento é denominado por movimento Browniano, o que leva a que possa utilizar a equação de Stokes-Einstein, que relaciona a velocidade da partícula em solução com o seu raio hidrodinâmico. A equação é apresentada a seguir:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (3)$$

Nesta a velocidade de difusão é representada por D , k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade da solução e a o raio hidrodinâmico da partícula. Segundo a

equação (3), partículas mais pequenas têm uma maior velocidade de difusão do que partículas de maior tamanho e este é o conceito chave na técnica de DLS.

Para a realização desta técnica a amostra foi dispersa em etanol e depois colocada na cuvete para, posteriormente, ser colocada dentro do equipamento para efetuar a análise. A análise de DLS foi efetuada num equipamento de marca *Zetasizer Nano Zs*.

5. Discussão de resultados

No âmbito da síntese de nanopartículas de zircónia foram testados diferentes procedimentos e temperaturas de calcinação, como descrito na secção anterior, de forma a poder agora identificar o procedimento que origina uma maior proporção de fase cúbica, visto ser esta a fase que permite uma maior panóplia de aplicações.

As nanopartículas de zircónia obtidas pelo método sol-gel deram origem a três tipos de amostras: nanopartículas sem qualquer tipo de tratamento térmico, nanopartículas com um processo de calcinação a 700°C e outras calcinadas a 1300°C. Por outro lado, nas nanopartículas obtidas por métodos de decomposição térmica apenas se aplicou tratamento térmico a 700°C.

O procedimento de síntese sol-gel deu origem a partículas de cor branca. Mesmo depois de calcinadas, as nanopartículas de zircónia continuaram a apresentar a mesma cor, porém as partículas sujeitas a tratamento térmico apresentaram uma maior dureza e notou-se ainda a formação de um maior número de aglomerados. Por outro lado os métodos de decomposição térmica deram origem a nanopartículas ligeiramente amareladas, devido essencialmente ao revestimento de oleilamina nestas de acordo com a Figura 9 b). A Figura 9 ilustra a diferença entre as duas tonalidades.



Figura 9 - Nanopartículas obtidas pelos métodos: a) sol-gel, b) decomposição térmica.

Para se saber que componentes constituem o material, em termos das fases, foi necessário recorrer a técnicas de análise. De seguida apresentam-se os resultados de caracterização das amostras, bem como a sua análise, subdividindo-se estas de acordo com a técnica utilizada.

5.1. Análise elemental

A quantidade mássica dos elementos químicos N, C, H e S obteve-se através da utilização da técnica de análise elemental, para avaliar a presença de possíveis contaminantes (resíduos da síntese) ou subprodutos gerados na síntese da amostra. Assim de seguida, vão ser discutidos os resultados da análise elemental, começando pelo método de sol-gel e passando posteriormente para os métodos de decomposição térmica.

5.1.1. Método sol-gel

Os materiais sintetizados por este método foram sujeitos à análise elemental. Procedeu-se ao estudo das nanopartículas obtidas sem qualquer tipo de calcinação, e das nanopartículas calcinadas a 700°C e 1300°C, de forma a estudar as diferenças induzidas pelo aumento da temperatura de calcinação.

▪ Nanopartículas sem tratamento térmico.

Os resultados obtidos pela análise elemental para as amostras sem qualquer tipo de tratamento térmico encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise elemental das amostras do procedimento de sol-gel sem calcinação.

Amostra	Elemento químico			
	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
Z	0,115	4,870	2,275	≤100 ppm
8YSZ	0,108	3,467	1,963	≤100 ppm
12YSZ	0,089	3,311	1,852	≤100 ppm
17,5YSZ	0,081	3,778	2,002	≤100 ppm
20YSZ	0,093	5,150	1,936	≤100 ppm

Existe uma baixa quantidade de azoto (N) na amostra, cerca de 0,1%, que é resultante de resíduos de grupos nitratos e iões amónia que não se conseguiram retirar na etapa de lavagem ou na de secagem. Para reduzir este valor, seria necessário o uso de uma maior quantidade de ciclos de lavagens. No entanto, quanto mais lavagens se efetuam, menor é a quantidade de nanopartículas obtidas no final, dado que parte delas serão arrastadas pelo solvente da lavagem devido à sua pequena dimensão. A quantidade de enxofre (S) é praticamente nula, o que seria de esperar já que os compostos utilizados no procedimento experimental não contêm este elemento. A presença de hidrogénio (H) deve-se aos solventes não evaporados (água e etanol), a resíduos de base (NH₄OH) e aos grupos hidróxido

resultantes das reações de hidrólise dos precursores, grupos esses que vão servir para a cadeia do óxido de metal ir aumentando por reações de condensação.

Perante a presente análise encontra-se ainda uma elevada presença de carbono (C) nas amostras, que varia entre 3% e 5%, mas não se deteta nenhuma correlação com a quantidade de ítria apesar de a amostra 20YSZ ser a que apresenta um valor maior. A sua presença deve-se ao uso do solvente de secagem etanol, que fica em parte absorvido na amostra, dado que é o único composto usado que contém átomos de carbono na sua estrutura. Possivelmente este não é totalmente removido na secagem por fluidos supercríticos, ficando a amostra com resíduo do mesmo.

▪ **Nanopartículas calcinadas a 700°C**

De seguida serão analisadas as amostras que foram calcinadas a 700°C, cujos resultados da análise elemental se apresentam na Tabela 6.

Tabela 6 - Análise elemental das amostras do procedimento de sol-gel calcinadas a 700°C.

Amostra	Elemento químico			
	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
0YSZ	0,229	0,406	0,627	≤100 ppm
8YSZ	0,251	0,421	0,690	≤100 ppm
12YSZ	0,155	0,703	0,657	≤100 ppm
17,5YSZ	0,237	1,088	0,796	≤100 ppm
20YSZ	≤100 ppm	0,422	0,594	≤100 ppm

O valor da quantidade de azoto parece ter aumentado, no geral, em relação às amostras sem qualquer tipo de tratamento térmico. A sua presença deve-se ao facto de as sínteses levarem a uma pequena quantidade de nanopartículas de zircónia. Tal variação deve-se à variabilidade da eficiência da lavagem das amostras, pois como cada síntese só produz uma pequena quantidade de nanopartículas, são necessárias várias sínteses para obter o material para todas as análises. No entanto, os valores obtidos para a % N mantêm-se baixos, sendo o valor mais elevado de apenas 0,25%. O enxofre mantém-se com valores praticamente nulos, pelo motivo já referido.

Os valores de carbono e hidrogénio sofreram um decréscimo acentuado, o que se deve à etapa de calcinação a 700°C. Deste modo, a maior parte dos resíduos de solventes e dos grupos hidróxido foi degradada, conduzindo a uma consequente diminuição das quantidades

de C e H remanescentes. Efetivamente, a percentagem de C não ultrapassa 1,1% e a percentagem máxima de oxigénio é de 0,8%.

- **Nanopartículas calcinadas a 1300°C**

Apresentam-se e discutem-se agora os resultados da análise elemental para as amostras que sofreram um tratamento térmico a 1300°C – Tabela 7.

Tabela 7 - Análise elemental de amostras do procedimento sol-gel calcinadas a 1300°C.

Amostra	Elemento químico			
	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
0YSZ	0,170	0	0,285	0
8YSZ	0,299	0,014	0,114	0
12YSZ	0,233	0,009	0,218	0
17,5YSZ	0,294	0	0,310	0
20YSZ	0,292	0	0,298	0

A contaminação pelo elemento azoto proveniente de iões nitrato e amónia residuais apresenta uma grande resistência à degradação a elevadas temperaturas mantendo-se um valor da % N praticamente constante ou até com uma ligeira subida. Uma hipótese que se pode colocar é a reação do Zr com o azoto do ar durante a calcinação ou a fixação do azoto de contaminação da amostra por reação com o Zr, sendo estes processos favorecidos pelo aumento da temperatura. Nestes processos pode então ocorrer a formação de nitreto de zircónio (ZrN) se assim for, é normal que a quantidade de azoto seja resistente a elevadas temperaturas, dado que o ponto de fusão do ZrN é de 2980°C.

O carbono apresenta um elevado decréscimo com o aumento da temperatura de calcinação. Assim, em três amostras a sua quantidade mássica é nula e nas outras duas é desprezável. Este facto apresenta uma série de vantagens para aplicações biomédicas, onde a presença de carbono na zircónia não é desejada.

O hidrogénio apresenta um decréscimo acentuado em relação a valores obtidos com a calcinação a 700°C e, por sua vez, em relação à amostra sem qualquer tipo de tratamento térmico. Desta vez, apresenta valores que variam entre os 0,1% a 0,3%, o que representa 10% do valor inicialmente detetado.

Pode então concluir-se que as amostras calcinadas a 1300°C são as que apresentam uma menor percentagem de contaminantes, como era de esperar devido às elevadas

temperatura a que são sujeitas. Assim, grande parte dos compostos residuais presentes na amostra é degradada, ou vaporizada, sendo libertados durante os estágios de calcinação.

A seguir, serão então discutidos os resultados obtidos para os métodos de decomposição térmica.

5.1.2. Método de decomposição térmica 1

Os resultados obtidos para as nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 1 com e sem tratamento térmico, estão presentes na Tabela 8.

Tabela 8 - Análise elemental das amostras do método de decomposição térmica 1, com e sem calcinação.

Calcinação (°C)	Elemento químico			
	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
-	0,341	3,556	2,335	0
700	0,198	0,397	0,309	0

As amostras sem calcinação apresentam uma quantidade de azoto superior à obtida pelo método de sol-gel. Este é proveniente da oleilamina presente no processo, que reveste depois as nanopartículas. No entanto, quando as nanopartículas de zircónia obtidas são submetidas a temperaturas de calcinação de 700°C, certa parte dos grupos amina é degradada, caindo o valor da %N sensivelmente para metade.

Quanto aos valores de carbono e hidrogénio, esses devem-se ao acetilacetato presente no precursor de zircónia, à oleilamina que também exhibe uma longa cadeia carbonada, e ainda possíveis vestígios de trifetilfosfina. Pensa-se que a maior contribuição deverá ser da oleilamina, por constituir o revestimento das nanopartículas. Quando as nanopartículas são submetidas a tratamento térmico, a presença destes compostos cai consideravelmente, atingindo pouco mais de 10% do valor inicial devido à degradação conferida pela elevada temperatura.

Para o enxofre, como era de esperar, os valores obtidos são nulos dado que nenhum dos compostos que é utilizado no método de decomposição térmica 1 tem S na sua composição.

5.1.3. Método de decomposição térmica 2

Seguidamente vão ser discutidos os resultados da análise elemental obtidos para o método de decomposição térmica 2 – Tabela 9.

Tabela 9- Análise elemental das amostras do método de decomposição térmica 2, com e sem calcinação.

Calcinação (°C)	Elemento químico			
	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
-	0,327	1,862	2,502	0
700	0,114	0,391	0,234	0

Como se pode ver pela Tabela 9, a composição do azoto baixou ligeiramente. Embora também se use oleilamina no processo, o volume usado é de 4 ml em vez dos 5ml do procedimento anterior. Como seria de esperar para temperaturas de calcinação superiores, os valores de azoto diminuem.

O valor de carbono observado é cerca de metade daquele obtido para o procedimento de decomposição térmica anterior. Este facto deve-se principalmente à diminuição da quantidade de oleilamina. Quando se efetua o tratamento térmico para as nanopartículas, o valor de carbono sofre um decréscimo para 0,4%, que é muito idêntico nos dois métodos de decomposição térmica.

O hidrogénio porém, na amostra não calcinada aumentou um pouco o seu valor em relação ao procedimento de decomposição térmica 1. Isto deve-se essencialmente ao uso de benzil éter como solvente, que contém mais hidrogénios livres que a trifenilfosfina. No entanto, no caso da amostra com tratamento térmico, o valor da % H, cai para 10% do valor inicial, o que também já se tinha observado anteriormente.

Os valores obtidos pelos métodos de decomposição térmica são muito semelhantes entre si e com aqueles obtidos pelos métodos de sol-gel, apresentando um ligeiro aumento de azoto e uma diminuição do teor de carbono e hidrogénio para as mesmas condições de tratamento térmico. Isto advém principalmente da presença do revestimento de oleilamina das nanopartículas.

5.2. FTIR

Para identificar os grupos químicos estruturais presentes nas amostras, estas foram analisadas pela técnica de FTIR. Os resultados apresentam-se a seguir.

5.2.1. Método de Sol-gel

- Nanopartículas sem tratamento térmico

Para começar vão ser discutidos os resultados obtidos para as amostras que não sofreram nenhum processo de calcinação. Deste modo, ficamos a saber a influência que as diferentes quantidades de ítria têm nos resultados obtidos. Os espectros de FTIR obtidos podem ser visualizados na Figura 10.

