



**Mayara Guilherme Marzano**

**Um método para co-precipitação de  $Y_2W_3O_{12}$  e  
propriedades físicas do  $Al_2W_3O_{12}$  consolidado  
por "spark plasma sintering"**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos

Orientador: Prof. Bojan Marinkovic

Rio de Janeiro

Março 2018



**MAYARA GUILHERME MARZANO**

**Um método para co-precipitação de  $Y_2W_3O_{12}$  e propriedades físicas do  $Al_2W_3O_{12}$  consolidado por "spark plasma sintering"**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Bojan Marinkovic**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

**Prof. Roberto Ribeiro de Avillez**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

**Profa. Paula Mendes Jardim**

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

**Prof. Marcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 28 de Março de 2018.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Mayara Guilherme Marzano**

Engenheira mecânica formada na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2015. Pós-graduada em Engenharia de Segurança do Trabalho formada pela UCP em 2017.

#### Ficha Catalográfica

Marzano, Mayara Guilherme

Um método para co-precipitação de Y<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub> e propriedades físicas do Al<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub> consolidado por "spark plasma sintering" / Mayara Guilherme Marzano; orientador: Bojan Marinkovic. – 2018.

125 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Expansão térmica negativa. 4. Coprecipitação. 5. Aglomeração. 6. Sinterização por plasma. I. Marinkovic, Bojan. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

“Floresça onde Deus te plantar.”  
Aos meus pais,  
Rita Marzano e Marcos Marzano.

## Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Bojan Marinkovic, fica minha gratidão por sua ajuda e dedicação com este trabalho, e principalmente por seus ensinamentos, paciência e toda contribuição relevante ao meu aprendizado. Por vezes eu desacreditei em mim, mas, ele nunca. Minha profunda admiração e respeito.

Agradeço a Juliana Viol pela colaboração no Laboratório de Fotocatálise, pela amizade e parceria.

Ao Ronald Rojas pelos ensinamentos dos ensaios de DLS, Anja Dosen pelas análises de difração e TG/DSC, Antonio Mario Costa pelas análises de MEV e ao Yuri dos Santos pela grande ajuda nas minhas inúmeras calcinações.

Agradeço à Capes pela oportunidade de ter trabalhado em parceria.

Agradeço principalmente aos meus pais pela educação e exemplo que recebi desde criança e que me acompanham até hoje. Sem a força, colo, amor e a confiança de que eu conseguiria conquistar aquilo que quero, eu jamais chegaria ao fim. Porém, na verdade eu cheguei ao início de uma bela história que me acompanhará por mais alguns anos.

À Deus e a minha família.

Amo vocês.

## Resumo

Marzano, Mayara Guilherme; Marinkovic, Bojan (Orientador). **Um método para co-precipitação de  $Y_2W_3O_{12}$  e propriedades físicas do  $Al_2W_3O_{12}$  consolidado por "spark plasma sintering"**. Rio de Janeiro, 2018. 125p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O objetivo deste trabalho foi estabelecer uma metodologia de síntese de pós nanométricos a submicrônicos de  $Y_2W_3O_{12}$ , como também relacionar as propriedades óticas, térmicas e mecânicas do  $Al_2W_3O_{12}$  com métodos distintos de sinterização. As partículas de  $Y_2W_3O_{12}$  foram obtidas pelo método de co-precipitação reversa modificada mantendo pH constante, com o intuito de manter a supersaturação elevada, garantindo alta taxa de nucleação evitando o crescimento indesejável dos núcleos. As metodologias para cristalização empregadas (tratamento hidrotérmico e calcinação) permitiram obter pós submicrônicos de  $Y_2W_3O_{12}$  (0.3–0.5  $\mu\text{m}$ ) com menor grau de aglomeração em relação ao previamente reportado na literatura. O envelhecimento da dispersão de  $Y_2W_3O_{12}$  revelou diminuição do tamanho médio de aglomerados em 50% quando comparado à distribuição primária de aglomerados precursores. A dispersão utilizando surfactante CTAB reduziu a aglomeração em 50%. O pó de  $Al_2W_3O_{12}$  foi sinterizado pelo método de "spark plasma sintering" (SPS) e comparado com  $Al_2W_3O_{12}$  sinterizado pelo método de três etapas [1]. As propriedades óticas e mecânicas foram estudadas, revelando comportamento distinto entre os materiais consolidados por vias diferentes, evidenciando a importância do método de sinterização sobre a microestrutura final e sobre formação de defeitos pontuais. A espectroscopia de refletância difusa revelou que as amostras obtidas por SPS apresentam absorvância total na faixa da luz visível, sendo coerente com sua coloração preta fosca, assim, a energia de banda proibida dessas amostras situa-se abaixo da energia do espectro visível ( $E_{GAP} < 1,7\text{eV}$ ). A amostra sinterizada em três etapas, de coloração branca, possui absorvância parcial no UV-Vis, absorvendo todos os comprimentos de onda até 300nm e conforme o comprimento de onda aumenta e adentra na região visível a absorvância diminui e se torna nula. As amostras de SPS apresentaram ganho expressivo no módulo de Young (80%) e dureza (61-116%) quando comparado com o material obtido por sinterização convencional, previamente descrito na literatura [2] [1]. As amostras de SPS quando comparadas com a amostra sinterizada em três etapas [1], apresentou módulo de Young 47% maior e aumento de dureza entre 19-59%, embora, ambas apresentem mesma densidade relativa de 96%, sendo as amostras de SPS com microestrutura de grãos nanométricos proporcionando maior resistência mecânica. O CTE das amostras SPS foi medido, sendo similar ao valor encontrado para a amostra em três etapas [2], constatando que o CTE não foi afetado pela intorção dos defeitos pontuais na  $Al_2W_3O_{12}$  durante SPS.

## Palavras-chave

Expansão térmica negativa; Coprecipitação; aglomeração; Sinterização por Plasma.

## Abstract

Marzano, Mayara Guilherme; Marinkovic, Bojan (Advisor). **A method for co-precipitation of  $Y_2W_3O_{12}$  and physical properties of bulk  $Al_2W_3O_{12}$  obtained by sintering of spark plasma.** Rio de Janeiro, 2018. 125p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The aim of this work is to establish a methodology for the synthesis of submicron nanocomposites of  $Y_2W_3O_{12}$ , as well as to relate the properties, optical and mechanical, of  $Al_2W_3O_{12}$  with different methods of sintering. The  $Y_2W_3O_{12}$  particles were obtained by the modified reverse co-precipitation method, maintaining a constant pH along the drip, in order to maintain a high super saturation, ensuring a high nucleation rate, avoiding the undesirable growth of the nuclei. As the methodologies for the crystallization used (hydrothermal treatment and calcination) allowed to obtain post-submicron of  $Y_2W_3O_{12}$  (0.3 - 0.5  $\mu\text{m}$ ) with lower degree of agglomeration in relation to the report published in the literature. The aging of the dispersion was studied and showed a decrease of 50% the average size of agglomerates when compared to the primary distribution of precursor agglomerates. A dispersion using CTAB surfactant reduced 50% the agglomeration, as verified by characterization techniques. The  $Al_2W_3O_{12}$  powder was sintered by the "Sintering of Spark Plasma" method (SPS) and compared with  $Al_2W_3O_{12}$  sintered by the three-step method (TSS) [1]. The optical and mechanics properties were studied, revealing a differentiated behavior between materials consolidated by different paths, evidencing the importance of the sintering method in a final microstructure. Diffuse reflectance spectroscopy showed that the samples obtained by SPS, it is able to absorb the total wavelengths in the visible light range, being consistent with its black matte color, so the energy gap is below the energy of the spectrum visible ( $E_{\text{GAP}} < 1.7 \text{ eV}$ ). The conventional (white) sample absorb all wavelengths up to 300 nm and increasing wavelength decreases absorption and renders it zero. The samples by SPS showed significant gain in the Young's modulus (80%) and hardness (61-116%) when compared to TSS sample [2] [1]. The SPS samples when compared to TSS sample [1], the Young's modulus increased 47% and the hardness increased 19-59%, although both of them obtained 96% relative densities. The reason for the improve of mechanical properties of SPS samples is justified by nanosized grain microstructure providing greater mechanical resistance. The CTE of the SPS samples was measured, being similar to the value found for a three-step sample [2], noting that the CTE was not affected by the introduction of defects in  $Al_2W_3O_{12}$  after SPS.

## Keywords

Negative Thermal Expansion; Coprecipitation; Agglomeration; Spark Plasma Sintering.

# Sumário

1	Introdução	18
2	Revisão Bibliográfica	19
2.1.	Fundamentos da Expansão Térmica	19
2.1.1.	Coeficiente de Expansão Térmica	20
2.2.	Expansão Térmica Negativa (ETN)	21
2.2.1.	Mecanismo para ETN	22
2.3.	Família $A_2M_3O_{12}$	23
2.4.	Síntese de Termomióticos	26
2.4.1.	Princípios básicos da co-precipitação	26
2.5.	Potencial Zeta	31
2.5.1.	Efeitos Eletroquímicos	33
2.5.2.	Dispersão de Luz Dinâmica (DLS)	34
2.6.	Sinterização	35
2.6.1.	Mecanismos de Transferência de Massa	36
2.6.2.	Conformação	38
2.6.3.	Método de “ <i>Spark Plasma Sintering</i> ”	38
2.7.	Resistência Mecânica	40
2.7.1.	Ensaio de Dureza Vickers	43
3	Objetivos	46
3.1.	Objetivo Geral	46
3.2.	Objetivos Específicos	46
4	Um método para a co-precipitação do $Y_2W_3O_{12}$	47
4.1.	Introdução	47
4.2.	Materiais e Métodos	48
4.2.1.	Co-precipitação do $Y_2W_3O_{12}$	48
4.2.2.	Co-precipitação do $Y_2W_3O_{12}$ misturado com CTAB	50
4.2.3.	Caracterização dos pós de $Y_2W_3O_{12}$ : precursor amorfo, calcinado e tratado hidrotermicamente	51
4.3.	Resultados e Discussões	52
4.3.1.	Síntese 1	52
4.3.2.	Síntese 2	57
4.3.3.	Síntese 3	60
4.3.4.	Síntese 4	67
4.3.5.	Síntese 5	72
4.4.	Conclusões	87
5	Propriedades físicas do $Al_2W_3O_{12}$ consolidado por “ <i>Spark Plasma Sintering</i> ”	89
5.1.	Introdução	89
5.2.	Materiais e Métodos	92
5.3.	Resultados e Discussões	93
5.3.1.	Estudo das propriedades óticas	93
5.3.2.	Estudo das propriedades mecânicas	95

5.3.3. Estudo da microestrutura	100
5.4. Conclusões	107
6 Conclusões e trabalhos futuros	109
7 Bibliografia	111
Apêndice A	120

## Lista de Figuras

Figura 1: Curvas de energia potencial em função da distância interatômica ( $r$ ) para um sistema ideal harmônico (curva tracejada) e um sistema real assimétrico (curva cheia) [4]. As distâncias interatômicas em função de aquecimento são dadas por círculos ocios ou cheios, dependendo do tipo das curvas.	19
Figura 2: Efeito da rigidez sobre os níveis energéticos vibracionais (a) materiais mais rígidos (b) materiais menos rígidos	20
Figura 3: Representação esquemática das vibrações transversais e longitudinais das ligações A-O-M [7].	22
Figura 4: Representação esquemática do efeito de diferentes modos vibracionais na expansão térmica. As vibrações transversais tendem a conduzir à expansão térmica negativa [6].	23
Figura 5: Rede $Y_2Mo_3O_{12}$ intercalando $YO_6$ octaédrico e $MoO_4$ tetraédrico a $26^\circ C$ [10]	24
Figura 6: Comportamento dos materiais auxéticos quando em tração expande transversalmente e quando em compressão contraem transversalmente.	25
Figura 7: Variação da Energia livre total [17].	27
Figura 8: Diagrama de LaMer [21]	29
Figura 9: Relação entre a supersaturação e valores de pH [20].	30
Figura 10: Ilustração esquemática da estrutura de formação da dupla camada elétrica [25].	32
Figura 11: Curva do Potencial Zeta apresentando o ponto isoelétrico [24].	33
Figura 12: Mecanismos atomísticos que podem levar a (a) coalescimento e alteração na geometria dos poros; (b) densificação (sinterização) (c) remoção de material da área entre partículas levando a densificação (sinterização) [5].	37
Figura 13: Representação esquemática (a) Prensagem à quente (b) Spark Plasma Sintering [27].	39
Figura 14: Energia de dissipação em escala microscópica [27].	40
Figura 15: Gráficos tensão – deformação [30]	41
Figura 16: Influência do tamanho de grão sobre o limite de escoamento de uma liga de latão [30]	42