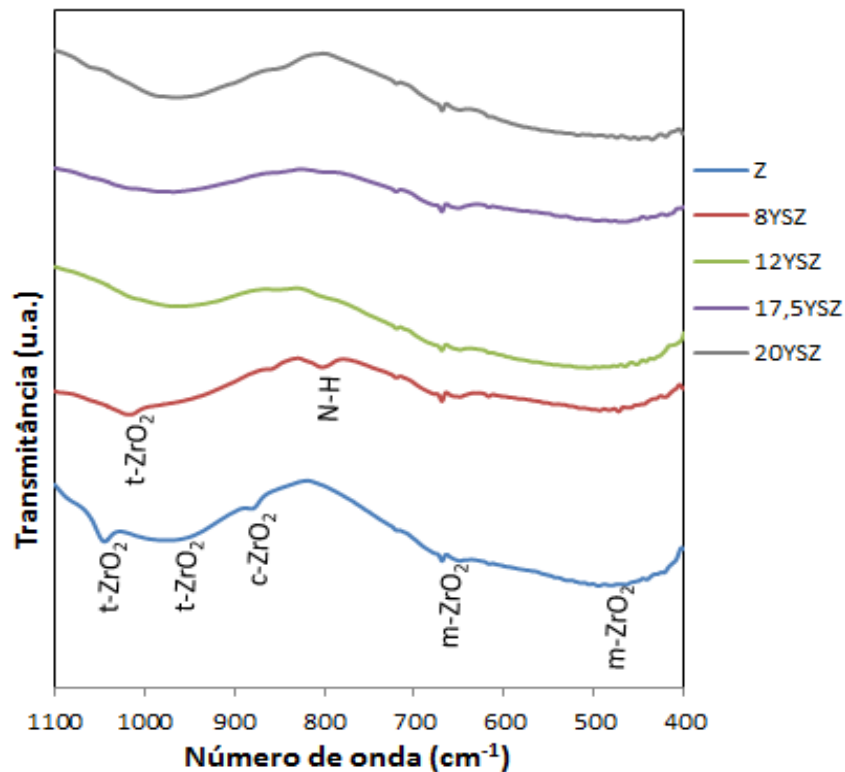


Figura 10 - FTIR das amostras do método sol-gel sem calcinação (t-fase tetragonal, c-fase cúbica, m-fase monoclinica).

Os espectros apresentados na Figura 10 não têm picos muito salientes, uma vez que se trata de compostos inorgânicos e estes apresentam picos de fraca intensidade. O facto de a amostra não sofrer qualquer tipo de tratamento térmico também tem uma forte influência, pois o material obtido pode ter as fases ainda pouco desenvolvidas, havendo assim um menor número de ligações características destas.

Os picos ou bossas obtidos entre 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} são característicos da fase tetragonal, segundo o estudo realizado por Dwivedi *et al.* (2011). Apesar de existir um pico em 1044 cm^{-1} , este foi também assinalado como sendo resultante da presença da fase tetragonal, pois está muito próximo da faixa característica desta fase e porque, pela sua

estrutura, parece ter origem no desvio do pico em $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. A 880 cm^{-1} existe um pico pequeno, o qual representa a presença da fase cúbica segundo Salavati-Niasari *et al.* (2009).

De seguida encontram-se pequenos picos na zona dos 670 cm^{-1} e outro na zona de 460 cm^{-1} a 490 cm^{-1} que vai variando com a quantidade de ítria, estes são característicos da fase monoclinica, segundo Jayakumar *et al.* (2011). Existe ainda um pico a 802 cm^{-1} que é característico da ligação N-H e que apenas se observa na amostra com 8% de ítria (ver imagem presente no anexo B). Esta interferência deve-se à presença de hidróxido de amónia. Como foi referido na análise elemental, nestas amostras existe a presença de azoto residual, o que está de acordo com este pico vestigial. Não existem alterações relevantes destes picos em função da quantidade de ítria e também nenhum dos espectros apresenta bandas/picos de fase cúbica, o que leva a concluir que é necessário o tratamento térmico das amostras para obter as fases de zircónia mais estruturadas/organizadas e para estabilizar a zircónia na fase cúbica.

▪ Nanopartículas calcinadas a 700°C

A seguir serão apresentados e discutidos os espectros das amostras que sofreram um tratamento térmico a 700°C – Figura 11.

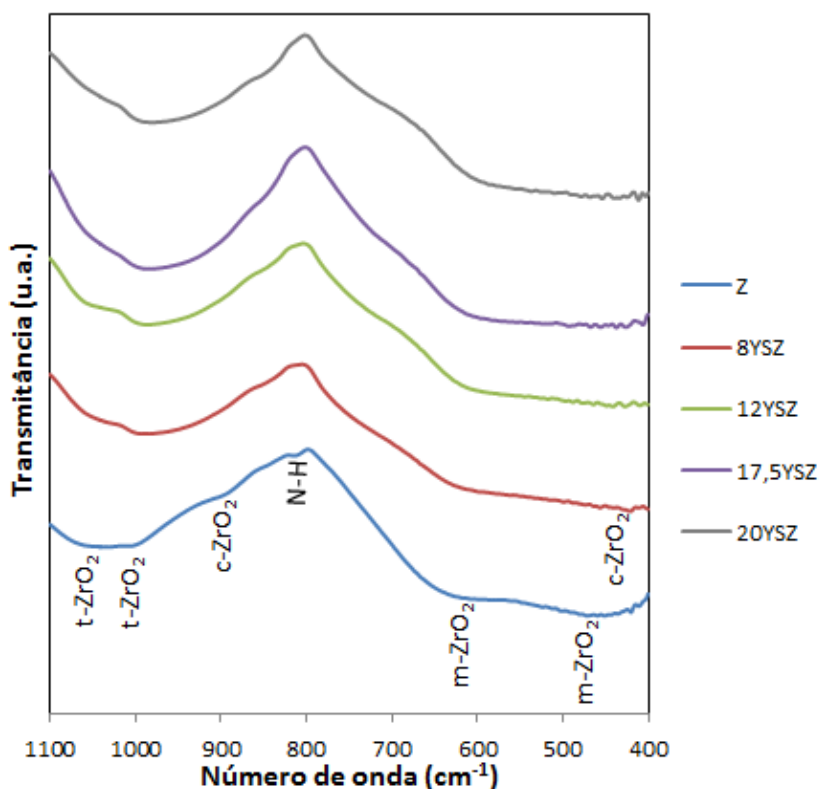


Figura 11 - FTIR das amostras do método sol-gel com calcinação a 700°C .

Como se pode verificar pela Figura 11, com a aplicação de tratamento térmico a 700°C, as bossas ou picos obtidos apresentam uma maior intensidade do que na ausência de calcinação (comparar com a Figura 10).

A presença da fase tetragonal é ainda mais evidente e as bandas características variam entre 1033 cm^{-1} e 980 cm^{-1} o que está de acordo com os fenómenos apresentados em Dwivedi *et al.* (2011). Como já referido anteriormente, o pico a 1033 cm^{-1} é referente a uma pequena translação da fase tetragonal.

A seguir encontram-se pequenas bandas da fase monoclinica entre os números de onda 640 cm^{-1} e 467 cm^{-1} . Estas bandas encontram-se na mesma zona que as que foram obtidas para nanopartículas sem tratamento térmico.

A partir de uma concentração de 8% de ítria, começam a aparecer de forma mais evidente um conjunto de pequenos picos $\sim 450\text{cm}^{-1}$, que são característicos da fase cúbica (Ali e Zaki, 2001).

- **Nanopartículas calcinadas a 1300°C**

Por fim, vão ser analisados os espectros de FTIR das amostras calcinadas a 1300°C. Estes encontram-se na Figura 12.

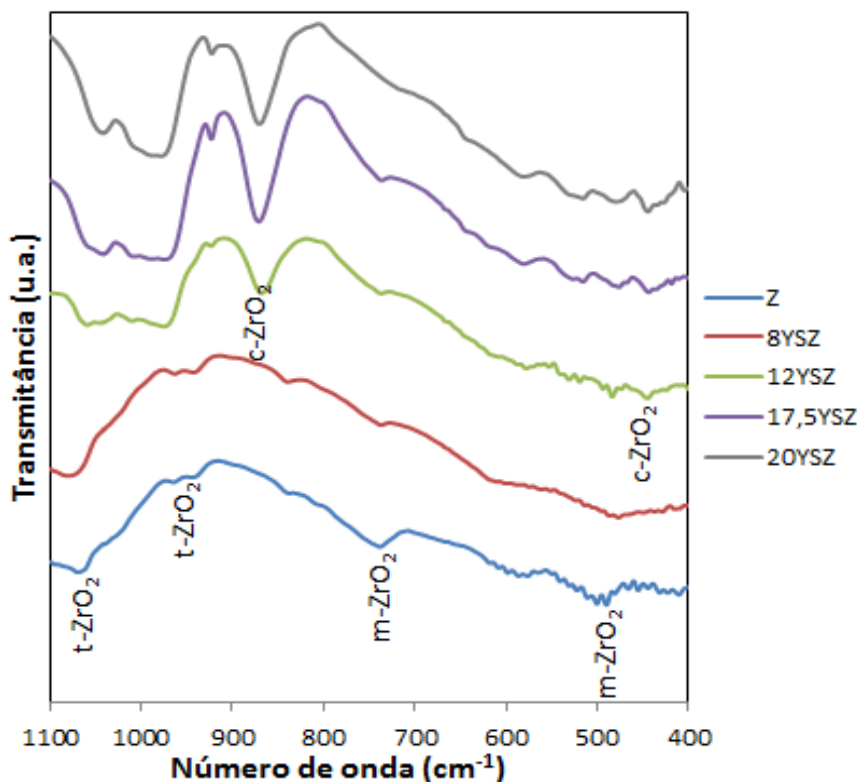


Figura 12 - FTIR das amostras do método sol-gel com calcinação a 1300°C.

Na Figura 12 estão assinaladas as principais fases obtidas. Algumas delas mantêm-se desde as amostras sem qualquer tipo de calcinação. A fase cúbica começa a aparecer de forma mais significativa para uma percentagem de 12% de ítria, surgindo nos números de onda de 870 cm^{-1} e 450 cm^{-1} , valores típicos da mesma segundo Salavati-Niasari *et al.* (2009). O pico característico da nanocristalite cúbica presente a 870 cm^{-1} aumenta com a quantidade de ítria presente na amostra, aparecendo de forma notória para 12% de ítria e atingindo o seu valor máximo em 17,5% de ítria, parecendo depois estabilizar.

Quanto à intensidade dos picos na fase tetragonal, também existe um aumento com a quantidade de ítria presente na síntese da amostra.

Segundo a análise por FTIR, a melhor forma de produzir zircónia na fase cúbica por sol-gel seria com 17,5% de ítria e posterior calcinação do produto a 1300°C . De referir que a % de ítria é a que foi estimada teoricamente pela quantidade de Y adicionado ao sistema. Terá sempre que se considerar como um valor máximo, já que a formação de ítria a partir de ítrio pode não ser completa.

De modo a ter uma melhor perceção da evolução dos espectros de FTIR com a temperatura de calcinação escolheu-se a amostra de 17,5YSZ que dava melhores resultados, e compararam-se os espectros obtidos para esta – Figura 13.

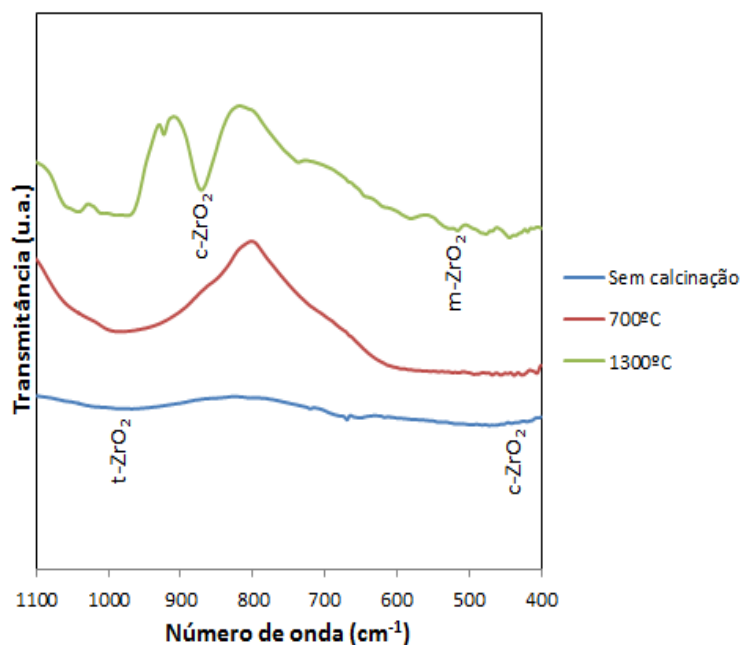


Figura 13 - Espectros de FTIR de nanopartículas obtidas pelo método de sol-gel para 17,5% de ítria e para os diferentes tratamentos térmicos.

Para a amostra não calcinada, o perfil obtido tem curvas suaves apresentando poucos picos e transmitância reduzida. Já com a adição de um passo de tratamento térmico, os espectros começam a exibir maiores picos e bandas.

A fase tetragonal começa por ser levemente notada nas nanopartículas sem calcinação, depois exibe uma grande bossa nas nanopartículas calcinadas a 700°C e, por fim dá origem a três picos bem definidos quando se utiliza uma temperatura de calcinação de 1300°C.

A fase cúbica exibe um ligeiro aumento para com a temperatura de calcinação números de onda na ordem dos 450 cm^{-1} . A nanocrystalite de fase cúbica notada a um comprimento de onda de 860 cm^{-1} apenas se distingue claramente a uma temperatura de tratamento térmico de 1300°C.

Para a fase monoclinica também se regista um aumento dos seus picos com o aumento da temperatura de calcinação, no entanto com o aumento brusco das outras fases este torna-se pouco significativo.

5.2.2. Método de decomposição térmica 1

Os resultados de FTIR para as nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 1 encontram-se na Figura 14.

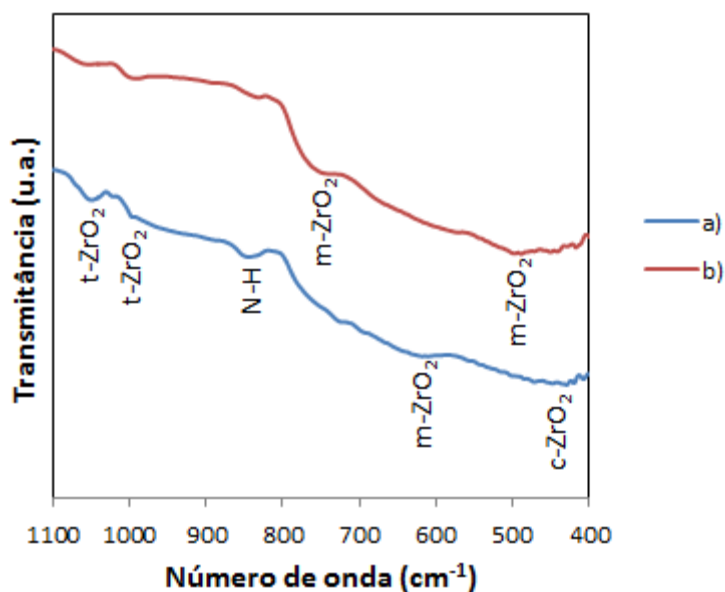


Figura 14 - Espectros de FTIR das nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 1: a) nanopartículas sem tratamento térmico, b) nanopartículas calcinadas a 700°C.

Na Figura 14 estão assinaladas as principais fases obtidas. A 1050 cm^{-1} e a 990 cm^{-1} estão assinalados dois picos referentes à fase tetragonal. Como já foi referido anteriormente o pico de maior número de onda representa uma translação da fase tetragonal.

A 840 cm^{-1} encontra-se um pico referente á ligação de N-H (ver anexo B). A transmitância deste pico parece diminuir para as nanopartículas de zircónia calcinadas a 700°C.

Para números de onda mais baixos, verifica-se a presença de vários picos referentes à fase monoclinica: 740 cm^{-1} , 610 cm^{-1} , 490 cm^{-1} (Jayakumar *et al.* 2011). Encontram-se ainda picos na zona dos 450 cm^{-1} a 430 cm^{-1} referentes à presença da fase cúbica (Salavati-Niasari *et al.*,2009). Para uma temperatura de calcinação superior nota-se um aumento na transmitância dos picos, no entanto no geral não existem muitas diferenças assinaláveis.

5.2.3. Método de decomposição térmica 2.

De seguida serão apresentados os resultados obtidos para as nanopartículas de zircónia derivadas do método de decomposição térmica 2, sem e com tratamento térmico a 700°C - Figura 15.

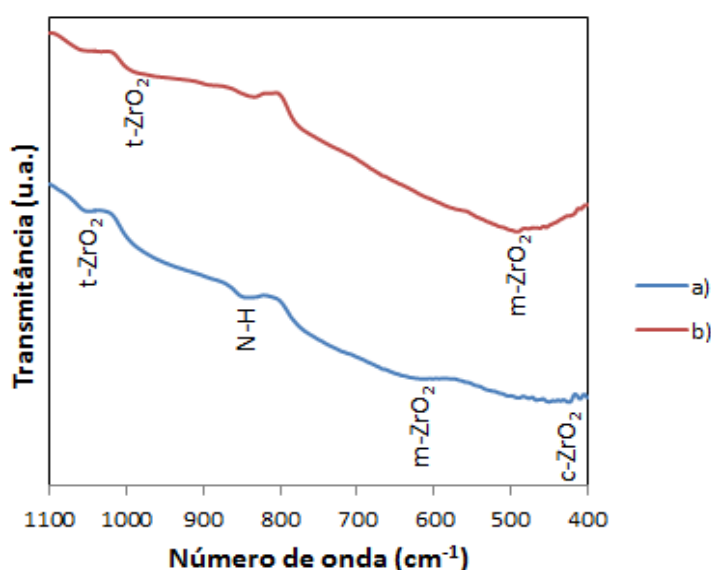


Figura 15 - Espectros de FTIR das nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 2: a) nanopartículas sem tratamento térmico, b) nanopartículas calcinadas a 700°C

A 1050 cm^{-1} e a 990 cm^{-1} encontram-se picos referentes à fase tetragonal. Para o número de onda de 840 cm^{-1} encontra-se associada a presença da ligação N-H.

A seguir, para números de onda de 615 cm^{-1} e 490 cm^{-1} , encontra-se a fase monoclinica. Para números de onda menores encontra-se a fase cúbica, para valores de 420 cm^{-1} e 450 cm^{-1} .

Os métodos de decomposição térmica, por terem muitos dos compostos utilizados em comum, apresentam espectros muito parecidos, no entanto os espectros diferem um pouco quando se trata do método sol-gel.

5.3. Difração de raios-X

De modo a saber as fases constituintes das amostras, os seus parâmetros de rede e tamanho das cristalites recorreu-se ao método de difração de raios X. Assim, vão ser analisados os resultados obtidos para os diferentes métodos e as diferentes temperaturas de tratamento térmico, de modo a verificar as fases constituintes das nanopartículas de zircónia.

5.3.1. Método sol-gel

O método de sol-gel vai ser discutido em primeiro lugar, começando-se pelas nanopartículas obtidas sem qualquer tratamento térmico.

- **Nanopartículas sem tratamento térmico**

Os resultados obtidos para as amostras que não sofreram qualquer tipo de tratamento térmico apresentam-se na Figura 16.

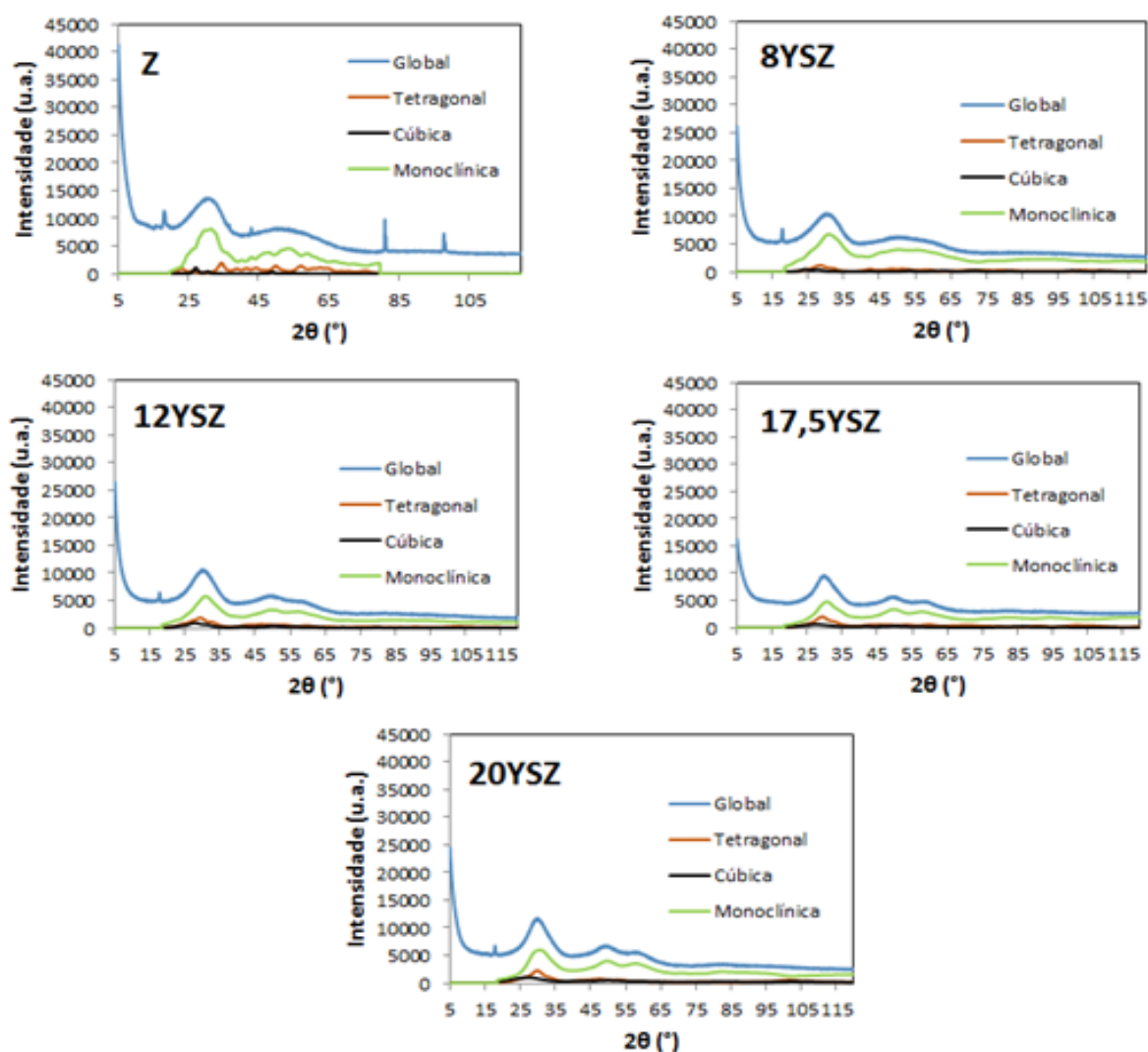


Figura 16 - Difractogramas de raios-X para o método sol-gel sem tratamento térmico.

Os difratogramas de raios-X da Figura 16 são constituídos principalmente por bossas, devendo-se isso essencialmente ao facto de as nanopartículas em questão serem nanocristalinas por não terem sido alvo de tratamento térmicos.

Nas nanopartículas sem tratamento térmico existe uma quantidade muito elevada de fase monoclinica em todas amostras, sendo visualmente dominante. A fase monoclinica atinge valores mais baixos quando se utiliza maiores quantidades de ítria.

Para se perceber a quantidade representativa de cada fase nas diferentes amostras, recorreu-se à regra dos trapézios simples para calcular a área equivalente de cada fase presente em cada amostra. Tomou-se o pico mais representativo do difratograma para realizar este cálculo. A aplicação deste método levou à elaboração da Tabela 10, que apesar de ser uma estimativa com valor apenas indicativo, consegue dar uma aproximação útil para o sistema em estudo. Para ter valores quantitativos rigorosos seria necessária a introdução de um padrão interno nas amostras.

Tabela 10 - Composição do maior pico do difratograma, para o método sol-gel e nanopartículas sem tratamento térmico.

Amostra	Tetragonal (%)	Cúbica (%)	Monoclinica (%)
Z	12	3	85
8YSZ	10	4	86
12YSZ	20	10	70
17,5YSZ	24	9	67
20YSZ	20	14	66

A Tabela 10 comprova aquilo que foi mencionado anteriormente, existe uma quantidade muito elevada de fase monoclinica, valor esse que diminui para maiores quantidades de ítria. A fase tetragonal e cúbica aumentam no sentido inverso, aumentando para quantidades de ítria mais elevadas.

Um dado relevante a ser discutido é que a área total calculada pelas diferentes fases não é igual à área da curva global. Este facto pode prender-se com a existência de outras fases residuais que são mascaradas por os picos de zircónia serem muito largos. Outro dado importante é que, segundo as fichas do ICDD, a ítria tem os seus picos de maior intensidade entre 29° e 30° (2θ), que é onde aparece o pico global de maior intensidade, o que leva a ponderar a possibilidade de existirem também fases de ítria para as amostras que a contêm.

Agora, torna-se pertinente calcular os parâmetros de rede e o tamanho da cristalite associada. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros de rede e tamanhos das cristalites para as nanopartículas do método sol-gel sem tratamento térmico.

Ítria (%)	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite(nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
0	Monoclínica	4,9	5,2	5,4	4
	Tetragonal	3,6	-	5,2	4
	Cúbica	5,2	-	-	7
8	Monoclínica	4,9	5,2	5,5	2,2
	Tetragonal	3,6	-	5,3	3
	Cúbica	5,1	-	-	3
12	Monoclínica	4,8	5,1	5,5	2
	Tetragonal	0	-	5,3	2
	Cúbica	5,1	-	-	2
17,5	Monoclínica	4,8	5,0	5,4	2
	Tetragonal	3,5	-	5,3	2
	Cúbica	5,1	-	-	1
20	Monoclínica	4,8	5,0	5,3	2
	Tetragonal	3,4	-	5,4	2
	Cúbica	5,2	-	-	1

Como se pode ver pela Tabela 11, o tamanho das cristalites diminui com o aumento da quantidade de ítria, para todas as fases. A fase cúbica é a que mais varia o tamanho da cristalite, sofrendo um decréscimo com a quantidade de ítria, de 7 nm para 1 nm; as outras fases têm um pequeno decréscimo de tamanho, passando de 4 nm para 1 nm. De facto incorporando ítria na rede nanocristalina, existe um maior número de “defeitos” na mesma, o que pode conduzir à diminuição do tamanho de grão.

Por outro lado, os parâmetros de rede não sofrem uma alteração considerável para a fase cúbica, mas sofrem ligeira variação nas outras fases. Estas distorções de célula unitária podem ser originadas pela presença da ítria na rede da zircónia.

- **Nanopartículas calcinadas a 700°C**

A seguir serão analisados os difratogramas das amostras que foram calcinadas a 700°C - Figura 17.