Figura 17: Resistência à compressão do $Y_2SiO_5$ poroso: (a) Efeito da porosidade na força de compressão e (b) relação entre a resistência e densidade relativa [31].	42
Figura 18: Determinação de KIC [32].	43
Figura 19: Curva de carga versus profundidade de indentação obtida através do teste de nanoindentação [36].	45
Figura 20: Fluxograma Proposto	50
Figura 21: Fluxograma adaptado	52
Figura 22: Variação do pH durante a co-precipitação de $PY_2W_3O_{12}-S1$	53
Figura 23: Curvas de TGA/DSC $PY_2W_3O_{12}-S1$	54
Figura 24: Pico exotérmico de $PY_2W_3O_{12}-S1$	55
Figura 25: DRX da amostra $Y_2W_3O_{12}-S1-630$ . A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.	55
Figura 26: DRX da amostra $Y_2W_3O_{12}-S1-650$ . A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.	56
Figura 27: Pó aglomerado $Y_2W_3O_{12}-S1-630$ .	57
Figura 28: Variação do pH durante a co-precipitação de $PY_2W_3O_{12}-S2$	57
Figura 29: Curvas de TGA/DSC $PY_2W_3O_{12}-S2$	58
Figura 30: Esboço de um pico exotérmico de $PY_2W_3O_{12}-S2$	59
Figura 31: DRX da amostra $Y_2W_3O_{12}-S2-630$ . A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.	59
Figura 32: Variação do pH durante a co-precipitação de $PY_2W_3O_{12}-S3$	61
Figura 33: Potencial zeta do pó $PY_2W_3O_{12}-S3$ (precipitado amorfo)	61
Figura 34: Distribuição de tamanho de aglomerados $PY_2W_3O_{12}-S3$ (precipitado amorfo) (pH= 10)	62
Figura 35: Curvas de TG/DSC $PY_2W_3O_{12}-S3$	62
Figura 36: Pico exotérmico de $PY_2W_3O_{12}-S3$	63
Figura 37: DRX da amostra $Y_2W_3O_{12}-S3-650$ . A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.	64

Figura 38: DRX da amostra $Y_2W_3O_{12}$ -S3-TH-130-24hr. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.	64
Figura 39: Potencial Zeta da amostra $Y_2W_3O_{12}$ -S3-650	65
Figura 40: Tamanho de aglomerados $Y_2W_3O_{12}$ -S3-650 em função da variação do pH	65
Figura 41: Potencial Zeta da amostra $Y_2W_3O_{12}$ -S3-TH-130-24hr	66
Figura 42: Tamanho de aglomerados $Y_2W_3O_{12}$ -S3-TH-130-24hr em função da variação do pH	66
Figura 43: $Y_2W_3O_{12}$ -S3-TH-130-24hr analisada no MEV.	67
Figura 44: Variação do pH durante a co-precipitação de $PY_2W_3O_{12}$ -S4	68
Figura 45: Potencial Zeta da amostra $Y_2W_3O_{12}$ -S4 amorfo	68
Figura 46: Tamanho de aglomerados $PY_2W_3O_{12}$ -S4 amorfo em função da variação do pH	69
Figura 47: Curvas de TGA/DSC $PY_2W_3O_{12}$ -S4	69
Figura 48: Pico exotérmico de $PY_2W_3O_{12}$ -S4	69
Figura 49: DRX da amostra $Y_2W_3O_{12}$ -S4-700. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.	70
Figura 50: Potencial zeta da amostra $Y_2W_3O_{12}$ -S4-700	71
Figura 51: Tamanho de aglomerados $Y_2W_3O_{12}$ -S4-700 em função da variação do pH	71
Figura 52: Variação do pH durante a co-precipitação de $PY_2W_3O_{12}$ -S5	72
Figura 53: Potencial Zeta da amostra $PY_2W_3O_{12}$ -S5	73
Figura 54: Tamanho de aglomerados do $PY_2W_3O_{12}$ -S5 (precursor precipitado amorfo) em função da variação do pH	73
Figura 55: Tamanho médio de aglomerados do precursor vs. envelhecimento no pH=10	74
Figura 56: Curvas de TGA/DSC $PY_2W_3O_{12}$ -S5	75
Figura 57: Pico exotérmico de $PY_2W_3O_{12}$ -S5	75

Figura 58: DRX das amostras (a) $Y_2W_3O_{12}$ -S5-700; (b) $Y_2W_3O_{12}$ -S5-715; (c) $Y_2W_3O_{12}$ -S5-730. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.	76
Figura 59: Potencial Zeta da amostra $Y_2W_3O_{12}$ -S5-700	77
Figura 60: Potencial Zeta da amostra $Y_2W_3O_{12}$ -S5-715	77
Figura 61: Potencial Zeta da amostra $Y_2W_3O_{12}$ -S5-730	77
Figura 62: Tamanho de aglomerados $Y_2W_3O_{12}$ -S5-700 em função da variação do pH	78
Figura 63: Tamanho de aglomerados $Y_2W_3O_{12}$ -S5-715 em função da variação do pH	78
Figura 64: Tamanho de aglomerados $Y_2W_3O_{12}$ -S5-730 em função da variação do pH	78
Figura 65: Amostra $Y_2W_3O_{12}$ – S5 -700 analisada no MEV.	80
Figura 66: Potencial Zeta e tamanho de aglomerados em função do pH da amostra $PY_2W_3O_{12}$ -0,5CMC	81
Figura 67: Potencial Zeta e tamanho de aglomerados em função do pH da amostra $PY_2W_3O_{12}$ -0,9CMC	82
Figura 68: Potencial Zeta e tamanho de aglomerados em função do pH da amostra $PY_2W_3O_{12}$ -2CMC	82
Figura 69: Inícios de flotação da $PY_2W_3O_{12}$ – 2 CMC	83
Figura 70: DRX das amostras (a) $Y_2W_3O_{12}$ – 0,5CMC; (b) $Y_2W_3O_{12}$ – 0,9CMC; (c) $Y_2W_3O_{12}$ – 2CMC. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.	84
Figura 71: Potencial Zeta e tamanho de aglomerados em função do pH da amostra $Y_2W_3O_{12}$ – 0,5CMC	85
Figura 72: Potencial Zeta e tamanho de aglomerados em função do pH da amostra $Y_2W_3O_{12}$ – 0,9CMC	86
Figura 73: Amostra $Y_2W_3O_{12}$ – 0,9CMC analisada no MEV.	87
Figura 74: Esquema de sinterização em três estágios	90
Figura 75: Absorbância da amostra $Al_2W_3O_{12}$ SPS-2min	94
Figura 76: Absorbância da amostra $Al_2W_3O_{12}$ SPS-10min	94

Figura 77: Absorbância da amostra S1 <sub>250/350</sub>	94
Figura 78: Gráfico Kubelka-Munk para amostra S1 <sub>250/350</sub>	95
Figura 79: Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> : Relação linear entre a porosidade relativa e a dureza Vickers [2]. Convencional: 91%DR [61]. Z3 <sub>250/350</sub> : Amostra sinterização em 3 etapas com 96%DR [1]. Amostras por SPS: Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> – 10min e Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> – 2min	99
Figura 80: Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> : Relação linear entre a porosidade relativa e módulo de Young [2]. Convencional: 91%DR [61]. Z3 <sub>250/350</sub> : Amostra sinterização em 3 etapas com 96%DR [1]. Amostras por SPS: Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> – 10min e Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> – 2min	99
Figura 81: Microestrutura da região fraturada da amostra S3 <sub>250/350</sub> com 92% de DR [1]	100
Figura 83: Amostra Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> – 2min região fraturada	101
Figura 84: Amostra Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> - 2min após tratamento térmico de 900°C durante 15min.	101
Figura 85: Amostra Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> - 10min após tratamento térmico de 900°C durante 15min.	102
Figura 86: Amostra Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> - 2min após polimento com pasta de diamante (6-3µm) além do segundo tratamento térmico de 900°C durante 30min	102
Figura 87: Amostra Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> - 2min após polimento com pasta de diamante (6-3µm) além do segundo tratamento térmico de 900°C durante 30min	103
Figura 88: Amostra Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> - 10min após polimento com pasta de diamante (6-3µm) além do segundo tratamento térmico de 900°C totalizando 45min de exposição	103
Figura 89: Amostra Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> - 10min após polimento com pasta de diamante (6-3µm) além do segundo tratamento térmico de 900°C totalizando 45min de exposição	104
Figura 90: Amostra Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> - 10min após polimento com pasta de diamante (6-3-1µm) além do terceiro tratamento térmico de 900°C totalizando 1h de exposição	104
Figura 91: Logaritmo natural do volume em função da temperatura, obtido a partir dos resultados de difração de raios-X para Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> - 2min	106
Figura 92: Logaritmo natural do volume em função da temperatura, obtido a partir dos resultados de difração de raios-X para Al <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> - 10min	106

## Lista de tabelas

Tabela 1: Sínteses e suas respectivas análises	49
Tabela 2: Conteúdo de C,H e N do precursor amorfo	54
Tabela 3: Conteúdo de C,H e N do precursor amorfo	58
Tabela 4: Resultados de CHN de $Y_2W_3O_{12}$ precursor amorfo	70
Tabela 5: Densidades relativas das amostras $Al_2W_3O_{12}$ , consolidadas isostaticamente sinterizadas em três etapas [1]	91
Tabela 6: Dureza e módulo de Young da amostra $Al_2W_3O_{12}$ – 2min obtida por SPS	96
Tabela 7: Dureza e módulo de Young da amostra $Al_2W_3O_{12}$ – 10min obtida por SPS	97
Tabela 8: Dureza e módulo de elasticidade da amostra $Z3_{250/350}$ obtida em 3 etapas de sinterização [1]	98
Tabela 9: Dureza e módulo de elasticidade da amostra obtida por sinterização convencional [61]	98
Tabela 10: Parâmetros de rede em função da temperatura para $Al_2W_3O_{12}$ – 2min	105
Tabela 11: Parâmetros de rede em função da temperatura para $Al_2W_3O_{12}$ – 10min	106

## Lista de equações

Equação 1: Coeficiente de expansão térmico linear	20
Equação 2: Coeficiente de expansão linear	21
Equação 3: Coeficiente de expansão volumétrico	21
Equação 4: Correlação dos CET's para materiais isotrópicos	21
Equação 5: Energia de Ativação	27
Equação 6: Variação da Energia Livre Total	27
Equação 7: Raio crítico	28
Equação 8: Taxa de Nucleação	28
Equação 9: Relação de supersaturação com concentração de soluto	29
Equação 10: Potencial Zeta	33
Equação 11: Equação Stokes – Einstein	34
Equação 12: Equação Gibbs-Thompson	36
Equação 13: Diferença do potencial químico entre superfícies diferentes	36
Equação 14: Efeito de curvatura sobre a pressão parcial do material na superfície curvada	41
Equação 15: Equação de Hall-Pecht	43
Equação 16: Dependência do módulo de elasticidade em relação à fração volumétrica da porosidade	44
Equação 17: Dureza	44
Equação 18: Equação de KIc	45
Equação 19: Módulo de elasticidade no teste de nanodureza	47
Equação 20: Fator de aglomeração	49

## Introdução

Um dos principais estímulos para o estudo da formação de precipitados cerâmicos é a possibilidade de sintetizar nanoestruturas. A técnica de coprecipitação é congruente, pois através da supersaturação, permite uma nucleação homogênea de insolúveis precipitados amorfos. Um processo conveniente para sinterização de cerâmicas maciças é a sinterização por plasma, “Spark Plasma Sintering”. Neste processo é possível obter alta densificação com baixo crescimento de grãos a temperaturas mais baixas e tempo menor, quando comparado a outras técnicas de sinterização.

A maioria das substâncias se expande durante o aquecimento, entretanto, existem materiais que apresentam comportamento inusitado com coeficiente de expansão térmico positivo baixo, próximo de zero ou negativo. O comportamento desses materiais desperta grande interesse devido a suas potenciais aplicações em óticas de precisão, bem como por possuírem alta resistência ao choque térmico, tendo como um dos desafios na sua formação, a confecção de pós nanométricos ou submicrônico na forma desaglomerada. Desse modo, esse pó pode ser incorporado e disperso dentro de uma matriz tendo a vantagem de permitir ajustes no coeficiente de expansão térmica e/ou resistência mecânica ou tendo utilização concomitante como cerâmicas monolíticas de microestrutura fina.

Esta dissertação é fruto oriundo de duas vertentes de estudo. A primeira visa estudar uma metodologia para síntese de pós nanométricos utilizando a coprecipitação de  $Y_2W_3O_{12}$  [3]. A segunda vertente estabelece uma relação entre a microestrutura do  $Al_2W_3O_{12}$ , consolidado por “spark plasma sintering” (SPS), e suas propriedades físicas. Neste segundo estudo o  $Al_2W_3O_{12}$  consolidado por sinterização SPS terá suas propriedades comparadas ao  $Al_2W_3O_{12}$  consolidados pelo processo de sinterização em três estágios que não envolve aplicação de pressão [1].