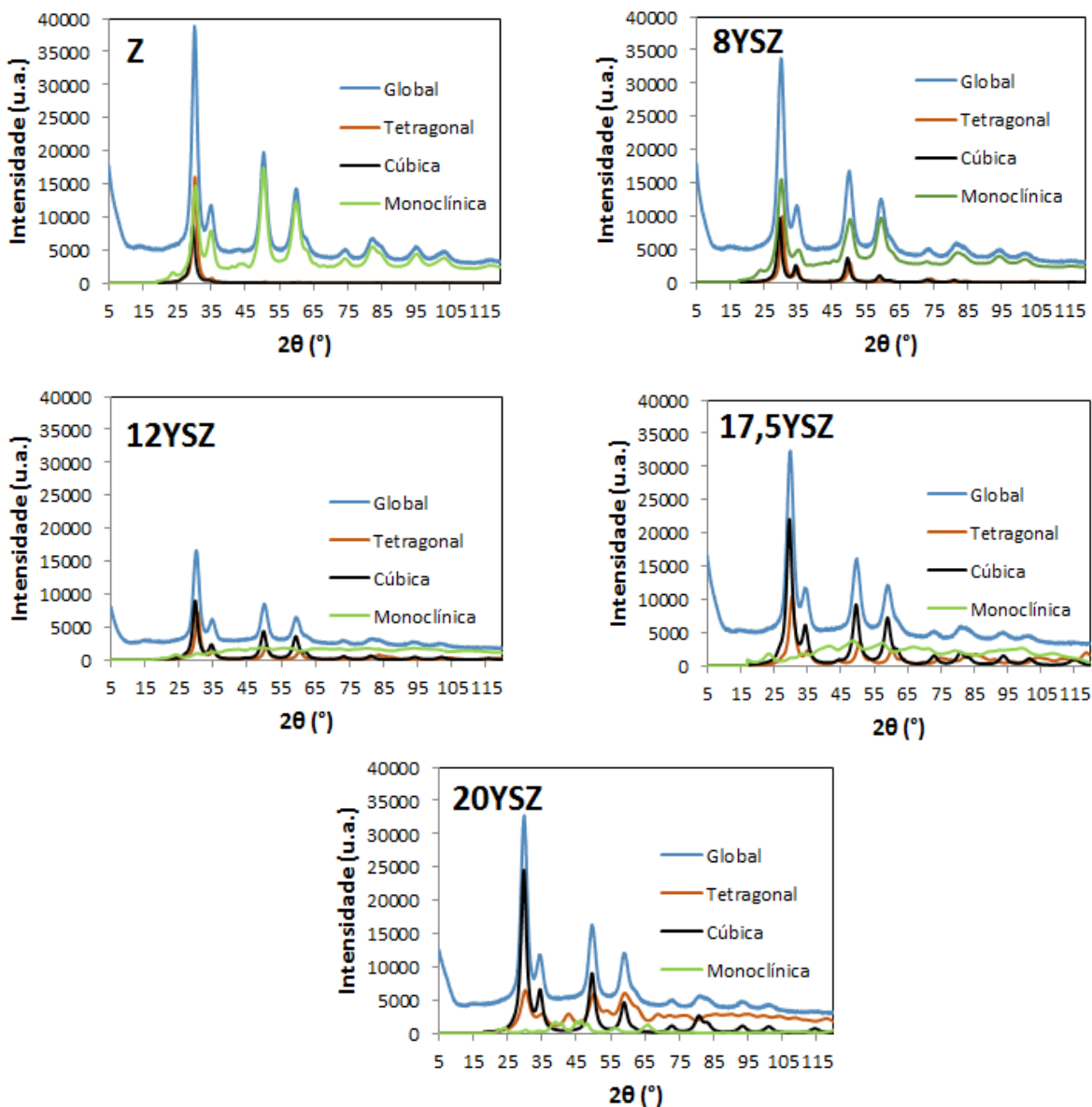


Figura 17 - Difractogramas de raios-X para as partículas obtidas pelo método sol-gel e com uma temperatura de calcinação de 700°C.

Como se pode ver pela Figura 17, o teor das fases tetragonal e cúbica aumentou significativamente em detrimento da fase monoclinica, que teve um decréscimo acentuada quando comparada com os valores obtidos para partículas sem calcinação.

Os difractogramas apresentam valores mais elevados de intensidade, tornando-se os picos mais estreitos e mais elevados, devido ao aumento da cristalinidade conferido pelo aumento de temperatura.

A fase monoclinica continua a ter quantidades elevadas para valores de baixas concentrações de ítria, mais precisamente para a amostra sem ítria e para a que contem 8%. Porém, para valores mais elevados de ítria, esta fase é superada pelas restantes, o que está de acordo com o diagrama de fases presentes na Figura 3.

De modo a ter-se uma melhor percepção da quantidade das fases, recorreu-se novamente à regra dos trapézios, chegando-se assim aos valores presentes na Tabela 12.

Tabela 12 - Composição do maior pico do difratograma para o método sol-gel e nanopartículas calcinadas a 700°C.

Amostra	Tetragonal (%)	Cúbica (%)	Monoclínica (%)
Z	30	20	50
8YSZ	21	22	57
12YSZ	37	50	13
17,5YSZ	29	63	8
20YSZ	28	69	3

Como se pode concluir pela observação da Tabela 12 e já descrito anteriormente, são obtidos valores mais elevados para a fase cúbica e tetragonal com o aumento da quantidade de ítria em detrimento da fase monoclínica. A fase monoclínica decai desde 57% até 3%, enquanto que a tetragonal sobe de 20% até 37%, a cúbica também vê os seus valores a serem aumentados de 20% a 69%.

Comparando a Tabela 12 com a Tabela 10 observa-se uma clara diminuição da fase monoclínica e um aumento considerável das restantes fases com o processo de calcinação a 700°C.

A seguir importa conhecer os valores dos parâmetros de rede e o tamanho das cristalites obtidas para as amostras em questão. A Tabela 13 mostra esses resultados.

Tabela 13 - Parâmetros de rede e tamanhos das cristalites para as nanopartículas do método sol-gel calcinadas a 700°C.

Ítria (%)	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
0	Monoclínica	5,3	5,1	5,4	4,5
	Tetragonal	3,5	-	5	8,0
	Cúbica	5,1	-	-	6,5
8	Monoclínica	5,2	5,1	5,4	3,6
	Tetragonal	3,6	-	4,9	7,3
	Cúbica	5,1	-	-	6,9
12	Monoclínica	5,1	5,2	5,4	3
	Tetragonal	3,6	-	5,0	6,0
	Cúbica	5,1	-	-	5,6
17,5	Monoclínica	5,2	5,3	5,5	3
	Tetragonal	3,6	-	5,0	5,0
	Cúbica	5,2	-	-	5
20	Monoclínica	5,1	5,2	5,9	6,9
	Tetragonal	3,6	-	5,2	3
	Cúbica	5,2	-	-	5,2

Como se pode ver pela Tabela 13, o tamanho das cristalites aumentou em relação às nanopartículas que não sofreram qualquer tratamento térmico; as únicas que não tiveram um aumento tão significativo foram as cristalites da fase monoclinica, devido ao facto de a sua quantidade diminuir e, por isso, se encontrar mais dispersa na matriz dificultando o crescimento de grão.

O tamanho das cristalites da fase monoclinica varia entre 4,5 nm e 3 nm, a tetragonal apresenta tamanhos que variam entre 5 nm e 8 nm e, por sua vez, na fase cúbica variam entre 5 nm e 7 nm. No global, os valores tendem a diminuir com o aumento da % de ítria, com exceção da passagem da amostra com 17,5% para a amostra com 20% de ítria.

Os parâmetros de rede não apresentam novamente grandes diferenças entre si e também não apresentam uma desigualdade considerável com aqueles obtidos para nanopartículas sem calcinação. Apenas a fase monoclinica apresenta uma variação maior, mas possivelmente os valores são menos rigorosos por esta fase estar em menor quantidade (pico no difratograma menos definido).

- **Nanopartículas calcinadas a 1300°C**

A seguir vão ser discutidos e analisados os difratogramas obtidos para as nanopartículas calcinadas a 1300°C - Figura 18.

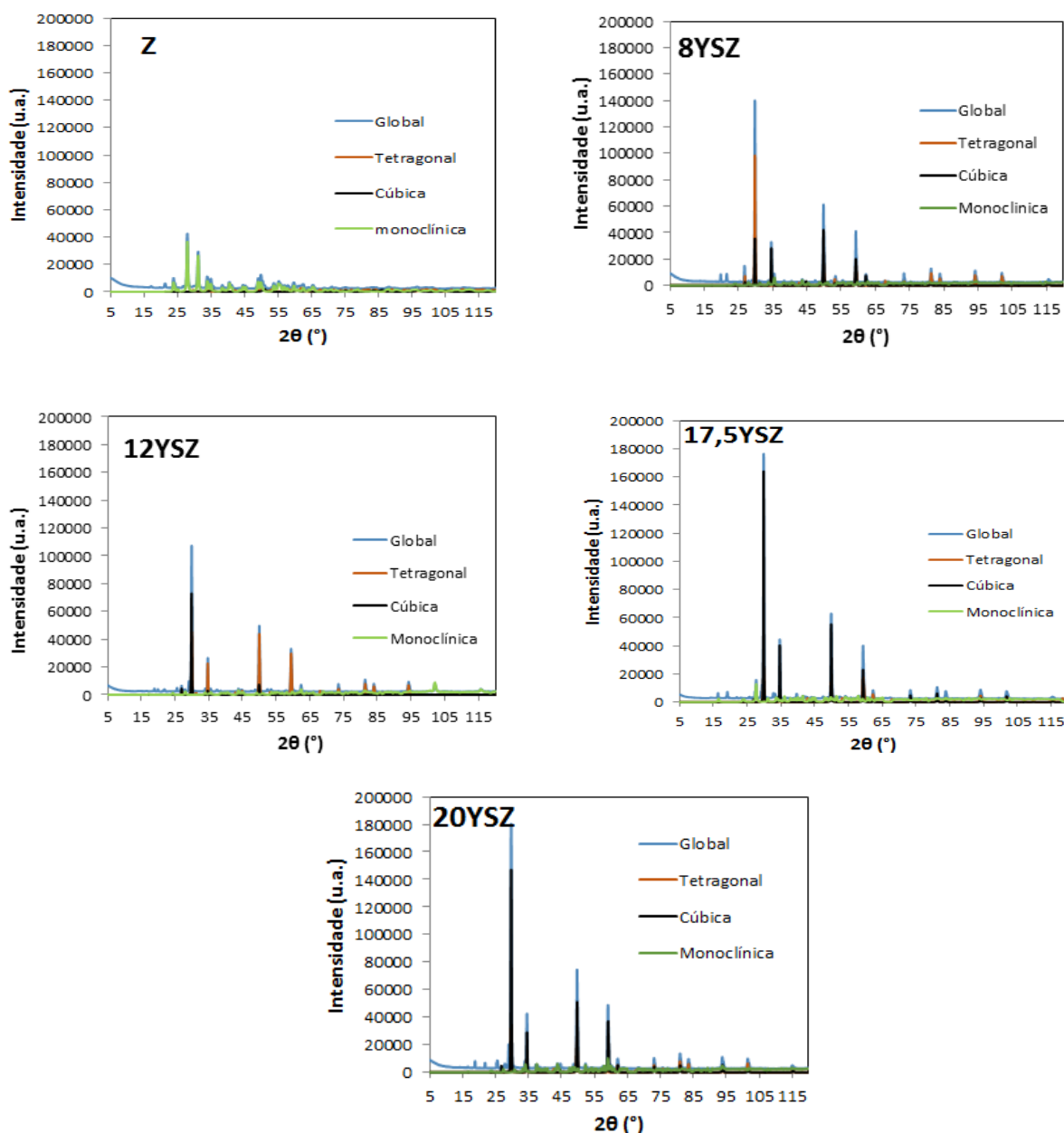


Figura 18 - Difratoigramas de raios-X para as nanopartículas obtidas pelo método sol-gel e com uma temperatura de calcinação de 1300°C.

Como se pode ver pelas Figuras 16, 17 e 18 a intensidade dos picos aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. Por outro lado, tal como nos resultados para as partículas calcinadas a 700°C, o valor máximo de fase cúbica é obtido para 20% de ítria.

Na Tabela 14 apresentam-se as percentagens de cada fase presente nos difratoigramas de raio-X.

Tabela 14 - Composição do maior pico do difratograma, para o método sol-gel e nanopartículas com tratamento térmico a 1300°C.

Amostra	Tetragonal (%)	Cúbica (%)	Monoclínica (%)
Z	2	1	97
8YSZ	73	26	1
12YSZ	36	59	5
17,5YSZ	21	78	1
20YSZ	19	81	0

Como se pode ver pela Tabela 14 a fase monoclínica apresenta um domínio claro para a amostra sem calcinação, no entanto para valores mais elevados de ítria o seu valor é muito reduzido, devido ao equilíbrio da fase monoclínica e tetragonal resultar na conversão de monoclínica/cúbica em tetragonal/cúbica para uma temperatura de cerca de 600°C com o aumento da quantidade de ítria associada, como se pode ver pela Figura 3.

Para as amostras com ítria, a fase tetragonal apresenta um decréscimo com o aumento da quantidade de ítria em detrimento da fase cúbica. A quantidade de fase cúbica parece estabilizar em cerca de 80% a partir de 17,5% de ítria, o que está de certo modo de acordo com os resultados obtidos pelo FTIR.

As amostras de 17,5YSZ e 20YSZ, com uma temperatura de calcinação a 1300°C, são claramente as melhores em termos da quantidade de fase cúbica obtida, facto este que está de acordo com os resultados de FTIR.

Na Tabela 15 apresentam-se os valores dos parâmetros de rede e do tamanho das cristalites obtidos.

Tabela 15 - Parâmetros de rede e tamanhos das cristalites para as nanopartículas do método sol-gel calcinadas a 1300°C.

Ítria (%)	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
0	Monoclínica	5,1	5,2	5,3	35,8
	Tetragonal	3,6	-	5,3	10
	Cúbica	5,0	-	-	10
8	Monoclínica	5,1	5,2	5,3	30
	Tetragonal	3,6	-	5,2	200
	Cúbica	5,2	-	-	200
12	Monoclínica	5,2	5,2	5,3	30
	Tetragonal	3,6	-	5,1	190
	Cúbica	5,2	-	-	200
17,5	Monoclínica	5,4	5,3	5,2	30
	Tetragonal	3,7	-	5,1	50
	Cúbica	5,2	-	-	200
20	Monoclínica	5,3	5,2	5,4	50
	Tetragonal	3,7	-	5,2	124
	Cúbica	5,2	-	-	153

Como se pode verificar pela Tabela 15, os valores de tamanhos das cristalites de fases sofreram um aumento muito significativo. Ainda assim, a fase monoclínica é aquela que apresenta uma menor faixa de tamanhos variando entre 30 e 50 nm. A fase cúbica tem grande variação em termos de tamanhos, variando entre 10 nm e 200 nm, sendo que três das amostras apresentam o último valor referido. A fase tetragonal também apresenta tamanhos muito variáveis, variando entre 10 nm e 200 nm. Em termos gerais, as amostras com ítria apresentam maiores tamanhos de cristalites do que a amostra sem dopagem.