A seguir é dada uma breve descrição dos capítulos subsequentes:

- Capítulo 2: Revisão bibliográfica apresentando os fundamentos teóricos do comportamento de expansão térmica da família  $A_2M_3O_{12}$ , elucidando também o método de co-precipitação, visando o controle do pH e avaliando a correlação do potencial zeta com o tamanho de partícula, utilizando a técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS). Os fundamentos da sinterização por SPS são descritos em detalhe.
- Capítulo 3: Objetivos.
- Capítulo 4: Um método para co-precipitação de  $Y_2W_3O_{12}$ .
- Capítulo 5: Propriedades físicas do  $Al_2W_3O_{12}$  consolidado por "spark plasma sintering".
- Capítulo 6: Conclusões.

## 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1

#### Fundamentos da Expansão Térmica

Os materiais normalmente alteram suas dimensões conforme o aumento da temperatura, ocasionando, o mais comumente, uma expansão térmica positiva (ETP) [4]. A dilatação pode causar tensão térmica, quando o material esteja exposto às restrições externas caso de peças biengastadas, acarretando em possíveis danos estruturais.

O fenômeno da expansão (dilatação) térmica é compreendido observando-se o poço de energia potencial em função das distâncias interatômicas. O aumento da distância média entre átomos amplia o comprimento das ligações, dilatando o material devido à assimetria do poço. A Figura 1 retrata a distância interatômica de equilíbrio na temperatura de 0K correspondente ao ponto mínimo do poço. Conforme ocorre o aquecimento, a energia vibracional (cinética) aumenta, e assim, sendo o poço assimétrico para todos os materiais, em maior ou menor escala, as distâncias médias entre os átomos aumentam, tendo como consequência expansão do material [4] [5].

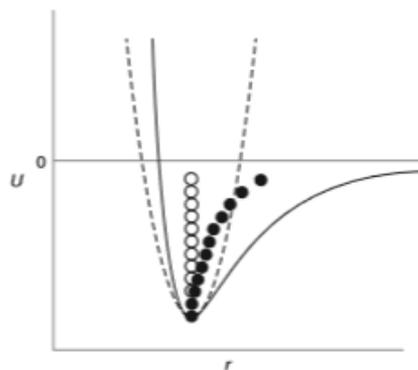


Figura 1: Curvas de energia potencial em função da distância interatômica ( $r$ ) para um sistema ideal harmônico (curva tracejada) e um sistema real assimétrico (curva cheia) [4]. As distâncias interatômicas em função de aquecimento são dadas por círculos ocios ou cheios, dependendo do tipo das curvas.

Materiais rígidos apresentam fortes ligações químicas, Figura 2, e os deslocamentos entre os níveis energéticos vibracionais aumentam, caracterizando a baixa capacidade calorífica destes materiais.

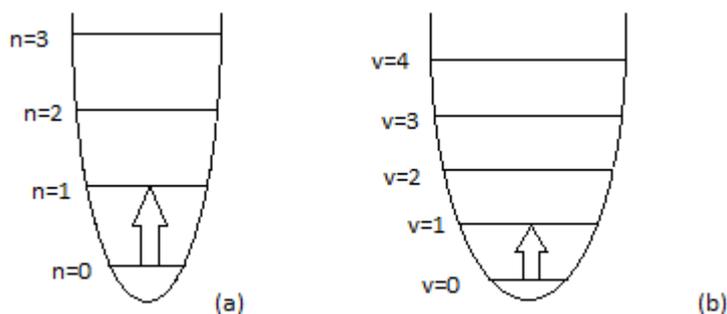


Figura 2: Efeito da rigidez sobre os níveis energéticos vibracionais (a) materiais mais rígidos (b) materiais menos rígidos.

Assim, quanto maior a energia de ligação, mais profunda e simétrica é a curva, e menor é o coeficiente de expansão térmica linear. O coeficiente de expansão térmica linear é definido de acordo com a Equação 1.

### Equação 1: Coeficiente de expansão térmico linear

$$\alpha = \frac{\Delta l}{\Delta T l_0}$$

$\alpha$  = coeficiente de expansão térmica linear

$\Delta l$  = variação do comprimento com temperatura

$\Delta T$  = intervalo de temperatura

$l_0$  = comprimento original

#### 2.1.1

### Coeficiente de Expansão Térmica

O coeficiente de expansão térmica (CET) à pressão constante, abreviado por  $\alpha$ , pode ser definido em termos de uma direção cristalográfica particular, ou em termos do volume; T é a temperatura e V é o volume conforme descrito na Equação 2 e Equação 3 [4] [5].

**Equação 2: Coeficiente de expansão linear**

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left( \frac{dl}{dT} \right)_P$$

**Equação 3: Coeficiente de expansão volumétrico**

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_P$$

A expansão térmica pode ocorrer de forma isotrópica ou anisotrópica. Materiais isotrópicos sob efeito da temperatura sofrem a mesma expansão em qualquer uma das direções dos eixos cristalográficos. Dessa forma,  $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 0$  e  $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33} = \alpha_L$  e o CET volumétrico  $\alpha_v$  e o CET linear  $\alpha_l$  possuem a seguinte correlação expressa pela Equação 4.

**Equação 4: Correlação dos CET's para materiais isotrópicos**

$$\alpha_l = \frac{\alpha_v}{3}$$

Contudo, muitos materiais não possuem comportamento isotrópico sob efeito da temperatura, e a extensão de sua expansão vai depender da direção cristalográfica que está sendo medida. Dessa forma, para quantificar a expansão térmica anisotrópica, é comum defini-la em função de uma direção cristalográfica específica, conforme Equação 1, ou usar um valor médio linear.

**2.2****Expansão Térmica Negativa (ETN)**

O fenômeno da expansão térmica negativa (ETN) é encargo do movimento transversal do oxigênio ou de outro íon com coordenação 2, que produz um movimento coordenado de poliedros (podendo estes serem tetraedros ou octaedros) unidos pelos vértices, proporcionando uma redução de volume do material. Neste movimento está envolvido o motivo estrutural A-O-M, A e M representando dois cátions e O é um ânion, geralmente o oxigênio. As vibrações transversais são favorecidas pela estrutura cristalina aberta (baixa densidade),

encontrada nas cerâmicas com ETN. As vibrações transversais disputam primazia com as longitudinais, visto que, a primeira gera contração volumétrica devido à redução das distâncias de segundos vizinhos, enquanto a segunda, leva ao aumento da ligação e, portanto do material, conforme ilustrado na Figura 3 [6] [7].

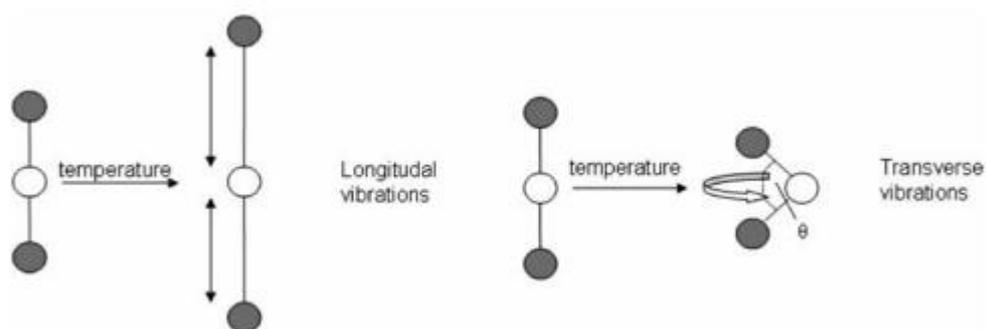


Figura 3: Representação esquemática das vibrações transversais e longitudinais das ligações A-O-M [7].

## 2.2.1

### Mecanismo para ETN

#### 2.2.1.1

#### Vibrações da Estrutura

Em um cristal sólido as oscilações de átomos sobre suas posições de equilíbrio formam uma malha regular. Os átomos são ligados aos seus vizinhos e as vibrações dos vizinhos não são independentes umas das outras. Em uma rede regular com forças harmônicas entre átomos, os modos normais de vibrações são ondas de rede.

Os fônons são representados como quantas de vibração de rede, desempenhando um papel importante em vários fenômenos no estado sólido, cujas ondas de vibrações podem ser propagadas na direção longitudinal ou transversal [8].

Um exemplo de uma ligação A-O-M (sendo M e A= cátion e O = oxigênio) é mostrado na Figura 4. Conforme há aumento da temperatura ocorrem vibrações longitudinais (vibração de alta energia) e transversais (de baixa energia) do oxigênio de forma simultânea [6].

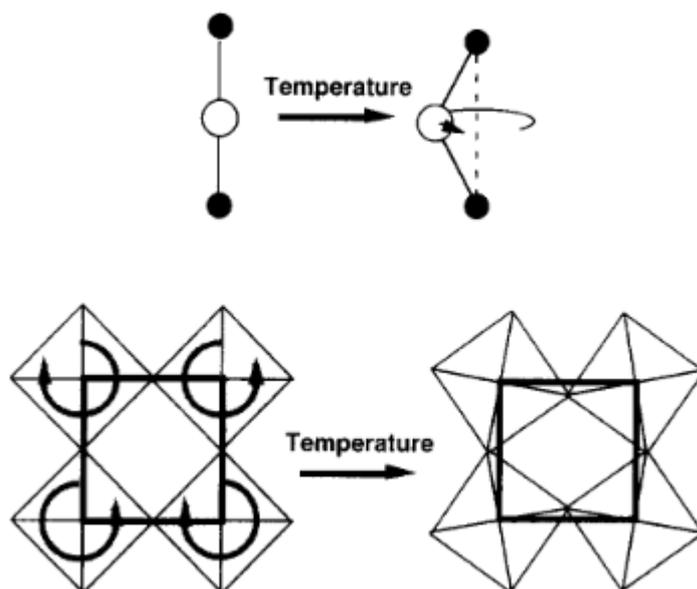


Figura 4: Representação esquemática do efeito de diferentes modos vibracionais na expansão térmica. As vibrações transversais tendem a conduzir à expansão térmica negativa [6].

De acordo com a curva de energia potencial apresentada na Figura 1, quanto mais forte a ligação, menor a expansão térmica. Portanto, as fortes ligações químicas do tipo A-O e M-O são uma das exigências principais para haver predominância do efeito das vibrações transversais.

Conforme dito na seção 2.2, alguns óxidos cerâmicos os quais possuem expansão térmica negativa são organizados em uma rede de tetraedros e/ou octaedros unidos pelos vértices. Nos vértices ficam posicionados os oxigênios formando as ligações tipo  $M_1-O-M_2$  (cátion-oxigênio-cátion). Neste caso, se as ligações não fossem suficientemente fortes, as vibrações longitudinais do oxigênio podem predominar causando desta forma um aumento das distâncias das ligações M-O e das ligações  $M_1-M_2$ .

### 2.3

#### Família $A_2M_3O_{12}$

Diversas fases cristalinas podem ser formadas satisfazendo a fórmula química geral  $A_2M_3O_{12}$  devido a sua grande flexibilidade estrutural, entretanto,

apenas quando o A for metal trivalente de Sc até Ho e M for  $W^{+6}$  ou  $Mo^{+6}$  apresenta ETN e expansão anisotrópica para sua estrutura ortorrômbica [4] [9].

Essas fases são aplicadas em compósitos, constituídos por matrizes de expansão positiva para adaptar a expansão térmica do compósito a um valor desejado com potenciais aplicações em ópticas, eletrônica e outros campos.

As fases que adotam a estrutura ortorrômbica geralmente se transformam em monoclinicas a temperaturas mais baixas, embora em alguns casos, como  $Sc_2W_3O_{12}$ ,  $Y_2W_3O_{12}$  ou  $Y_2Mo_3O_{12}$ , essa transformação de fase não apareça mesmo às temperaturas muito baixas, próximas ao zero absoluto. As fases monoclinicas são mais densas do que as ortorrômbicas, e as primeiras, portanto, demonstram apenas ETP [4].

A estrutura, dos dois sistemas cristalinos, ortorrômbico e monoclinico, consiste em octaedros  $AO_6$  compartilhando todos os seus vértices com tetraedros  $MO_4$ , e tetraedros  $MO_4$  compartilhando seus vértices com octaedros  $AO_6$ . Estes materiais apresentam expansão térmica anisotrópica e na estrutura monoclinica os três eixos se expandem, enquanto na estrutura ortorrômbica este comportamento depende do tamanho do cátion trivalente (A). A

Figura 5 apresenta a estrutura cristalina ortorrômbica com o grupo espacial  $Pbcn$  da fase  $Y_2Mo_3O_{12}$ .

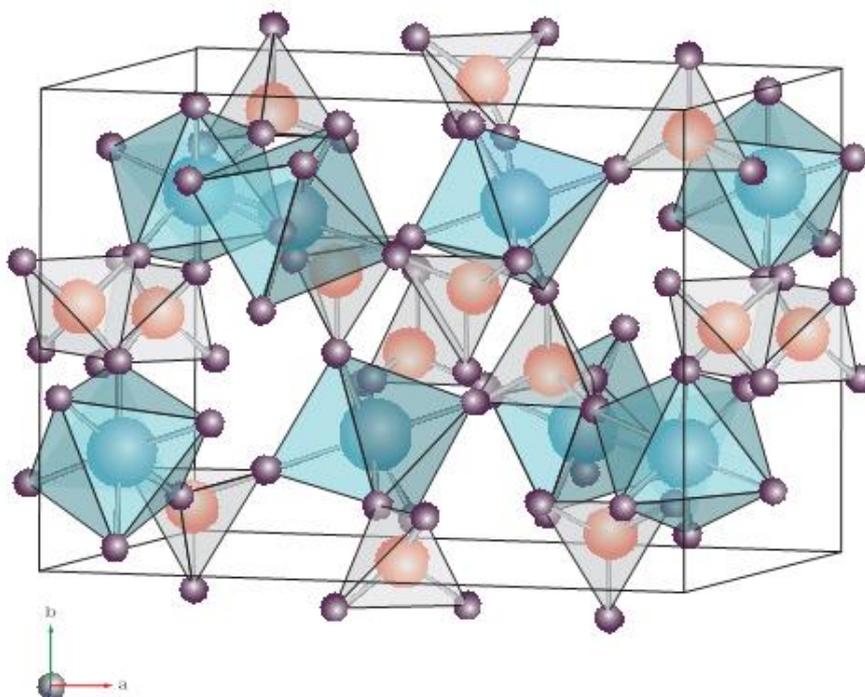


Figura 5: Rede  $Y_2Mo_3O_{12}$  intercalando  $YO_6$  octaédrico e  $MoO_4$  tetraédrico a  $26^\circ C$  [10].

Na estrutura  $A_2M_3O_{12}$  o cátion A pode ser qualquer átomo trivalente desde que respeite a coordenação octaédrica. Cátions A de raios pequenos (aproximadamente 143 pm como o Alumínio) formam octaedros  $AO_6$  com fortes repulsões oxigênio-oxigênio, devido às distâncias reduzidas entre os oxigênios conferindo rigidez aos poliedros e reduzindo o movimento coordenado. Conforme ocorre o aumento do tamanho do cátion  $A^{3+}$ , o coeficiente de expansão térmica torna-se mais negativo.

A propriedade, induzida pela deformação uniaxial de cristais, que causa um coeficiente Poisson negativo é conhecida como auxetismo. Quando esticados, esses materiais se tornam mais espessos fazendo com que o material se expanda à força aplicada e em todas as direções, conforme Figura 6. Em função da sua estrutura interna particular e a forma como se deforma quando carregada uniaxialmente, tais materiais possuem interessantes propriedades mecânicas, como alta absorção de energia e resistência à fratura [11] [12]. Essa propriedade é intrinsecamente relacionada à expansão térmica negativa, denominada de propriedade termomiótica.

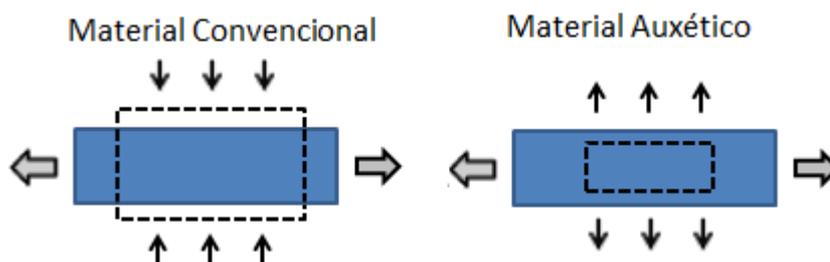


Figura 6: Comportamento dos materiais auxéticos quando em tração expande transversalmente e quando em compressão contraem transversalmente.

Por outro lado, cátions A de raios grandes (como por exemplo, Ítrio que tem raio atômico de 180 pm) expandem o octaedro,  $AO_6$ , aumentando as distâncias oxigênio-oxigênio e, reduzindo as repulsões oxigênio-oxigênio no poliedro facilitando o movimento coordenado dos poliedros ao suportar as distorções necessárias.

Quando o tamanho do cátion A aumenta, os espaços na estrutura chegam a ser suficientemente grandes para admitir pequenas moléculas, tais como de água, que podem inibir o movimento dos poliedros. Isto ocasiona que a fase possa

apresentar expansão térmica positiva, mesmo apresentando uma estrutura cristalina adequada para que o mecanismo de expansão térmica possa atuar. Os óxidos com estrutura da família  $A_2M_3O_{12}$  com cátions  $A^{3+}$  grandes têm alta higroscopicidade o que impede seu desempenho de ETN à temperatura ambiente [13].

Sumithra et al. verificou que  $Y_2W_3O_{12}$  forma reversivelmente um composto trihidratado, e o volume da célula unitária da fase hidratada é 7% menor do que o volume da fase não hidratada [13].

## 2.4

### Síntese de Termomióticicos

Nanopartículas podem ser formadas através de diferentes métodos de síntese, como por exemplo, deposição física de vapor (PVD) e deposição química de vapor (CVD), co-precipitação, síntese hidrotérmica e sol-gel, entre outros [14].

Normalmente, muitas das sínteses de nanopartículas são realizadas através da co-precipitação. Esta técnica é bastante promissora em função do baixo custo de reagentes, procedimento simples e aparelhos acessíveis, sendo descrita com maior ênfase na seção a seguir [15] [16].

#### 2.4.1

##### Princípios básicos da co-precipitação

A co-precipitação é um método para preparação de nanopós havendo supersaturação da solução, proporcionando uma nucleação homogênea de insolúveis precipitados amorfos, chamados de precursor. O processo de co-precipitação envolve três estágios principais:

- Formação de embriões;
- Nucleação homogênea de núcleos estáveis;
- Crescimento.

Os embriões são formados como resultado da interação entre íons e moléculas na solução e podem crescer ou se dissolver novamente até que o embrião atinja a um tamanho crítico. Portanto, somente embriões com os tamanhos iguais ou maiores ao raio crítico podem crescer como núcleos estáveis.

O processo de nucleação deve superar a energia de ativação. A barreira de energia de ativação é relacionada a supersaturação que é atingida antes da nucleação e crescimento de cristais. A barreira de energia de ativação (Equação 5) pode ser representada através da relação de supersaturação (S), (concentração de precipitante no início da nucleação dividida pela constante de solubilidade), onde  $v$  representa o volume molecular de soluto, a temperatura de reação T em Kelvin, a energia interfacial  $\gamma$  entre soluto e solução e a constante de Boltzmann k [17] [18] [19].

### Equação 5: Energia de Ativação

$$\Delta G = \frac{16\pi \gamma^2 v^2}{(3(kT)^2 (\ln S)^2)}$$

A precipitação pode ser comparada ao processo de solidificação no qual ocorre contribuição da diferença entre as energias livres de Gibbs das fases sólida e a líquida ( $\Delta G_v$ ), que é a força motriz para transformação de fase, e a energia livre de superfície ( $\gamma$ ), conforme mostrado na Equação 6 e Figura 7 [17] [19].

### Equação 6: Variação da Energia Livre Total

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

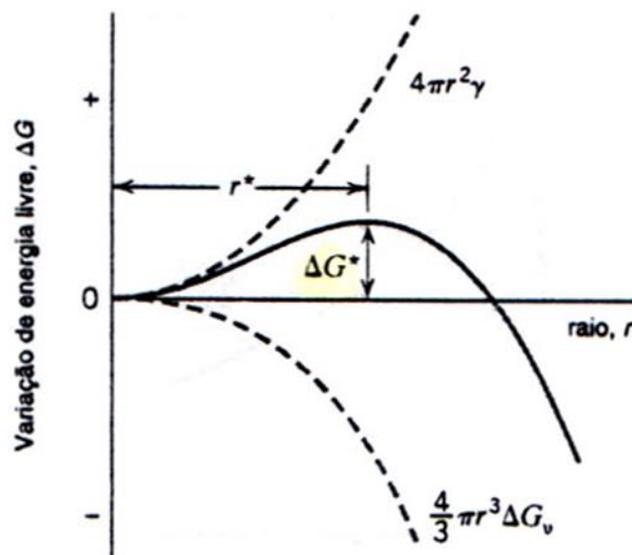


Figura 7: Variação da Energia livre total [17].

Conforme apresentado na Figura 7,  $r^*$  e  $\Delta G^*$  caracterizam o ponto máximo da curva. A Equação 6 pode ser derivada e igualada a zero para encontrar o valor do raio crítico de acordo com a Equação 7.

### Equação 7: Raio crítico

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = \frac{4}{3}\pi\Delta G_v(3r^2) + 4\pi\gamma(2r) = 0$$

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$

De acordo com a teoria clássica de nucleação, a taxa de nucleação homogênea,  $B$ , pode ser descrita conforme Equação 8:

### Equação 8: Taxa de Nucleação

$$B = Ke^{-\left(\frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3(kT)^3 \rho^2 N^2 \ln^2(S)}\right)}$$

Onde:

$\sigma$ : energia de interface entre superfície do sólido e líquido

$M$ : peso molecular do sólido

$\rho$ : densidade do sólido

$N$ : constante Avogadro

$S$ : relação de supersaturação;

$k$ : constante de Boltzmann

$T$ : temperatura absoluta

$K$ : função da temperatura e supersaturação

Através da Equação 8 pode-se observar que a taxa de nucleação aumenta conforme a supersaturação aumenta. A relação de supersaturação ( $S$ ) é definida como concentração dos precipitantes no *onset* da nucleação ( $C$ ) em relação à concentração dos íons definida pela constante de solubilidade ( $K_{sp}$ ), conforme Equação 9[20]:

**Equação 9: Relação de supersaturação com concentração de soluto**

$$S = \frac{c}{K_{sp}}$$

O diagrama de LaMer[21], Figura 8, mostra que a taxa de nucleação depende fortemente da Equação 9. Na precipitação, quando a supersaturação aumenta, ocorre uma rápida nucleação entre o intervalo de tempo  $t_1$  e  $t_2$ , sendo que no intervalo de crescimento dos núcleos,  $t_2$  e  $t_3$ , a concentração está diminuindo, já que o soluto é consumido no estágio de nucleação.

Assim, na precipitação a taxa de nucleação ocorre de forma muito mais rápida do que a taxa de crescimento das partículas precursoras.

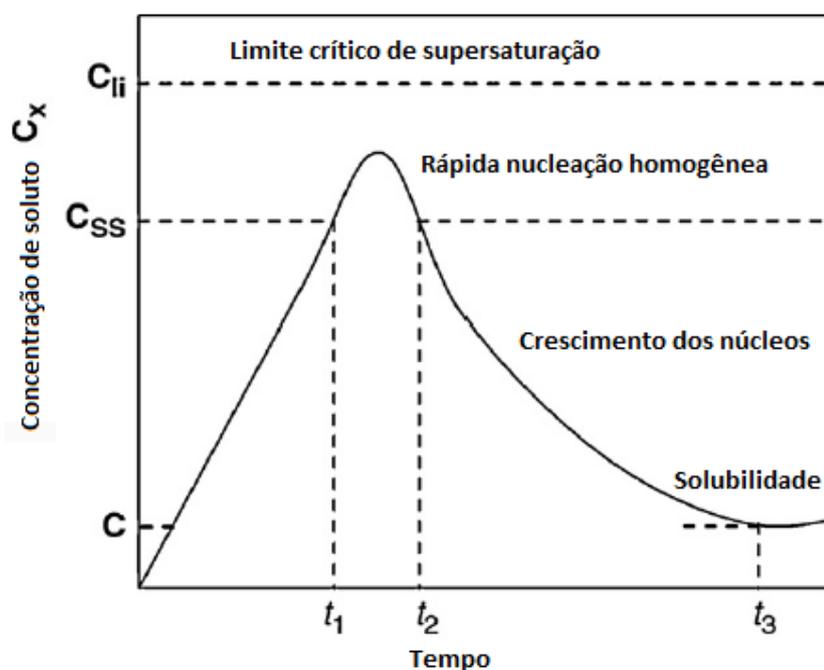


Figura 8: Diagrama de LaMer [21].

Após a síntese, o precipitado amorfo precursor é recuperado após lavagem e seco, sendo, em seguida, calcinado onde atinja a temperatura de cristalização.

### 2.4.1.1

#### Influência do pH

De acordo com Xu et al., o valor do pH na síntese de  $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$  quando na presença de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) em uma reação hidrotermal teve uma influência significativa sobre o tamanho do produto final pois considera-se que o tamanho e a morfologia do produto final dependem da competição entre nucleação e crescimento de cristais [22].