Os valores dos parâmetros de rede continuam a apresentar valores muito semelhantes aos anteriores.

Uma calcinação a 1300°C produz resultados muito interessantes em termos de fases, no entanto os tamanhos de cristalites tornam-se muito elevados saindo mesmo em alguns casos do tamanho nanométrico.

5.3.2. Método de decomposição térmica 1

Em seguida serão analisados os resultados da difração de raios-X às nanopartículas de zircónia obtidas para o método de decomposição térmica 1. Devido ao facto de o difratograma referente à amostra sem tratamento térmico apresentar inúmeras interferências e os resultados obtidos não serem representativos das diferentes fases da zircónia, optou-se por apenas tratar

os dados sujeitos a um tratamento térmico de 700°C. Os resultados de raios-X encontram-se na Figura 19.

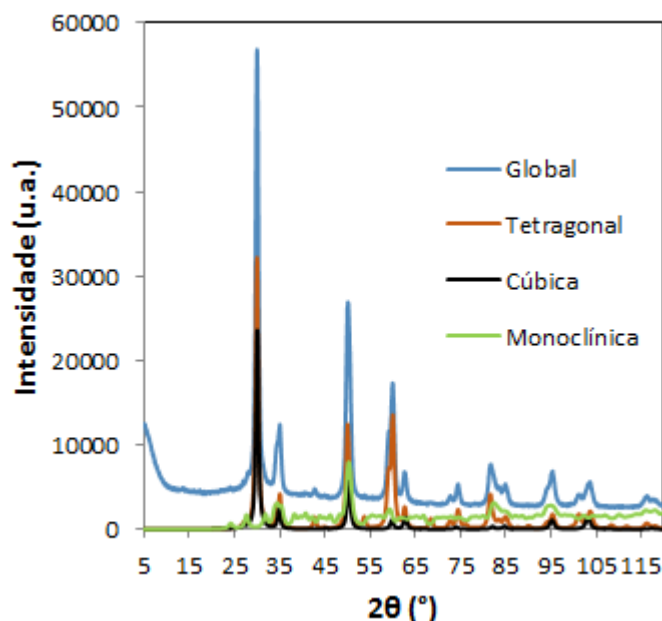


Figura 19 - Difratograma de raios-X para as nanopartículas obtidas método de decomposição térmica 1 e com uma temperatura de calcinação de 700°C.

Na Figura 19 pode ver-se claramente que a fase tetragonal é fase dominante nas nanopartículas formadas, seguida da cúbica e só depois a monoclínica. Os picos formados têm intensidades elevadas que superam aquelas obtidas pelo método sol-gel para a mesma quantidade, no entanto apresentarem uma quantidade de fase cúbica pequena. Assim, é clara a maior cristalinidade destas partículas face às do método sol-gel, o que possivelmente se deve à temperatura usada na fase de crescimento de grão (245°C).

A seguir aplicou-se a regra dos trapézios para se ter ideia da quantidade mais precisa de cada fase presente na amostra resultado encontra-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Composição do maior pico do difratograma, para o método de decomposição térmica 1.

Calcinação (°C)	Tetragonal (%)	Cúbica (%)	Monoclínica (%)
700	54	39	7

A partir da Tabela 16 verifica-se que a fase tetragonal assume predominância na composição da amostra, deixando a fase cúbica um pouco atrás.

Estando as percentagens de cada fase definidas, torna-se necessário o cálculo dos parâmetros de rede e do tamanho das cristalites obtidas para as diferentes fases, estando os resultados presentes na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros de rede e tamanhos das cristalites para as partículas obtidas pelo método de decomposição térmica 2.

Calcinação (°C)	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
700	Monoclínica	5,13	5,24	5,25	10
	Tetragonal	3,59	-	5,18	15,72
	Cúbica	5,10	-	-	15,52

Os tamanhos das cristalites obtidos são superiores aos que resultaram do método sol-gel para as mesmas condições, mantendo-se no entanto os parâmetros de rede semelhantes.

O método de sol-gel apresenta melhores resultados que este, dado que conduz a menores tamanhos das cristalites, além disso, apresenta melhores resultados para quantidade de fase cúbica para elevadas concentrações de ítria. Seria interessante também testar a incorporação de um acetilacetonato de ítria como precursor do método de decomposição térmica, mas isso já não foi possível no tempo útil para este trabalho.

5.3.3. Método de decomposição térmica 2

A seguir serão discutidos os difratogramas obtidos para as partículas obtidas no método de decomposição térmica 2, com e sem calcinação (Figura 20).

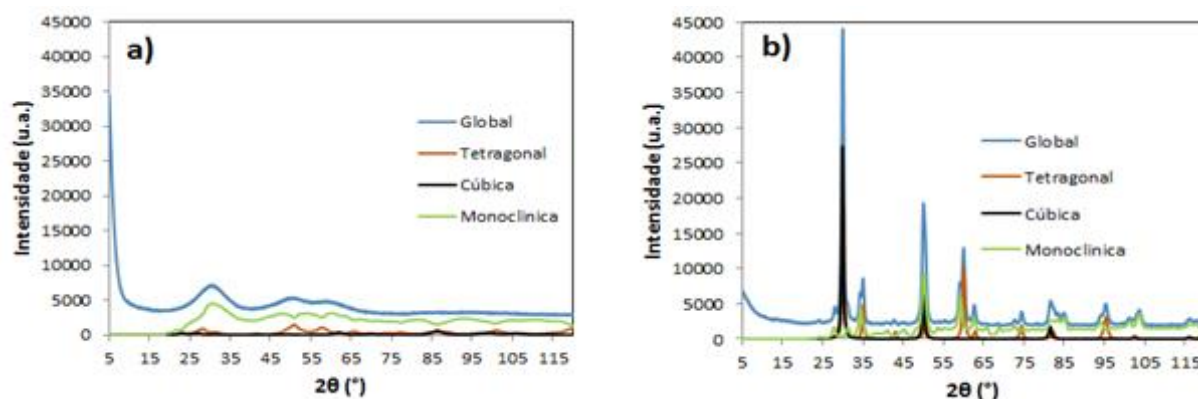


Figura 20 - Difratogramas de raios-X para as nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 2: a) sem tratamento térmico, b) com calcinação a 700°C.

Na Figura 20 pode-se observar que com tratamento térmico os picos dos difratogramas são mais estreitos e apresentam uma maior intensidade, o que é a prova da maior cristalinidade do produto após tratamento térmico, como seria de se esperar. Mais uma vez, os picos são mais estreitos do que os obtidos após tratamento semelhante das nanopartículas do

método de sol-gel. Isto pode ter a ver com o método de decomposição térmica em si, que usa patamares de temperatura para controlar o processo de nucleação e crescimento dos grãos.

Para a imagem a) representante das nanopartículas que não foram calcinadas, a fase monoclinica é a que se encontra com maior intensidade. Com a aplicação de uma temperatura de calcinação de 700°C, as fases cúbica e tetragonal aumentaram em detrimento da fase monoclinica.

De modo a se ter uma melhor percepção das quantidades de cada fase presentes em cada amostra realizou-se o cálculo da área de pico pela regra dos trapézios, encontrando-se os resultados presentes na Tabela 18.

Tabela 18 - Composição do maior pico do difratograma, para o método de decomposição térmica 2

Calcinação (°C)	Tetragonal (%)	Cúbica (%)	Monoclinica (%)
-	9	3	88
700	40	53	7

As nanopartículas de zircónia apresentam uma grande quantidade de fase monoclinica, antes do tratamento térmico. No entanto, após tratamento térmico a 700°C, a fase cúbica começa a tomar valores interessantes, passando dos 50%. Este método, do ponto de vista da formação de fase cúbica, é o mais aliciante, no entanto, quando comparado com o método sol-gel para as mesmas condições e para elevadas concentrações de ítria obtêm-se percentagens inferiores da quantidade de fase cúbica. Mais uma vez, seria interessante tentar a incorporação de ítria nesta formulação para avaliar o seu efeito.

Na Tabela 19 apresentam-se os resultados dos parâmetros de rede e do tamanho das cristalites.

Tabela 19 - Parâmetros de rede e tamanhos das cristalites para as nanopartículas obtidas método de decomposição térmica 2.

Calcinação (°C)	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
-	Monoclinica	4,9	5,2	5,4	4
	Tetragonal	3,51	-	5,2	4,1
	Cúbica	5,1	-	-	4
700	Monoclinica	5,17	5,18	5,36	10
	Tetragonal	3,59	-	5,13	23,87
	Cúbica	5,13	-	-	24,1

Os parâmetros de rede são muito semelhantes aos já apresentados até aqui. Por outro lado, o tamanho das cristalites aumenta para nanopartículas sujeitas a tratamento térmico,

como seria de esperar. As cristalites obtidas apresentam valores superiores aos que são obtidos nas mesmas condições de tratamento térmico pelo método sol-gel o que já foi justificado. Apresentam também valores um pouco superiores do que no método de decomposição térmica 1, mas apenas para as fases cúbica e tetragonal.

5.4. Dynamic Light Scattering

Para se conhecer o tamanho das nanopartículas em estudo efetuou-se uma análise de DLS. De salientar, que apenas foram efetuadas medições para o procedimento de decomposição térmica 1, por se prever que daria origem a tamanhos de partícula muito pequenos (10 nm - 30 nm) segundo Salavati-Niasari *et al.* (2009). Para o procedimento de decomposição térmica 2 ainda se efetuou um ensaio, mas sem resultados promissores e o programa deu erro a correr as amostras provavelmente devido à presença de aglomerados.

Por outro lado, aos materiais obtidos pelo método sol-gel não se aplicou esta técnica porque visivelmente eram constituídos por aglomerados.

Os resultados da distribuição de tamanhos de partícula obtidos pelo método DLS para as nanopartículas obtidas no método de decomposição térmica 1 podem ser observados na Figura 21.

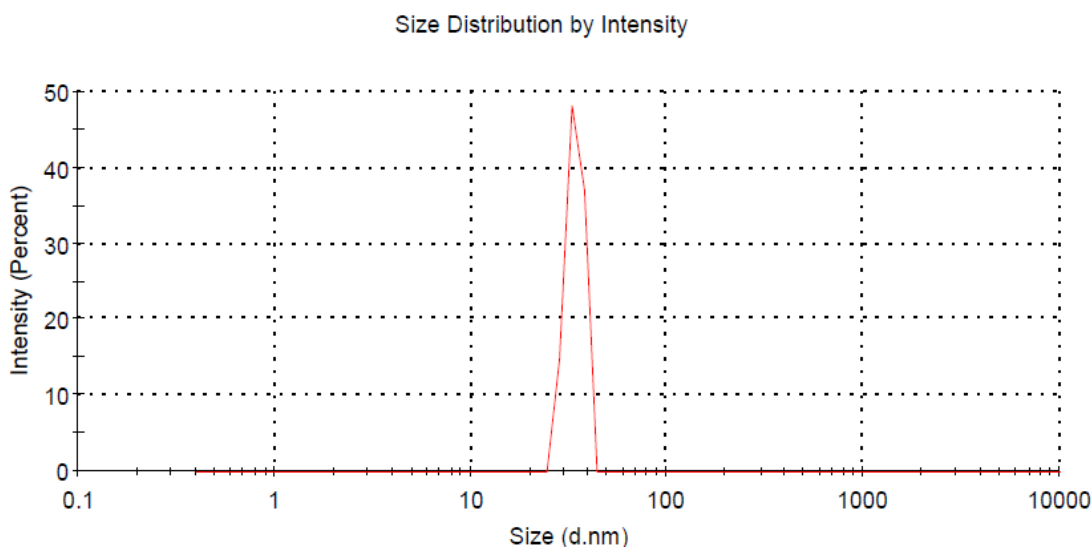


Figura 21 - Distribuição de tamanhos de partícula para as nanopartículas resultantes do método de decomposição térmica 1.

Como se pode observar pela Figura 21, as nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 1 apresentam uma gama de tamanhos apertada (15nm – 35nm), valor muito parecido com o da literatura (Salavati-Niasari *et al.*, 2009). Sempre que o objetivo for a

produção de nanopartículas de zircónia, com distribuição de tamanhos apertada (monodispersas), este método apresenta-se muito promissor.

5.5. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Para se conhecer o tamanho e a morfologia das nanopartículas de zircónia sintetizadas recorreu-se ao SEM.

5.5.1. Método sol-gel

Para começar, vão ser discutidas as micrografias para as nanopartículas obtidas pelo método sol-gel que não sofreram qualquer tratamento térmico.

- **Nanopartículas sem tratamento térmico**

As imagens de SEM obtidas para as nanopartículas em questão podem ser visualizadas na Figura 22.