A constante de produto de solubilidade,  $K_{ps}$ , é a constante de equilíbrio para um sólido dissolvendo e formando íons em solução, sendo expressa em termos de concentrações de íons em solução a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  [23].

A solubilidade de uma dada substância em um solvente pode ser afetada pelo pH da solução como por exemplo, aumentando a concentração de íons  $\text{OH}^-$ , ou seja, aumentando o pH na solução, o equilíbrio desloca-se no sentido da formação de sólido, isto é, causando a precipitação.

Segundo Wen et al. [20], diferentes processos de precipitação (reverso e normal) foram estudados à fim de posteriormente sinterizar cerâmicas transparentes à base de ítrio, avaliando a relação entre a variação do pH e a relação de supersaturação conforme mostrado na Figura 9.

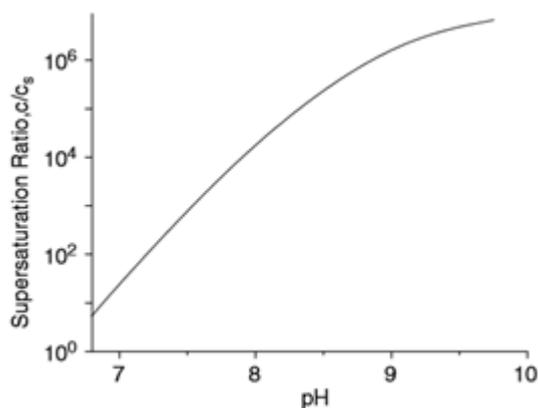


Figura 9: Relação entre a supersaturação e valores de pH [20].

Portanto, de acordo com a Figura 9, quanto maior o pH maior a supersaturação e conforme a Equação 8, maior a taxa de nucleação. Dessa forma, precipitação com alta taxa de nucleação leva a formação de partículas nanométricas, resultado importante que será apresentado na seção 2.6.

## 2.5

### Potencial Zeta

A carga líquida na superfície das partículas afeta a distribuição de íons na região interfacial que a circunda, resultando em uma maior concentração de íons de carga oposta à da partícula, chamados de contra íons. Assim, uma dupla camada elétrica existe em torno de cada partícula [24].

A camada líquida que envolve a partícula é composta por duas partes; uma região interna, onde os íons estão fortemente ligados e uma região externa (difusa), onde eles estão menos presos. O limite da camada mais próxima da superfície da partícula carregada composta de contra íons é definido como a camada Stern.

Dentro da camada difusa há um limite dentro do qual os íons dentro deste limite se movem com a partícula. Este limite é a superfície de cisalhamento hidrodinâmico ou plano de deslizamento e o potencial que existe neste limite é conhecido como o potencial zeta, sendo medida da estabilidade de uma dispersão [24].

A teoria da dupla camada elétrica (Figura 10) trata da distribuição de íons, e, portanto, da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada. Superfícies que já apresentam cargas criadas, por exemplo, por ionização, mostram usualmente uma tendência preferencial de adsorver íons de carga oposta à da superfície, especialmente de carga mais elevada [24-25].

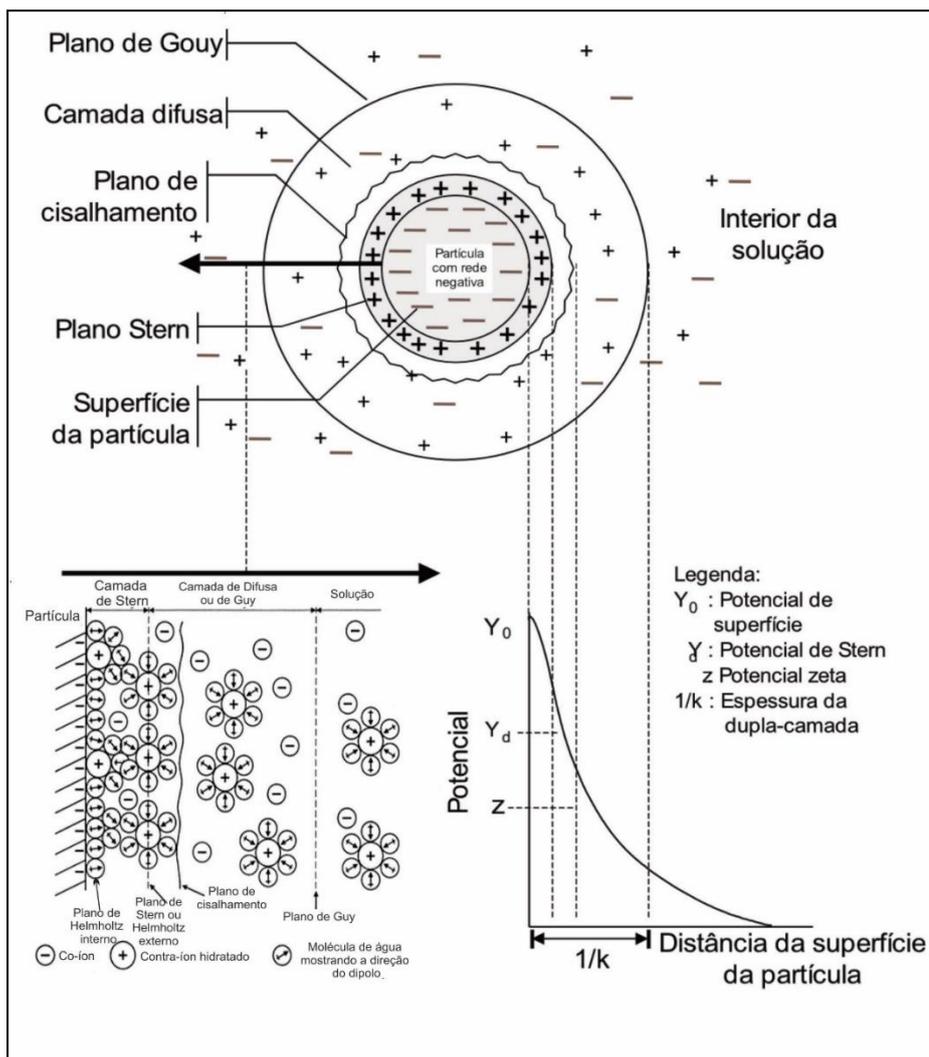


Figura 10: Ilustração esquemática da estrutura de formação da dupla camada elétrica [25].

A magnitude do potencial zeta dá uma indicação da estabilidade do sistema coloidal, sendo um sistema coloidal caracterizado quando um dos três estados (gás, líquido e sólido), é finamente disperso em um dos outros. No caso de todas as partículas em suspensão terem um alto potencial zeta, negativo ou positivo, normalmente caracterizado entre  $\pm 30$  mV, então, eles tenderão a se repelirem e não haverá tendência à floculação.

No entanto, se as partículas tiverem valores de potencial zeta baixos, próximos ao ponto isoeletrico (Figura 11), não haverá força para evitar que as partículas se aglomerem tendendo a formar um sistema coloidal menos estável.

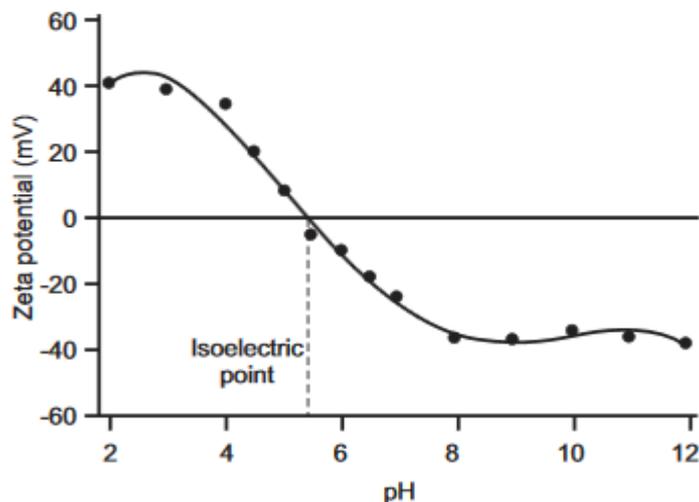


Figura 11: Curva do Potencial Zeta apresentando o ponto isoelétrico [24].

Partículas com potencial zeta mais positivo do que + 30 mV ou mais negativo do que – 30 mV são, normalmente, consideradas estáveis [24].

O potencial zeta é um importante parâmetro a ser medido com auxílio da eletrocinética. As técnicas mais usadas na determinação do potencial zeta são a eletroforese e o potencial de escoamento. A técnica da eletroforese consiste em medir a mobilidade eletroforética das partículas carregadas em uma suspensão aquosa, sendo a razão entre a velocidade da partícula e o potencial elétrico. O potencial zeta é dado pela Equação 10:

#### Equação 10: Potencial Zeta

$$Z = \frac{4\pi dq}{D}$$

Onde q é a carga da partícula, d é a espessura da zona de influência da carga da partícula e D é a constante dielétrica do líquido [26].

### 2.5.1

#### Efeitos Eletroquímicos

Uma consequência importante da existência de cargas elétricas na superfície de uma partícula é que elas exibirão certos efeitos sob a influência de um campo

elétrico. Existem quatro efeitos distintos que dependem da indução do movimento:

1. Eletroforese: movimento de partículas dispersas em relação a um fluido sob influência de um campo elétrico espacialmente uniforme.
2. Eletroosmose: movimento de um líquido relativo a uma superfície carregada estacionária sob a influência de um campo elétrico.
3. Potencial de transmissão: campo elétrico gerado quando um líquido é forçado a fluir para além de uma superfície carregada estacionária.
4. Potencial de drenagem: campo elétrico gerado quando as partículas carregadas se movem em relação a um líquido estacionário.

A velocidade da partícula depende dos seguintes fatores:

- Força do campo elétrico
- Constante dielétrica do meio
- Viscosidade do meio
- Potencial Zeta

### 2.5.2

#### Dispersão de Luz Dinâmica (DLS)

O processo chamado Dispersão de Luz Dinâmica (DLS) que também é conhecido como PCS (Espectroscopia de Correlação de Fótons) mede o espalhamento da luz através do movimento Browniano e relaciona isto com o tamanho das partículas. Isto é realizado iluminando as partículas com um laser e analisando a intensidade da luz espalhada [24].

O movimento Browniano é o movimento de partículas devido à colisão aleatória com as moléculas do líquido que envolve a partícula. Pequenas partículas se movem rapidamente e as partículas grandes se movem mais devagar. A relação entre o tamanho de uma partícula e sua velocidade devido ao movimento Browniano é definida na Equação 11 de Stokes-Einstein.

#### Equação 11: Equação Stokes – Einstein

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r}$$

Onde:

D = constante de difusão

$k_b$  = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta;

$\eta$  = viscosidade;

r = raio de partícula esférica.

## 2.6

### Sinterização

A sinterização tem como finalidade a moldagem de um pó o qual é tratado termicamente para convertê-lo em sólido denso. Para que isso ocorra, é necessária a transferência de massa a fim de preencher os vazios internos (poros) e desta forma eliminar grande parte da porosidade.

Os mecanismos que levam ao processo de sinterização necessariamente envolvem transporte de massa, ou seja, de átomos de uma região para outra tendo como força motriz global a redução da energia superficial que se manifesta localmente entre os átomos de uma superfície plana e outra curva, expressa através da Equação 12.

#### Equação 12: Equação Gibbs-Thompson

$$\Delta\mu = \mu_{curva} - \mu_{plana} = \gamma_{SV}\Omega_{MX}K$$

Onde,  $\Omega_{MX}$  é o volume da unidade da fórmula química do composto MX e K depende da geometria da partícula sendo  $\frac{2}{r}$ , sendo r o raio da esfera (grão).

A Equação 12 tem duas ramificações importantes:

1. Efeito da curvatura sobre a pressão parcial do material na superfície curvada.
2. Efeito da curvatura sobre a concentração de vacâncias

Com relação aos pontos acima, a diferença do potencial químico entre superfícies planas e curvadas traduz-se em diferença da pressão parcial conforme Equação 13:

**Equação 13: Diferença do potencial químico entre superfícies diferentes**

$$\Delta\mu = k T \ln \frac{P_{curva}}{P_{plana}}$$

Igualando a Equação 12 com a Equação 13 obtém-se a Equação 14 a qual demonstra que a pressão da superfície plana é maior que a côncava (raio negativo) e menor que a convexa (raio positivo):

**Equação 14: Efeito de curvatura sobre a pressão parcial do material na superfície curvada**

$$P_{curva} = P_{plana} \left( 1 + \frac{2\gamma_{SV}\Omega_{MX}}{\rho k T} \right), \text{ onde } \rho \text{ é o raio da curvatura.}$$

As concentrações de vacâncias existem a qualquer temperatura sendo menor na superfície convexa quando comparada a superfície plana ou ao interior do volume da partícula. A concentração é maior na superfície côncava, portanto, a migração de átomos das regiões dos contornos de grão (volume das partículas) para às superfícies côncavas darão à origem ao processo de densificação que é inerente à sinterização.