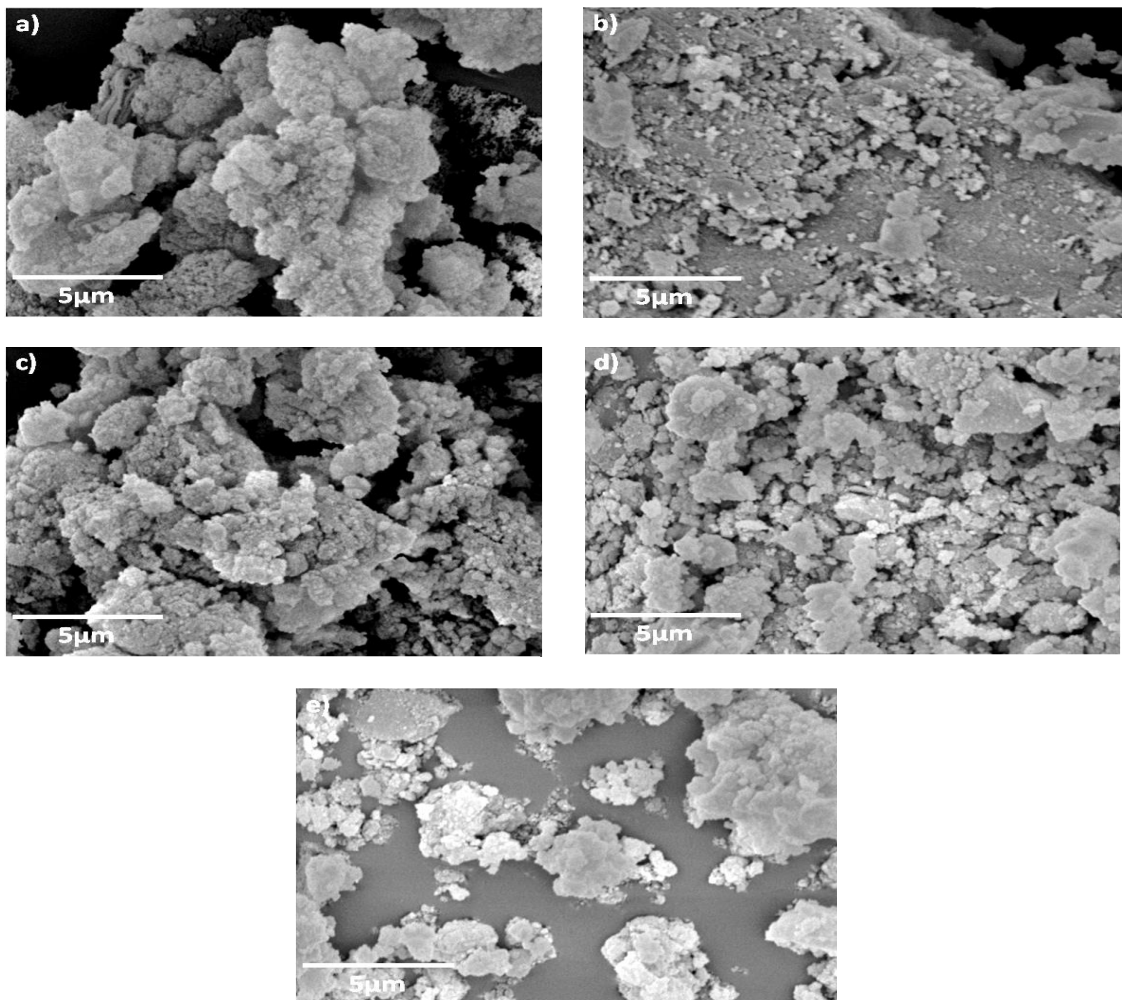


Figura 22 - Micrografias do SEM (7500X) das amostras obtidas para o método sol-gel, sem tratamento térmico para: a) Z, b) 8YSZ, c) 12YSZ, d) 17,5YSZ, e) 20 YSZ.

A Figura 22 demonstra que as partículas se ligam entre si formando agregados. Em alguns casos, por exemplo nas imagens b) e d), nota-se a presença de algumas partículas separadas dos aglomerados. Essas, são as que dão uma melhor percepção do seu tamanho, sendo em alguns casos na ordem das centenas de nanômetros, ou até mesmo inferiores.

Não existe grande influência da quantidade de ítria no tamanho e aspecto das partículas sem tratamento térmico, visto que embora existam imagens com aglomerados de diferentes dimensões, não existe nenhuma tendência clara em função da concentração de ítria. Contudo, os aglomerados aparentam ser mais densos para maior concentração de ítria.

- **Nanopartículas calcinadas a 700°C**

A seguir serão analisadas as amostras que foram calcinadas a 700°C, cujas micrografias de SEM se apresentam na Figura 23.

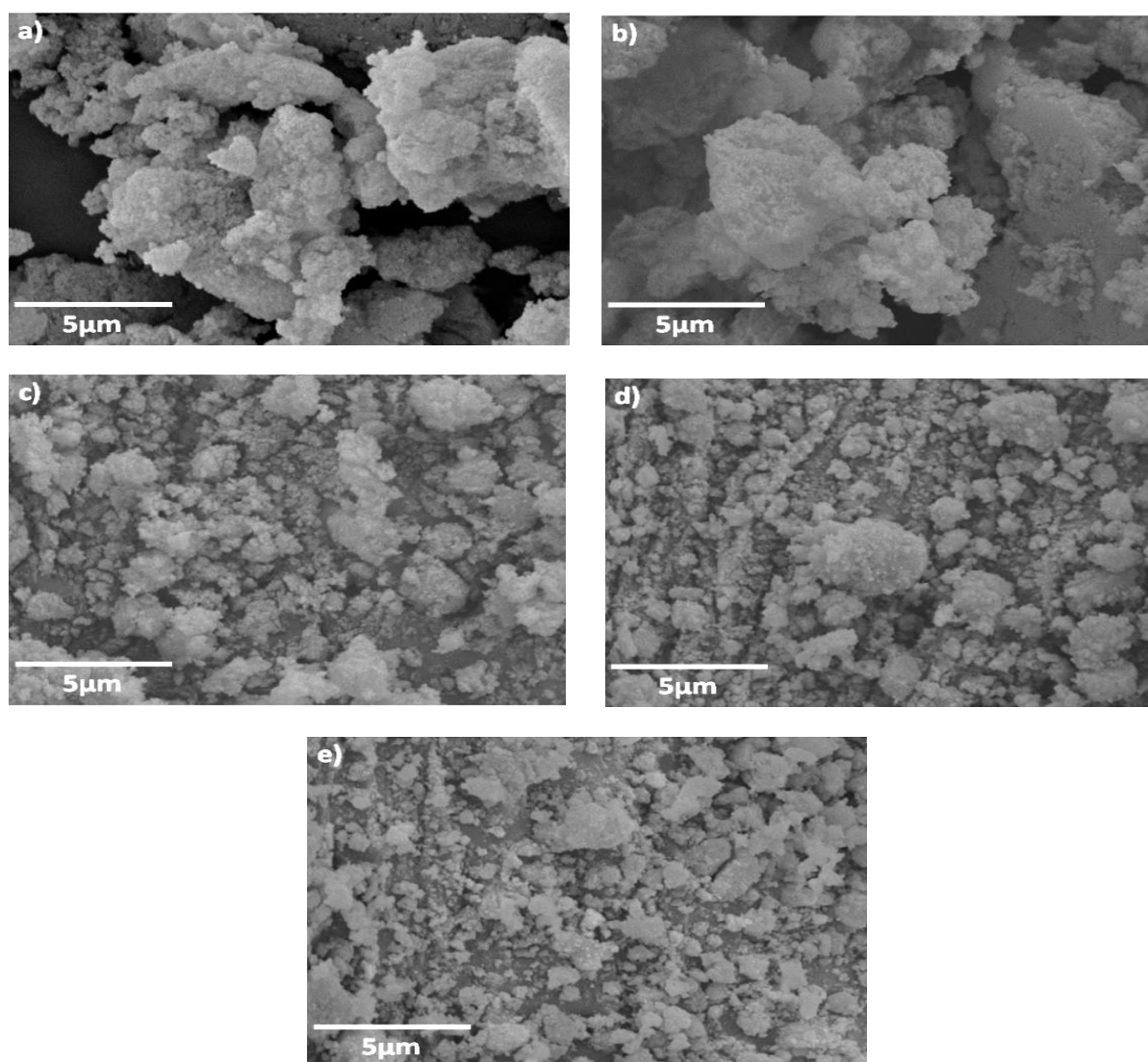


Figura 23 - Micrografias de SEM (7500X) das amostras obtidas pelo método sol-gel, calcinadas a 700°C, para: a) Z, b) 8YSZ, c) 12YSZ, d) 17,5YSZ, e) 20 YSZ.

Na Figura 23 observa-se que o tamanho dos aglomerados de nanopartículas de zircónia diminui com o aumento da quantidade de ítria utilizada. Para os valores de 0% e 8% de ítria obtêm-se grandes aglomerados ($\sim 5\mu\text{m}$), por sua vez para percentagens de ítria mais elevadas as nanopartículas de zircónia encontram-se cada vez mais estabilizadas, o que leva a uma redução do tamanho dos aglomerados de partículas ($< 2\mu\text{m}$). Assim, consegue-se visualizar algumas delas de modo individualizado.

A quantidade de ítria não influencia apenas a redução dos aglomerados, mas também torna as partículas mais uniformes e com uma gama de tamanhos menor como se pode visualizar pela Figura 23.

O processo de calcinação levou, em certos casos, até a uma diminuição de tamanhos das nanopartículas. Os aglomerados apresentam-se também mais densos do que no caso das nanopartículas sem calcinação. Isso é concordante com a grande redução de volume das amostras durante a calcinação.

▪ **Nanopartículas calcinadas a 1300°C**

A seguir vão ser apresentados e discutidos os resultados de SEM obtidos para partículas que sofreram um tratamento térmico a 1300°C. As imagens resultantes podem ser visualizadas na Figura 24.

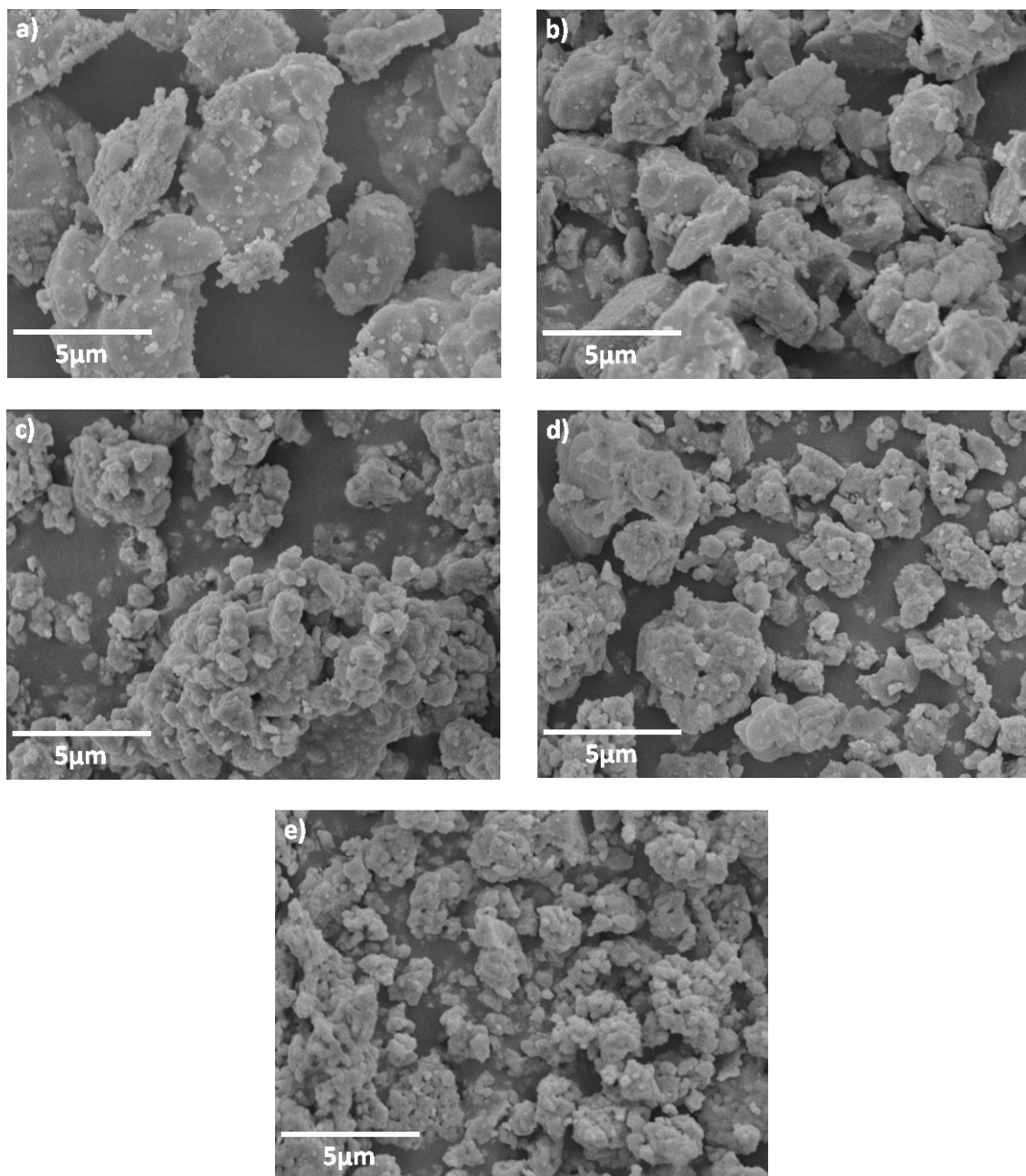


Figura 24 - Micrografias de SEM (7500X) das amostras obtidas pelo método sol-gel, calcinadas a 1300°C, para: a) Z, b) 8YSZ, c) 12YSZ, d) 17,5YSZ, e) 20 YSZ.

A imagens apresentadas na Figura 24 apresentam um elevado número de aglomerados densos, devido à utilização de uma temperatura de calcinação muito elevada, o que conduz já a alguma sinterização das amostras dado que, a temperatura de calcinação é próxima da gama de temperaturas normalmente utilizadas para a sinterização da zircónia a qual varia entre: 1450°C e 1500°C (Menezes *et al.*,2007). Como anteriormente verificado para a temperatura de calcinação de 700°C, os aglomerados obtidos a 1300°C também diminuem para

concentrações de ítria elevadas. Contudo, a 1300°C já não se observam partículas individualizadas.

O aumento da temperatura do tratamento térmico potencia a formação da fase cúbica na zircónia, mas por sua vez, este leva à formação de aglomerados densos. Assim, deparamo-nos com um problema de otimização de condições, dado que o ideal seria a obtenção de partículas individualizadas e na fase pretendida.

Com esta temperatura de calcinação, observa-se uma contração do volume das amostras ainda mais acentuado do que com a calcinação a 700°C.

A seguir e de modo a se ter uma melhor perceção da constituição dos aglomerados de partículas escolheu-se uma micrografia com maior ampliação, a qual se apresenta na Figura 25.

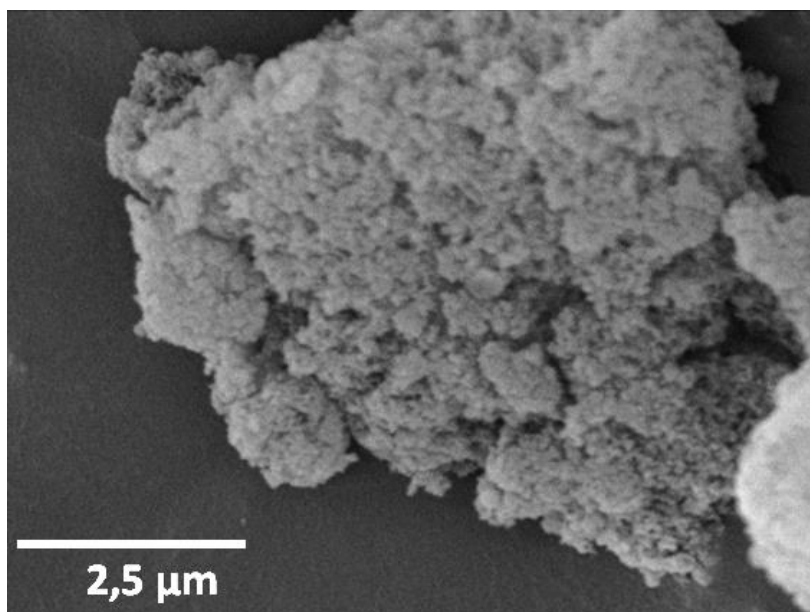


Figura 25 - Micrografia de SEM para um aglomerado de nanopartículas de zircónia.

Como se pode ver pela Figura 25, os aglomerados são formados por uma rede de partículas muito pequenas, sendo provavelmente menores que 100nm.

5.5.2. Método de decomposição térmica 1

Para este método irão apresentar-se os resultados das duas amostras ao mesmo tempo, sem tratamento térmico e calcinada a 700°C. As micrografias obtidas por SEM podem ser observadas na Figura 26.

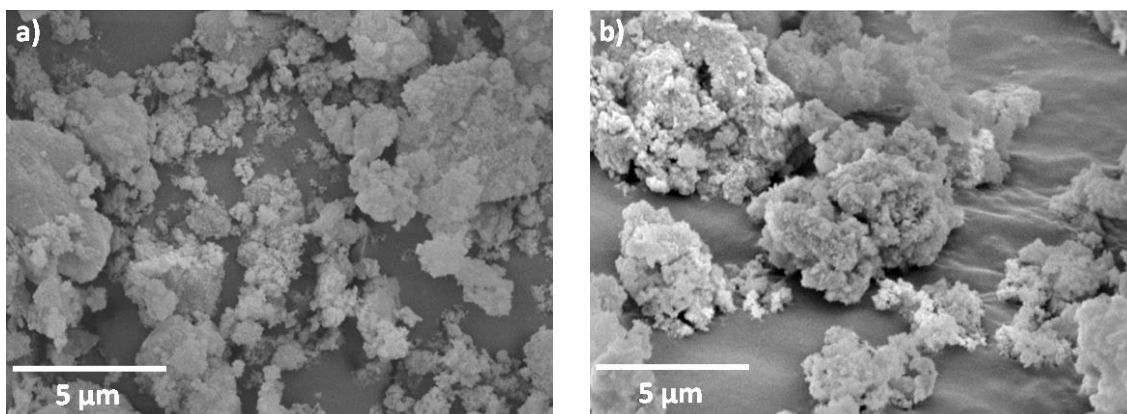


Figura 26 - Micrografias de Sem para as nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 1: a) sem tratamento térmico, b) calcinadas a 700°C.

A Figura 26 mostra a presença de aglomerados; nota-se ainda um aumento dos aglomerados quando se efetua tratamento térmico nas nanopartículas. Na imagem a) pode observar-se a presença de pequenas partículas separadas dos aglomerados; tendo em atenção a escala, essas partículas aparentam ser nanométricas correspondendo muito provavelmente às dezenas de nanómetros, valor correspondente à gama de tamanhos obtidos pelo método de DLS. Seria de esperar que devido à presença de oleilamina para o revestimento das nanopartículas, estas formassem menos agregados. Tal facto não se verifica nem para nanopartículas sem tratamento térmico, o que leva a concluir que os aglomerados se devem formar durante a secagem supercrítica a 250°C, quando é removido o meio suspensor das nanopartículas. Assim sendo, as nanopartículas obtidas dão origem a maiores aglomerados de partículas do que aquelas sintetizadas por Salavati-Niasari *et al.* (2009). Após a calcinação, o revestimento das nanopartículas possivelmente degrada-se, dando origem a aglomerados que se assemelham a amálgamas de materiais diferentes.

5.5.3. Método de decomposição térmica 2

A seguir são apresentadas as micrografias obtidas pelo SEM das nanopartículas do método de decomposição térmica 2 – Figura 27.

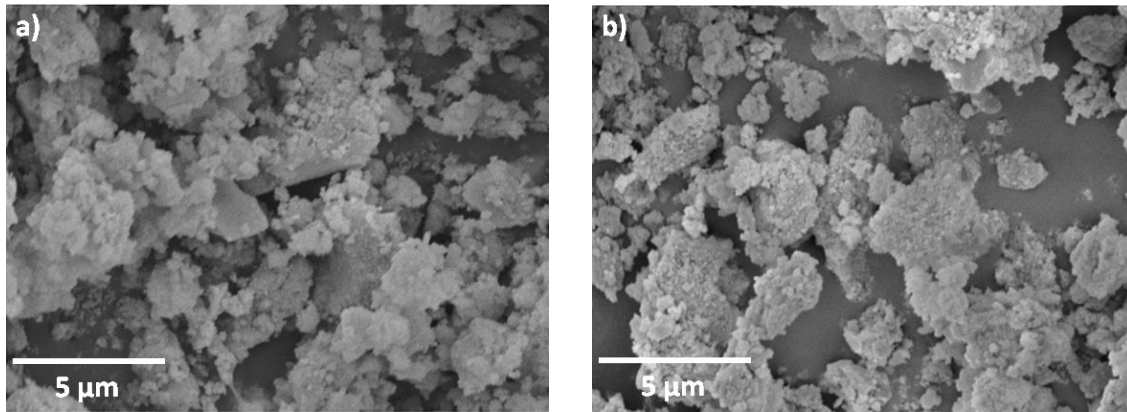


Figura 27 - Micrografias de Sem para as nanopartículas obtidas pelo método de decomposição térmica 2 nanopartículas: a) sem tratamento térmico, b) calcinadas a 700°C.

As imagens obtidas apresentam mais uma vez um grande número de aglomerados. Na imagem b), como era de esperar, os aglomerados aumentam e parecem amálgamas, devido às nanopartículas serem calcinadas a 700°C. Como referido anteriormente, as nanopartículas separadas dos aglomerados têm o tamanho pretendido, pois são extremamente pequenas, com dimensão nanométrica.

Como já descrito no método de decomposição térmica, 1 seria de esperar a presença de nanopartículas dispersas devido à presença de oleilamina e tal não acontece pelas razões já referidas. No entanto, verifica-se uma melhor separação das nanopartículas do que no procedimento anterior.

Os métodos de decomposição térmica levam, no geral, a aglomerados menores, do que no método de sol-gel, o que já seria de esperar, uma vez que no segundo não há um controlo do crescimento da rede sólida tão eficaz como com o uso dos surfactantes nos métodos de decomposição térmica.

6. Conclusão

O presente trabalho foca-se na produção de nanopartículas de zircónia tendo como objetivo a obtenção da fase cúbica. Para tal, utilizaram-se dois métodos: sol-gel, decomposição térmica.

No método de sol-gel realizou-se um estudo intensivo da influência da adição do dopante ítria nas fases das nanopartículas formadas. Para este método avaliou-se ainda a influência de tratamento térmico e seu nível de temperatura nas características das nanopartículas produzidas. Foram ainda estudados dois procedimentos distintos de métodos de decomposição térmica, dado que segundo a literatura estes dão origem a nanopartículas de tamanho reduzido e na fase pretendida. Também as nanopartículas formadas nestes métodos foram caracterizadas sem e com tratamento térmico.

Concluiu-se que as nanopartículas de zircónia devem sempre ser submetidas a um tratamento térmico, caso contrário, para além de apresentarem alguma concentração de contaminantes e subprodutos do processo, apresentam picos de baixa transmitância e intensidade respetivamente para FTIR e raios-X, o que revela pouca estruturação da fase. Além disso, as nanopartículas sem calcinação apresentam grandes quantidades de fase monoclinica em vez da fase cúbica desejada. Apesar de serem as que apresentam de um modo geral menor aglomeração e menores tamanhos de cristalites (poucos nanómetros).

Os subprodutos e contaminantes vão desaparecendo com o aumento da temperatura de calcinação como seria de esperar. A fase monoclinica dá lugar à fase tetragonal e cúbica para temperaturas elevadas de calcinação.

Para o método sol-gel, para uma temperatura de calcinação de 700°C, já se encontra nas amostras 12YSZ, 17,5YSZ e 20YSZ uma percentagem de fase cúbica que ultrapassa os 50% em detrimento das restantes, embora a fase tetragonal apresente ainda uma quantidade apreciável. O segundo método de decomposição térmica testado, também apresenta uma elevada quantidade de fase cúbica para o mesmo patamar de calcinação. Por outro lado, o método de decomposição térmica 1 apresenta valores de fase cúbica que ficam um pouco abaixo das expectativas. De referir que estes métodos de decomposição diferem nos compostos usados como meio para o refluxo (trifenilfosfina ou éter benzílico) e nas temperaturas usadas para nucleação e crescimento de grão.

A calcinação a 1300°C só foi efetuada às nanopartículas obtidas pelo método sol-gel; para os métodos de decomposição térmica não foi realizado este tratamento por falta de tempo, já que seria interessante estudar os resultados do método de decomposição térmica 2, dado que se obtêm elevadas concentrações da fase cúbica.

O tratamento térmico a 1300°C faz desenvolver ainda mais a fase cúbica para elevadas concentrações de ítria conseguindo-se deste modo visualizar picos de nanocristalites de fase cúbica no FTIR, com elevada transmitância, e nota-se um aumento nítido dos picos nos difratogramas de raios-X. As amostras interessantes do ponto de vista do objetivo do trabalho foram a 17,5YSZ e a 20 YSZ, com 17,5% e 20% de ítria, obtendo-se 78% e 81% de fase cúbica, respetivamente. Assim sendo, as nanopartículas com 20% de ítria são as mais interessantes. Os tamanhos das cristalites no entanto aumentam muito para um tratamento térmico de 1300°C, assumindo em alguns casos o valor de 200 nm.

Segundo o SEM, dos métodos de síntese utilizados, aqueles que apresentam melhor distribuição de tamanhos e menor quantidade de aglomerados são os de decomposição térmica, devido à presença de oleilamina que controla o tamanho das partículas e impede a aglomeração das mesmas. Contudo, após o tratamento térmico, os aglomerados de partículas tendem a ficar mais densos.

7. Perspetivas de trabalho futuro

O ramo da síntese de nanopartículas em questão é recente e portanto muito ainda pode ser feito de modo a melhorar as suas propriedades. No âmbito desta dissertação, foram testados alguns métodos de síntese, podendo servir de base para estudos futuros numa perspetiva de melhoria dos mesmos.

Para o método sol-gel seria interessante efetuar o estudo da síntese na presença de surfactantes, de modo a melhor controlar o tamanho das nanopartículas e a prevenir assim a formação de aglomerados.

Quanto aos métodos de decomposição térmica, deveria proceder-se à calcinação do produto a 1300°C para comparação com os resultados obtidos para o método sol-gel. Por outro lado, os resultados mostram que existe uma grande aglomeração das nanopartículas com o tratamento térmico, para além de um aumento significativo do tamanho das cristalites. Seria então interessante estudar outra alternativa, de modo a poder-se gerar a fase cúbica numa quantidade apreciável e para temperaturas de calcinação inferiores. Uma via seria testar a dopagem da zircónia com ítria neste método de síntese.