As pressões parciais que os átomos sofrem serão mais altas, bem como o potencial químico e a atividade, quanto menor for o raio de uma partícula.

Portanto, a curvatura de superfícies dos grãos causa variações locais de pressão parcial e de concentração de vacâncias. Em ambos os casos apresentados há indução de migração dos átomos das áreas convexas para as côncavas, além da migração dos átomos das regiões dos contornos de grão para às superfícies côncavas, assim, pode-se ter uma maior compreensão dos mecanismos atomísticos que causam a sinterização.

**2.6.1****Mecanismos de Transferência de Massa**

Existem basicamente cinco mecanismos atomísticos que conduzem transferência de massa em um pó compacto [5]:

1. Evaporação – condensação, originando-se das superfícies convexas (caminho 1 da Figura 12 - a)
2. Difusão pela superfície, originando-se das superfícies convexas (caminho 2 da Figura 12 - a)
3. Difusão por volume: a massa pode ser transferida da superfície para a área do pescoço (caminho 3 da Figura 12 - a)
4. Difusão pelo contorno do grão para a área do pescoço (caminho 4 da Figura 12 –b)
5. Difusão pela rede, originando-se no contorno de grão, para a área do pescoço (caminho 5 da Figura 12 –b).

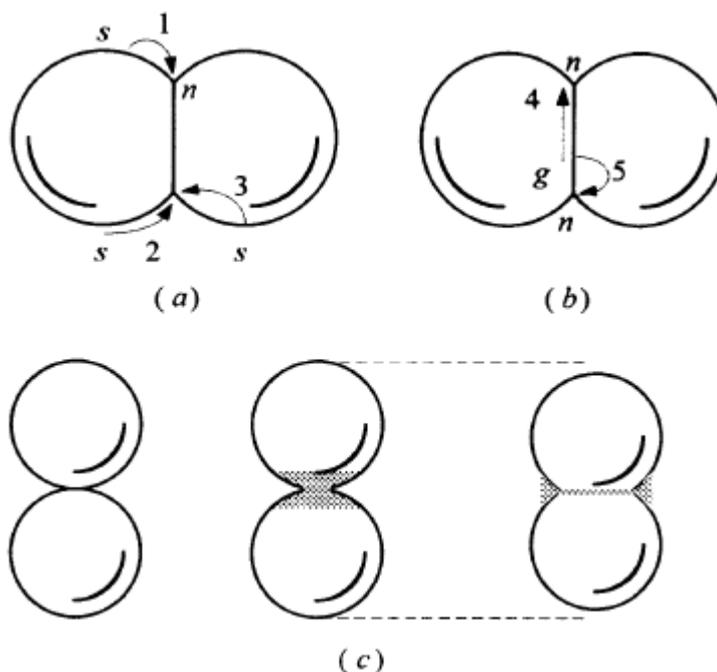


Figura 12: Mecanismos atomísticos que podem levar a (a) coalescimento e alteração na geometria dos poros; (b) densificação (sinterização) (c) remoção de material da área entre partículas levando a densificação (sinterização) [5].

Os mecanismos de evaporação – condensação, difusão pela superfície e pela rede, causando o transporte de massa da superfície convexa para a côncava, acarretam na mudança da geometria dos poros, crescimento do pescoço e, portanto, a um aumento moderado na resistência mecânica da peça.

Outra consequência destes mecanismos é a coalescência. A coalescência leva ao aumento do tamanho de grãos e ao desaparecimento dos grãos menores, pois a pressão parcial da curvatura exercida pelo grão menor é bem mais alta. Isso

acarreta no aumento do tamanho médio de grãos sem densificar o material. O que difere a coalescência da sinterização é o fato de não haver densificação, apenas o crescimento de cristais (grãos).

Portanto, a migração dos átomos por meio da difusão pelos contornos de grão ou da difusão pelo volume da partícula a partir do contorno de grão para o pescoço são processos que levam a sinterização, conforme ilustrado na Figura 12 - b. A força motriz para estes mecanismos é a diferença entre as concentrações de vacâncias, visto que, há mais vacâncias nas regiões de pescoço do que nas regiões próximas aos contornos de grão.

### 2.6.2

#### Conformação

A conformação é utilizada na fase inicial do processo de consolidação. Consiste em compactar pó em uma prensa, obtendo uma densidade teórica da fase desejada aproximadamente entre 40% a 60%, ou seja, obtém-se o chamado “corpo verde”, sendo esse um maciço ainda altamente poroso apesar de possuir certa resistência mecânica.

A prensagem do pó cerâmico pode ocorrer com ou sem inclusão de um aditivo aglutinante a fim de garantir a distribuição da pressão uniforme podendo a mesma ser uniaxial ou isostática.

O material é colocado posteriormente em altas temperaturas ocorrendo a sinterização, o que implica na densificação do material.

### 2.6.3

#### Método de “Spark Plasma Sintering”

O método de sinterização por plasma, o “Spark Plasma Sintering” (SPS), conhecido também como sinterização de corrente elétrica pulsada, é uma técnica alternativa da sinterização que utiliza a força uniaxial e uma corrente elétrica pulsada, direta, para realizar a consolidação do pó [27-28].

Normalmente a utilização da técnica convencional de sinterização (conformação seguida de sinterização num forno elétrico sem aplicação de pressão), solicita altas temperaturas e tempos longos a fim de obter a densificação

do compacto, e em função disso, resulta no crescimento demasiado dos grãos (esta relação será vista na seção 2.7).

A técnica SPS é similar à prensagem a quente, onde o pó é compactado uniaxialmente em um molde de grafite havendo passagem de corrente elétrica no molde, sendo o aquecimento uma consequência da transferência de calor através da condução de calor do molde para o pó (Figura 13). Em função disso, a técnica de prensagem a quente é mais ineficiente já que grande parte do calor acaba sendo desperdiçado visto que o compacto recebe de forma indireta o calor.

No método de SPS ocorre tanto o aquecimento gerado pela resistência elétrica dos moldes, quanto a aplicação direta do pulso elétrico, gerando descarga de plasma; pressão de impacto pela geração do plasma, aquecimento Joule e difusão por campo elétrico [28]. O sucesso da densificação a temperaturas mais baixas em SPS quando comparada com a prensagem à quente isostática é atribuído a altas temperaturas existentes no centro do compacto [29].

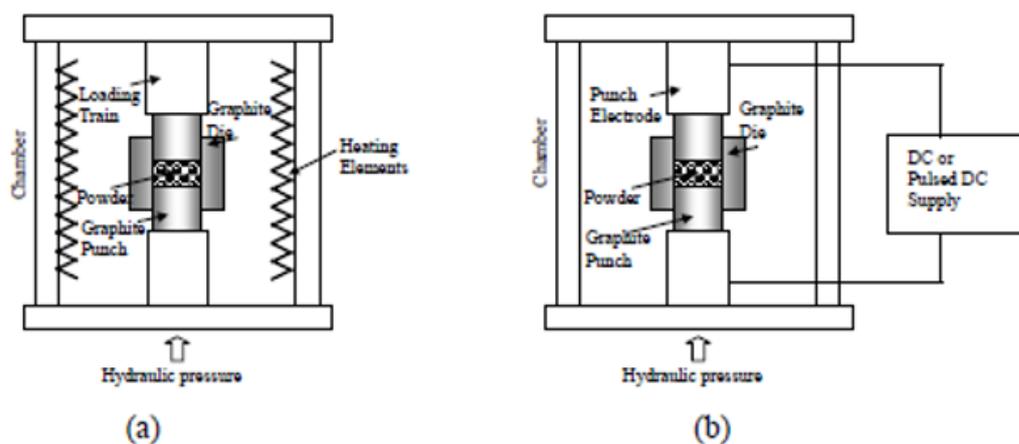


Figura 13: Representação esquemática (a) Prensagem à quente (b) Spark Plasma Sintering [27].

Segundo Chaim [29], o efeito da descarga elétrica no tamanho e distribuição de grãos numa microestrutura foi estudado de forma detalhada, comprovando que um tamanho nanométrico pode ser alcançado através de SPS. Ele observou também que aumentando a temperatura é esperado que se aumente a concentração de defeitos melhorando a interação do campo elétrico através da condutividade de superfície. Desta forma, conclui-se que as propriedades dielétricas são consideradas o fator principal para a formação do plasma, sabendo que, altas

constantes dielétricas são associadas à acumulação de carga na superfície das partículas [29].

A descarga forma o plasma, o qual aumenta drasticamente a temperatura de superfície das partículas, causando amolecimento e derretimento local da superfície, aumentando a densificação através da camada líquida.

Portanto, a potência de aquecimento além de ser distribuída sobre o volume do pó compactado de forma homogênea, exerce dissipação nos locais com escala microscópica, chamado de “pontos de contato” conforme Figura 14 [27].

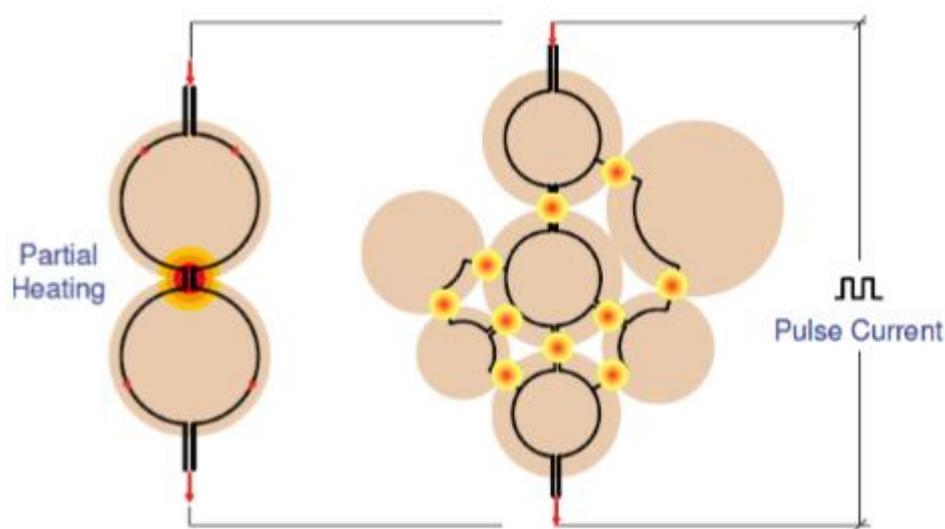


Figura 14: Energia de dissipação em escala microscópica [27].

## 2.7

### Resistência Mecânica

A maioria dos materiais cerâmicos possuem ligações predominantemente iônicas, podendo apresentar também ligações covalentes. A combinação da energia atrativa e repulsiva da origem ao gráfico da força de ligação, sendo caracterizada como a primeira derivada da curva de energia potencial. Essas curvas determinam algumas propriedades das cerâmicas tais como: temperatura de fusão; módulo de Young (rigidez,  $E$ ); coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ); capacidade calorífica ( $C$ ); condutividade térmica ( $k$ ); bem como a resistência mecânica.

Os materiais cerâmicos possuem alta resistência mecânica à compressão e abrasão, entretanto, não apresentam alta resistência à tração e tampouco ao impacto. Para fazer essa conclusão basta analisar um gráfico tensão – deformação tradicional, conforme apresentado na Figura 15. Materiais frágeis apresentam baixa tenacidade, dessa forma, a deformação plástica está pouco presente ou é inexistente, a temperatura ambiente [30].

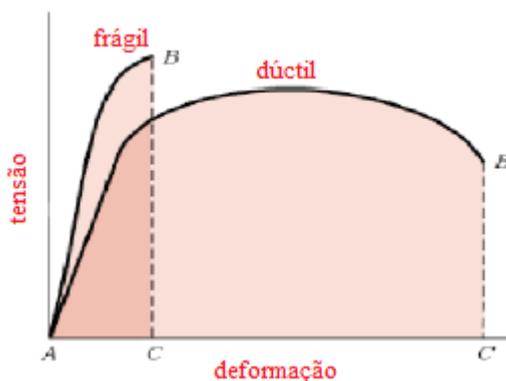


Figura 15: Gráficos tensão – deformação [30].

Portanto, o comportamento mecânico de matérias frágeis, a temperatura ambiente, diferentemente dos metais ou polímeros, apresenta baixa tenacidade, as discordâncias não se movimentam e o material fratura pela propagação de trincas, geralmente, nos contornos de grão.

Para muitos materiais é possível encontrar uma relação entre o limite de escoamento,  $\sigma_y$ , e o tamanho médio de grão ( $d$ ) de acordo com a equação de Hall-Patch (Equação 15), exemplificado através da Figura 16 [30].

#### Equação 15: Equação de Hall-Pecht

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-\frac{1}{2}},$$

onde  $\sigma_0$  e  $k_y$  são constantes para cada material específico.

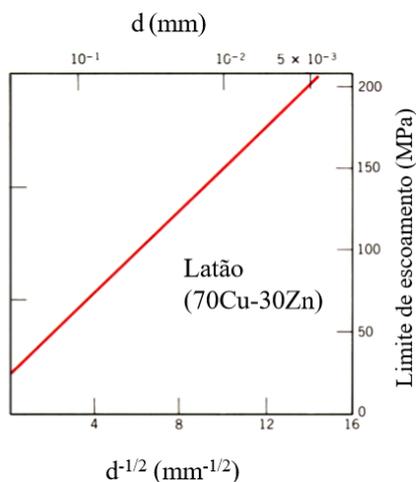


Figura 16: Influência do tamanho de grão sobre o limite de escoamento de uma liga de latão [30].

Segundo Zhen Wu et al. [31] a resistência mecânica pode ser afetada pela microestrutura em função da porosidade, conforme mostrado na Figura 17 e Equação 16.

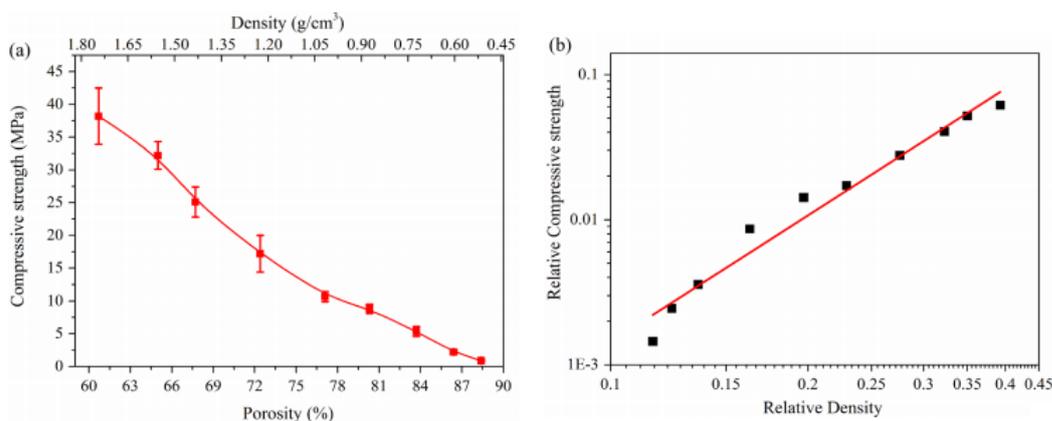


Figura 17: Resistência à compressão do Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> poroso: (a) Efeito da porosidade na força de compressão e (b) relação entre a resistência e densidade relativa [31].

A porosidade influencia as propriedades elásticas assim como, a resistência. Isto pode ser observado em cerâmicas cuja magnitude do módulo de elasticidade, E, diminui em função da fração volumétrica da porosidade, P, conforme Equação 16, onde E<sub>0</sub> é o módulo de elasticidade do material sem porosidade [30]:

### Equação 16: Dependência do módulo de elasticidade em relação à fração volumétrica da porosidade

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2)$$

A razão para o decréscimo da resistência sob influência de porosidade é remetida a atuação das trincas agirem como concentradores e amplificadores de tensões.

#### 2.7.1

#### Ensaio de Dureza Vickers

O teste de dureza implica em um indentador que exerce uma força conhecida sobre o material, sendo a carga posteriormente removida e a marca registrada na amostra é medida. A dureza medida é uma propriedade secundária que tem relação com resistência mecânica e com o módulo de Young e é caracterizada através da resistência do material para se deformar permanentemente (deformação plástica), portanto, materiais mais rígidos apresentem durezas maiores.

Nestes ensaios a dureza é relacionada com o limite de escoamento. A tenacidade pode ser medida se a tensão aplicada estiver suficientemente alta para a propagação de trincas. Portanto, quanto menores as trincas, maior será a tenacidade (Figura 18) [32].

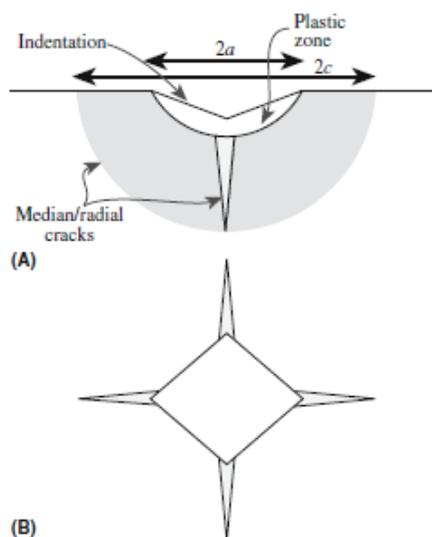


Figura 18: Determinação de  $K_{IC}$  [32].

A obtenção da tenacidade à fratura através da indentação pode ser medida conforme a Figura 18. A dureza é definida pela Equação 17:

### Equação 17: Dureza

$$H = \frac{P}{\alpha a^2}$$

Onde P é a carga aplicada, a é metade da diagonal do indentador, enquanto  $\alpha$  é um fator que depende da forma do indentador, que para Vickers  $\alpha = 2$ .

O fator crítico de tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ) é obtido por meio da Equação 18), sendo  $\zeta$  uma constante adimensional que para cerâmicas assume o valor médio de  $0,016 \pm 0,004$  [32].

### Equação 18: Equação de $K_{Ic}$

$$K_{Ic} = \frac{\zeta \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} P}{c^{\frac{3}{2}}}$$

#### 2.7.1.1

#### Teste de Nanodureza

No teste de nanodureza o equipamento permite a atuação de forças que variam entre alguns microneutons e 100 milinewtons oferecendo resolução espacial muito precisa em três direções através do uso de um atuador piezoelétrico tridirecional de alta resolução, sendo uma ferramenta comum para a medição de propriedades mecânicas em pequenas escalas. Desta forma, as técnicas de nanoindentação são preciosas para estudar as propriedades mecânicas dos sólidos, especialmente materiais frágeis, de forma “não destrutiva” [33-35].

Existem dois parâmetros fundamentais para o teste de nanoindentação:

- Módulo de Elasticidade
- Dureza

No teste de nanodureza a carga utilizada é menor que no teste de dureza, sendo medido aumentando a carga (ocorrendo deformação elástica e plástica) e de

forma concomitante, o deslocamento da superfície (profundidade) em relação à superfície original. Quando é atingida a força máxima solicitada, o descarregamento é feito e observa-se que ocorre deformação permanente (associada à deformação plástica).

A curva do teste relaciona a carga (P) com a profundidade de penetração (h) podendo ser obtida à medida que a carga é aplicada, conforme mostrado pela Figura 19 [36-37].

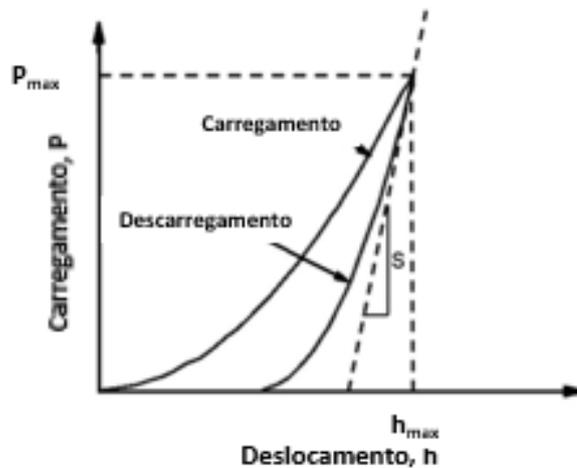


Figura 19: Curva de carga versus profundidade de indentação obtida através do teste de nanoindentação [36].

Quando a carga aplicada ao indentador é liberada, o material tende a retornar a sua configuração inicial. A tangente da curva de descarregamento é utilizada para determinação do módulo de Young e o equacionamento vai depender do tipo de indentador utilizado.

O módulo de elasticidade (E) é dado pelo módulo elástico reduzido  $E_r$  de acordo com a Equação 19.

#### Equação 19: Módulo de elasticidade no teste de nanodureza

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 + \nu^2)}{E_i}$$

Sendo  $\nu$  a razão de Poisson para a amostra e  $E_i$  e  $\nu_i$  o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do indentador, respectivamente.

## 3

### Objetivos

#### 3.1

##### Objetivo Geral

Desenvolver nanopós dispersos e formas maciças de fases cerâmicas da família  $A_2M_3O_{12}$  com expansão térmica negativa ou próxima a zero.

#### 3.2

##### Objetivos Específicos

- 1) Aplicar co-precipitação reversa modificada, mantendo pH alto e constante, utilizando ou não um surfactante adequado para sintetizar nanopós dispersos (desaglomerados). Posteriormente, otimizar o processo de cristalização pelos métodos de calcinação ou hidrotérmico com o objetivo de reter dispersão alcançada no estágio de co-precipitação.
- 2) Caracterizar as amostras maciças e densas de  $Al_2W_3O_{12}$ , sinterizadas pelo método de “spark plasma sintering”, do ponto de vista microestrutural e estudar suas propriedades mecânicas (módulo de Young, dureza), óticas (absorção na faixa UV-visível) e térmicas (coeficiente de expansão térmica).

## 4

### Um método para a co-precipitação do $Y_2W_3O_{12}$

#### 4.1

##### Introdução

Expansão térmica negativa (ETN) é uma propriedade física atribuída aos materiais que possuem uma interação complexa e flexível da sua estrutura cristalina que se contrai quando aquecida. Esse fenômeno ocorre devido às vibrações dos fônons na rede de um cristal, sendo que vibrações transversais que em função da redução do ângulo entre dois cátions interligados por meio de um ânion (geralmente, oxigênio) podem levar a diminuição da distância interatômica [6] [7][38].

Os materiais com ETN, denominados também de termomióticos (do grego *thermo* para calor e *mio* para contração) despertam grande interesse em função de suas propriedades térmicas podendo ser usadas em diversos campos, como, por exemplo, na forma de “fillers” em matrizes poliméricas, metálicas ou cerâmicas [39-40]. Nas últimas duas décadas, diversas famílias de materiais cerâmicos, principalmente, foram descobertas apresentando este comportamento [41-44]. Para estes tipos de materiais existem formas variadas de síntese, entre as quais síntese por reação de estado sólido, hidrotérmica, co-precipitação, sol-gel e deposição de vapor químico [45-47]. Cada uma destas técnicas apresenta vantagens e desvantagens visando preparação de um (nano)pó desaglomerado.

Segundo Yanase et al., através da reação de estado sólido a 1000°C durante 5 h foi possível obter  $Y_2W_3O_{12}$  [48]. Zhang et al., utilizaram também a reação de estado sólido, porém, o tratamento térmico foi dividido em uma pré-calcinação a 600°C por 10 h, seguida da calcinação final a 1000°C durante 12h [49]. Ambos os processos envolvem alta temperatura aliados aos tempos prolongados, o que acarreta no aumento do tamanho de partículas e forte aglomeração. Das, S. et al., fizeram calcinação a 800°C, após a moagem dos óxidos iniciais por 10h em tolueno, apresentando o tamanho de cristalito da  $Y_2W_3O_{12}$  em torno de 15nm, medido por DRX usando a equação de Scherer [50].

Hassanzadeh-Tabrizi e Taheri-Nassaj utilizaram o método da co-precipitação reversa, que envolve gotejamento das soluções dos cátions a serem precipitados à solução do agente precipitante ( $NH_4OH$ ) agitada durante 4h a  $100^\circ C$ , mantendo pH constante em 9. O tamanho de cristalito médio do  $Al_2O_3$  para as temperaturas de calcinação de  $600^\circ C$  a  $800^\circ C$  foi entre 20 e 70nm, conforme medido por DRX usando a equação de Scherer [21].

Pontón et al., utilizaram o método de co-precipitação reversa modificada para síntese do  $Y_2W_3O_{12}$ , uma vez que a solução de tungstato de sódio cumpre papel de solução básica em vez de um agente precipitante conforme utilizado na co-precipitação reversa comum [51]. A metodologia seguida por estes autores foi adicionar, sob agitação suave, solução aquosa de nitrato de ítrio à de tungstato de sódio, com a mesma molaridade, sem manter o pH desta mistura fixo. Desta forma, o pH ficou sendo reduzido com a adição da solução aquosa de nitrato de ítrio. Ao término da precipitação, o precipitado foi lavado, seguido de secagem em vácuo. No intuito de cristalizar este pó precipitado, amorfo, o mesmo foi calcinado a  $640^\circ C$  por 0.5h.

O presente estudo tem embasamento na metodologia anteriormente aplicada por Pontón [3], porém, mantendo o pH fixo e, portanto, mais básico durante o gotejamento da síntese. A cristalização foi realizada através de calcinação ou de tratamento hidrotérmico. O uso do surfactante adequado foi posteriormente introduzido devido à necessidade de minimizar o efeito da aglomeração.