Bibliografia

- Abbas, H., Hamad, F. F., Mohamad, A. K., Hanafi, Z. M. (2008). Structural Properties of Zirconia Doped with Some Oxides. 7.1 - 7.8
- Allen, T. (1997). *Particle Size Measurement: Powder Sampling and Particle Size Measurement* (Vol. I). New York: Chapman & Hall.
- Ali, A. A. M., Zaki, M. I. (2001). HT-XRD, IR and Raman characterization studies of metastable phases emerging in the thermal genesis course of monoclinic zirconia via amorphous zirconium hydroxide: impacts of sulfate and phosphate additives. Elsevier, 29-38.
- American Elements, Zirconium Nitride,(2014) in: <http://www.americanelements.com/zrni.html> (consultado a 1 de Setembro de 2014)
- Brundle, C. R., Evans, C. A., Wilson, S. (1992). *Encyclopedia Materials characterization*.
- Caruso, R., Sanctis, O., Macías-García, Benavidez, E., Mintzer, S. R. (2006). Influence of pH value and solvent utilized in the sol–gel synthesis on properties of derived ZrO₂ powders. Elsevier, 299-303.
- Claridge, T. D. W., Davis, B. G. Organic spectroscopy, lecture notes, 2009, University of Oxford.
- Combemale, L., Caboche, G., Stuerger, D., Chaumont, D. (2004). Microwave synthesis of yttria stabilized zirconia. Elsevier, 529-536.
- Cooper, D., Golledge, G. (2009). Zircónia. *Royal society of chemistry*, 25-35.
- Costa, T. C. (2013). *Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso*. Centro de Ciências exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Cullity, B. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction* (2^o ed.). ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC.
- Durães, L., *Síntese de Materiais Nanoestruturados por Tecnologia Sol-Gel*, Notas da disciplina de Nanotecnologias, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
- Dillon, H. E. e Penoncello, S. G. (2004). A Fundamental Equation for Calculation of the Thermodynamic Properties of Ethanol. *J. Thermophys*, 321-335.

- Dwivedi, R., Maurya, A., Verma, A., Prasad, R., Bartwal, K. S. (2011). Microwave assisted sol-gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles. Elsevier, 6848-6851.
- Eltejaei, H., Towfighi, J., Bozorgzadeh, H. R., Omidkhah, M. R., Zamaniyan, A. (2011). The influence of preparation conditions on ZrO₂ nanoparticles with different PEG–PPG–PEG surfactants by statistical experimental design. *Materials Letters*, 2913-2916.
- Gómez, A., Villanueva, R., Vie, D., Murcia-Mascaros, S., Martínez, E., Beltrán, A., Sapina, F., Vicent, M., Sanchez, E. (2012). Large scale synthesis of nanostructured zirconia-based compounds from freeze-dried precursors. Elsevier, 120-127.
- Ganguli, A., Ahmad, T., Vaidya, S., Ahmed, J. (2008). Microemulsion route to the synthesis of nanoparticles. In A. Ganguli, *Pure application of chemistry*, 2451-2477.
- Gonzalo-Juan, I., Ferrari, B., Colomer, M. T. (2009). Influence of the urea content on the YSZ hydrothermal synthesis under dilute conditions and its role as dispersant agent in the post-reaction medium. Elsevier, 3185-3195.
- Gonzalo-Juan, I., Ferrari, B., Colomer, M. T., Rodriguez, M.A., Sanchez-Herencia, A. J., Koh, P-Y., Teja, A. S. (2012). Synthesis and dispersion of yttria-stabilized zirconia (YSZ) nanoparticles in supercritical water. Elsevier, 451-458.
- Graeve, O. (2008). Zirconia. In J. Shackford, Dorremus, R. H., *Ceramic and glass materials*. Springer, 169-197.
- Hannink, R. H. J., Kelly, P. M., Muddle, B. C. (2000). Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Am. Ceram. Soc*, 461-487.
- Hertz, A., Drobek, M., Ruiz, J. C., Sarrade, S. Guizard, Julbe, A. (2013). Robust synthesis of yttria stabilized tetragonal zirconia powders (3Y-TZPs) using a semi-continuous process in supercritical CO₂. Elsevier, 622-630.
- Jayakumar, S., Ananthapadmanabhan, P.V., Perumal, K., Thiyagarajan, T. K., Mishra, S.C., Su, L. T., Tok, A. I. Y., Guo, J. (2011) Characterization of nano-crystalline ZrO₂ synthesized via reactive plasma processing. Bharathiar University, 1-14.
- Kenkel, J. (2003). *Analytical chemistry for technicians* (3 ed.). USA: CRC.

- Khadzhiev, S., Kadiev, K. M., Yampolskaya, G. P., Kadieva, M. K. (2013). Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media. Elsevier, 132-145.
- Kuo, C., Lee, Y., Fung, K. Z., Wang, M. (2005). Effect of Y₂O₃ addition on the phase transition and growth of YSZ nanocrystallites prepared by a sol–gel process. Elsevier, 304-311.
- LaMer, V. K., Dinbgar, R. H. (1950). Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 4847 - 4855.
- López-Quintela, M., Rivas J., Blanco, M. C., Tojo, C. (2003). *Synthesis of nanoparticles in microemulsions*. 135-155.
- Loye, H. (2013). X-ray diffraction, How it works what it can and what it cannot tel us. University of South Carolina, Bicentennial.
- Mehranpour, H., Askari, M., Ghamsari, M.S. (2012). LaMer theory approach to study the nucleation and growth of sol-gel derived TiO₂. *Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures*, 1710-1712.
- Menezes, R. R., Souto, P. M., Kiminami, R. H. G. A. (2007). Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte III: Sinterização de zircônia, mulita e alumina. *Cerâmica* 53, 218-226.
- Mourão, H. (2012). *Novas rotas para a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de óxidos de titânio*. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil.
- Niethammer, B. (2008, janeiro 15). Effective theories for ostwald ripening. 1-21.
- Nireesha, G., Divya, L., Sowmya, C., Venkateshan, N., Babu, M. N., Lavakumar, V. (2013). Lyophilization/Freeze Drying. *International journal of novel trends in pharmaceutical sciences*, 2277-2782.
- Peixoto, A., Silva, G. L. J. P., Silva, M. L. C. P. (2006). Efeito da temperatura na síntese de óxidos hidratados de nióbio e zircônio e adsorção de íons Ag⁺ e Pb²⁺. *Cerâmica* 52, 249-254.
- Piconi, C., Maccauro (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial. Elsevier, 1-25.

- Rayleanu, M., Todan, L., Crisan, D., Dragan, N., Crisan, M., Stan, C., Andronescu, C., Voicescu, M., Vasile, Ianculescu, A. (2011). Sol-gel zirconia nanopowders with α -cyclodextrin as a organic aditive. *Journal of Alloys and compounds*, 1-29.
- Ray, J. C., Park, D., Ahn, W. (2006). Chemical synthesis of stabilized nanocrystalline zirconia powders. *J. Ind. Eng. Chem.*, 142-148.
- Salavati-Niasari, M., Dadkhah, M., Davar, F. (2009). Synthesis and characterization of pure cubic zirconium oxide nanocrystals by decomposition of bis-aqua, tris-acetylacetonato zirconium(IV) nitrate as new precursor complex. Elsevier, 3969-3974.
- Scott, H. G. (1975). Phase relationships in de zirconia-yttria system. *Materials science*, 1527-1535.
- Smart, L., & Moore, E. (2005). *Solid State Chemistry: An Introduction* (3th ed.). New York: CRC Press.
- Suciu, C., Hoffmann, Vik, A., Goga, F. (2008). Effect of calcination conditions and precursor proportions on the properties of YSZ nanoparticles obtained by modified sol-gel route. Elsevier, 608-615.
- Xu, Z., Shen, C., Hou, Y., Gao, H., Sun, S. (2009). Oleylamine as both reducing agent and stabilizer in a facile synthesis of magnetite nanoparticles. *Chemical materials*, 1778-1780.
- Zorel, H. (2009). Preparação e decomposição térmica de coprecipitados para a obtenção de $ZrTiO_4$. 1-5.

Anexos

Apêndice A - Cálculos de suporte ao procedimento do método sol-gel.

Nesta secção serão apresentados os cálculos de base para o procedimento experimental do método sol-gel.

Para a quantidade de precursor de zircónia utilizada, considerou-se uma concentração de $0,03 \text{ mol/dm}^3$ de acordo ao indicado por (Eltejaei *et al.*, 2011).

Tendo por base 1 dm^3 de solução o número de moles a ser utilizado é de $0,03 \text{ mol}$. A massa molar do precursor referido é:

$$M[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 231,23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Logo, resulta o seguinte cálculo da massa de precursor a utilizar:

$$m = n \times M \Leftrightarrow m = 231,23 \times 0,03 \Leftrightarrow m = 6,94 \text{ g}$$

Como no procedimento experimental vamos sintetizar em um volume de $0,1 \text{ dm}^3$, a quantidade de precursor a utilizar será 10 vezes inferior, ou seja $0,694 \text{ g}$ ($0,003 \text{ mol}$).

Para o cálculo da quantidade de massa de ítria a utilizar procedeu-se a uma regra três simples. Em seguida dá-se o exemplo para o caso de 8 % de ítria. As restantes quantidades podem depois ser consultadas na Tabela 20.

$$n [\text{ZrO}_2] \longrightarrow 92\% \quad \Leftrightarrow \quad n [\text{Y}_2\text{O}_3] = \frac{8 \times 3 \times 10^{-3}}{92}$$

$$n [\text{Y}_2\text{O}_3] \longrightarrow 8\%$$

$$\Leftrightarrow \quad n [\text{Y}_2\text{O}_3] = 2,61 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Leftrightarrow \quad n[\text{Y}] = 2 \times 2,61 \times 10^{-4} = 5,22 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Dado que:

$$M[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 383,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

O cálculo da massa de nitrato de ítrio é dado pela seguinte expressão:

$$m[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 5,22 \times 10^{-4} \times 383,01 = 0,200 \text{ g}$$

Assim, as quantidades de ítria utilizadas no procedimento experimental via sol-gel estão presentes na Tabela 20:

Tabela 20 - Quantidade de ítria utilizada nas amostras do método sol-gel.

Ítria (%)	m_{percursor} (g)
0	0
8	0,200
12	0,313
17,5	0,488
20	0,575

Apêndice B

A Figura 28 representa as bandas do infravermelho utilizadas na indexação do FTIR para as ligações de compostos orgânicos.

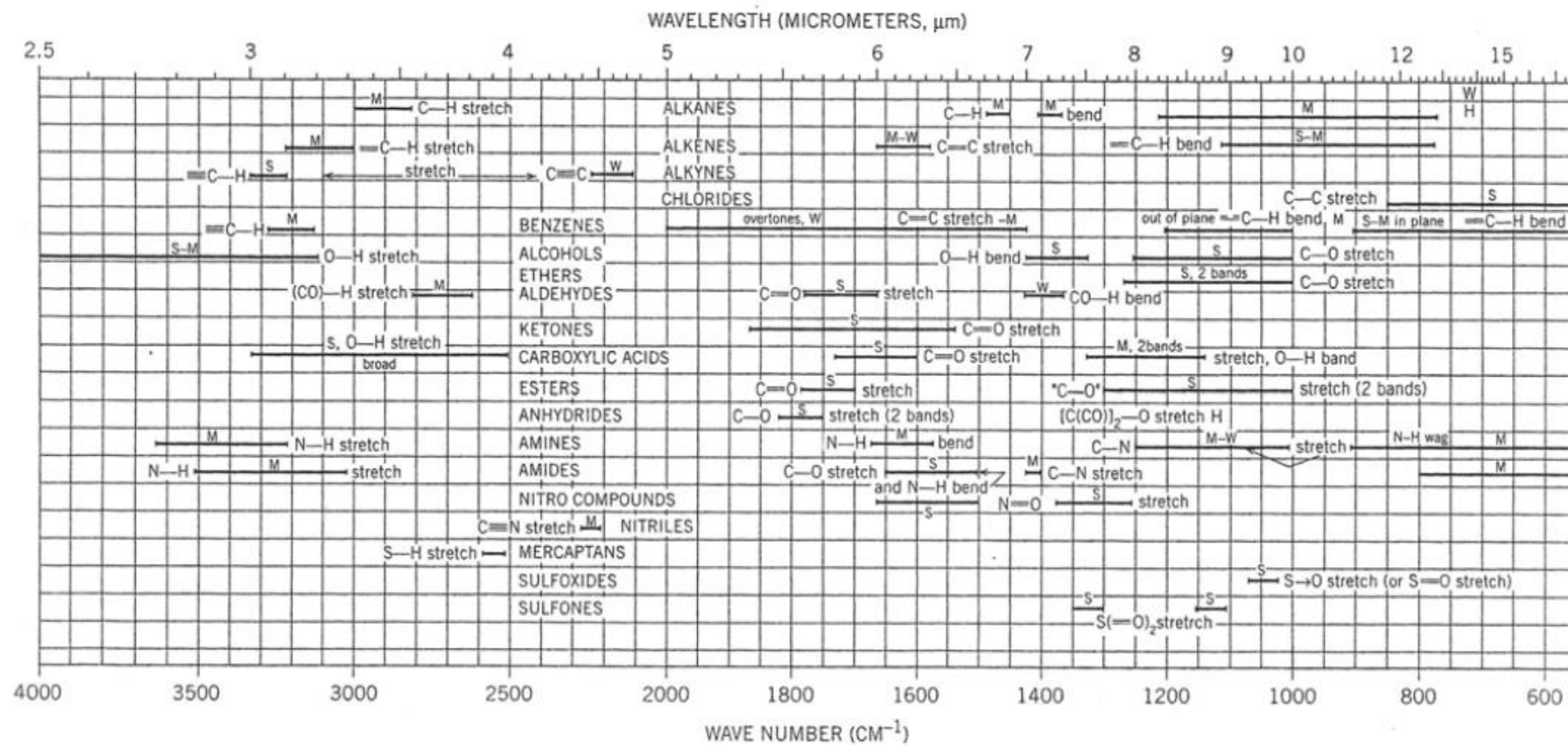


Figura 28 - Bandas de FTIR características de compostos orgânicos. (Retirada de notas de aulas de espectroscopia, por Claridge e Davis, 2009).