## 4.2

### Materiais e Métodos

#### 4.2.1

##### Co-precipitação do $Y_2W_3O_{12}$

A co-precipitação foi realizada através do gotejamento da solução aquosa a 0.1M de  $Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  (Alfa Aesar, 99%) na solução aquosa a 0.1M de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (Sigma Aldrich, 99%), sob agitação de 600 rpm (Fisam, modelo 752a) a temperatura ambiente. No intuito de manter o pH da mistura das soluções constante, foi gotejado simultaneamente solução de NaOH a 0.1M. O gotejamento de  $Y(NO_3)_3$  foi efetuado de forma controlada,  $4mLmin^{-1}$ , medindo o pH ao longo

das sínteses. Em alguns casos, a dispersão produzida foi envelhecida por tempos longos (semanas). O pó que recebeu tratamento térmico (em temperaturas  $\geq 640^\circ\text{C}$ ) utilizando forno Tubular Maitec-INTI FET 1600/H (São Carlos, Brasil) através da calcinação durante 20 min, usando taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{Cmin}^{-1}$  foi previamente separado do coloide por centrifugação usando a centrífuga NT 810 (Novatecnica, Piracicaba, Brasil) a 4000 rpm, lavado por três vezes com etanol anidro (Vetec, 99,9%) e seco no micro-ondas. A mesma metodologia de lavagem e secagem foi empregada posteriormente para a suspensão levada para autoclave (High Pressure, Reator BR-300, Berghof). A Figura 20 apresenta o fluxograma inicialmente proposto para a síntese da  $Y_2W_3O_{12}$ , enquanto a Tabela 1 sumariza todas as sínteses descritas e suas respectivas análises. As sínteses descritas, de 1 a 5, se diferem ligeiramente uma da outra conforme detalhado nos sub-capítulos a seguir.

Tabela 1: Sínteses e suas respectivas análises.

Amostra	Síntese 1 pH 8.6	Síntese 2 pH 8.3	Síntese 3 pH 7.9	Síntese 4 pH 10	Síntese 5 pH 10
Amorfa	Técnica CHN TGA/DSC Calcinação	Técnica CHN TGA/DSC Calcinação	Potencial zeta/DLS TGA/DSC Calcinação Tratamento hidrotérmico	Potencial zeta/DLS Técnica CHN Calcinação	Potencial zeta/DLS TGA/DSC Calcinação
Cristalizada	DRX MEV	DRX	DRX <sub>calcinado</sub> DRX <sub>hidrotérmico</sub> Potencial zeta/DLS MEV	DRX Potencial zeta/DLS	DRX Potencial zeta/DLS MEV
Amorfa + CTAB					Potencial zeta/DLS Calcinação
Cristalizada + CTAB					DRX MEV
CHN	Análise elementar para determinação de porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio.				
TG/DSC	Análise térmica diferencial: Termogravimetria / Derivada da Termogravimetria				
DLS	"Dynamic Light Scattering": medição do tamanho de partículas				
DRX	Difração de Raios-X				
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio				

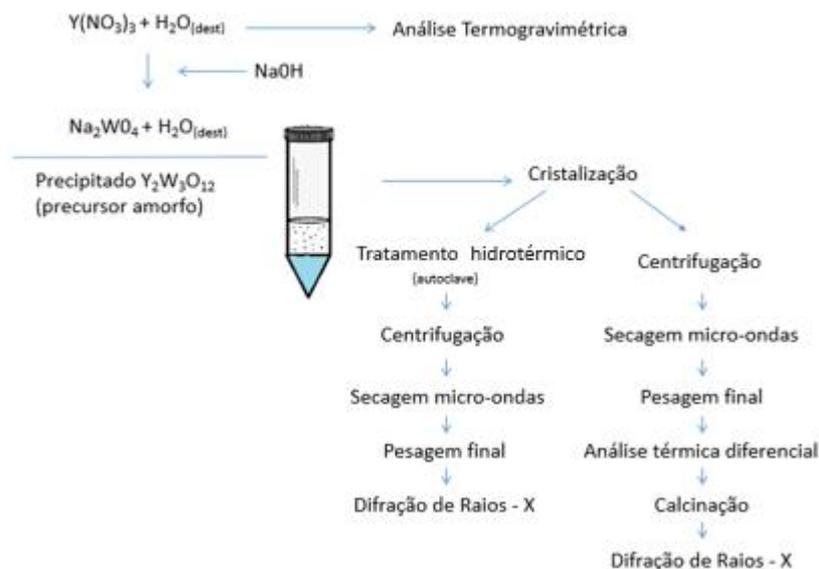


Figura 20: Fluxograma Proposto.

#### 4.2.2

#### Co-precipitação do $Y_2W_3O_{12}$ misturado com CTAB

Após as análises citadas na Tabela 1, houve necessidade de adaptar a síntese visando melhorar o nível de desaglomeração encontrada nos pós sintetizados de acordo com o fluxograma proposto na Figura 20.

Mancic et al., propuseram a utilização do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) para incrementar a dispersão de nanotubos de titanato, visando sua aplicação como reforços numa matriz polimérica termoplástica [52].

Na Figura 21 é apresentado o fluxograma modificado o qual mostra a adição do surfactante CTAB diluído em água em três concentrações distintas: 0,5 CMC, 0,9CMC e 2CMC, com o intuito de dispersar aglomerações de partículas. As soluções de CTAB foram misturadas com alíquotas da dispersão precursora da síntese 5 (amorfas e envelhecidas). A mesma metodologia de lavagem e secagem foi empregada posteriormente para todas as alíquotas levadas tanto para calcinação quanto para tratamento hidrotérmico no equipamento High Pressure Reator BR-300 (Berghof) utilizando vaso de teflon.

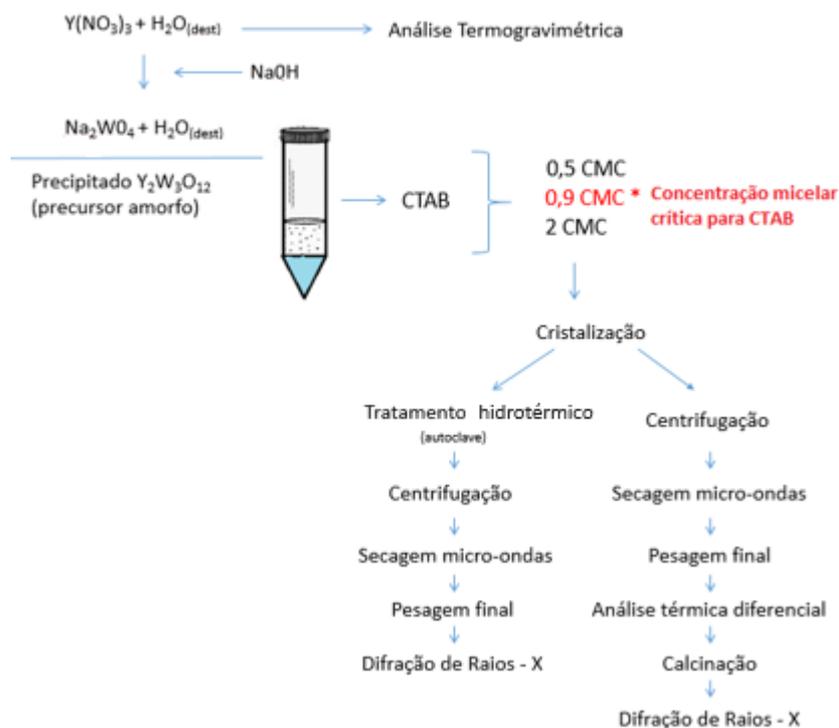


Figura 21: Fluxograma adaptado.

### 4.2.3

#### Caracterização dos pós de $Y_2W_3O_{12}$ : precursor amorfo, calcinado e tratado hidrotérmicamente

Os precursores amorfos foram analisados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA) em um equipamento da Perkin-Elmer, Simultaneous Thermal Analyzer STA-6000 (Seer Green, U.K.), com taxa de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  e com fluxo de ar ( $20\text{ mLmin}^{-1}$ ) num cadinho de alumina, para determinação da temperatura de cristalização de  $Y_2W_3O_{12}$  e observação de perdas de massa. Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CHN) dos precursores foi realizada no aparelho Thermo Electron Corporation Flash EA 1112 (Delft, Holanda) para verificação da composição química do precursor. Os precursores amorfos na forma de oxihidroxinitrato ou oxihidróxido, ambos hidratados poderiam ter sido formados ao longo do processo da co-precipitação reversa modificada. Pontón et al., [51] haviam encontrados que no processo adotado por eles, descrito brevemente na seção 4.1, o precursor formado era um oxihidroxinitrato hidratado.

Os pós  $Y_2W_3O_{12}$  após cristalizados foram analisados por difração de raios - X (DRX) à temperatura ambiente no equipamento D8 Discover X-ray diffractometer (Bruker, Karlsruhe, Alemanha), usando radiação  $CuK_{\alpha}$  em espaçamentos de  $0,02^{\circ}$  ( $2\theta$ ) (1s por passo) ao longo de intervalo entre  $10$  e  $80^{\circ}$  ( $2\theta$ ).

A distribuição de tamanho de partícula (DLS) e o potencial zeta foram medidos através do equipamento Malvern Mastersizer 2000 (Ltd. de instrumentos Malvern, Worcestershire, Inglaterra), utilizando a alimentação com líquido. As amostras foram revestidas com carbono ou ouro e analisadas por um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV/FEG) JEOL JSM-6701F, com voltagem de aceleração de 1kV utilizando detector de elétrons secundários..

### 4.3

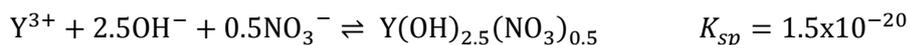
#### Resultados e Discussões

##### 4.3.1

##### Síntese 1

A co-precipitação inicia quando o pH da solução induz estado de supersaturação de acordo com o gráfico de LaMer (Figura 8) e ocorre de acordo com o Princípio de LeChateleir. Como a taxa de nucleação aumenta exponencialmente com o nível de supersaturação quando há aumento do pH, haveria a promoção de taxa de nucleação ao invés do crescimento do cristalito, conforme discutido na seção 2.4.1.1. O pH para a precipitação do precursor amorfo  $PY_2W_3O_{12}$ -S1 foi mantido durante a síntese num patamar bastante superior ao pH para o produto de solubilidade ( $K_{sp}$ ), assegurando que esse seja ultrapassado.

Uma vez que os valores do  $K_{sp}$  dos precursores sintetizados são desconhecidos, Pontón [3] propôs uma reação de equilíbrio para calcular o pH inicial para a co-precipitação dos precursores cujos valores de pH superiores a 6,4 originavam níveis de supersaturação altos o suficiente para promover a precipitação. Abaixo é apresentada a fórmula descrevendo formação do precipitado a  $pH = 6,4$ .



Porém, no caso da não formação de hidroxinitratos, pode-se admitir a seguinte reação de equilíbrio, sem levar em consideração as espécies de W, o que se mostrou uma aproximação razoável de acordo com Pontón et al., [3]:



Considerando um  $K_{sp} = 1 \times 10^{-22}$  de acordo com a referência [53]

$$K_{sp} = [Y^{3+}][OH^-]^3 = 1 \times 10^{-22}$$

$$[OH^-] = \left( \frac{1 \cdot 10^{-22}}{0,1} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$[OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log[1 \cdot 10^{-7}] = 7$$

$$pH = 14 - 7 = 7$$

Desta forma, a margem do nível de supersaturação fica ainda maior garantindo a precipitação para pH maior que 7. O controle do pH é ilustrado na Figura 22.

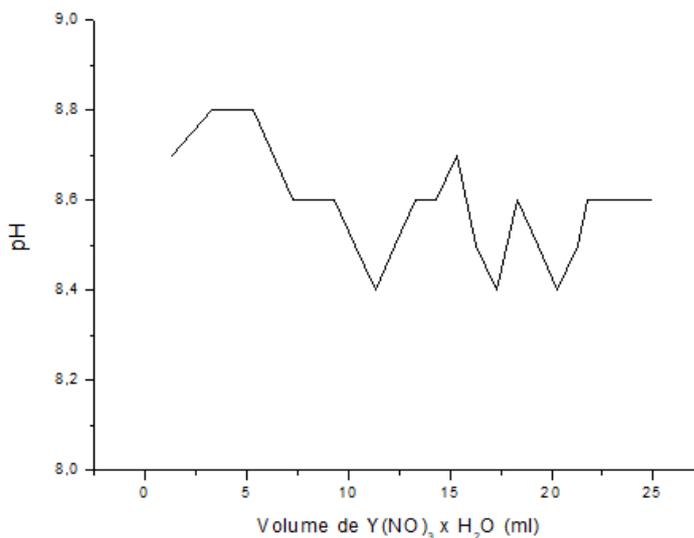


Figura 22: Variação do pH durante a co-precipitação de  $PY_2W_3O_{12}$ -S1.

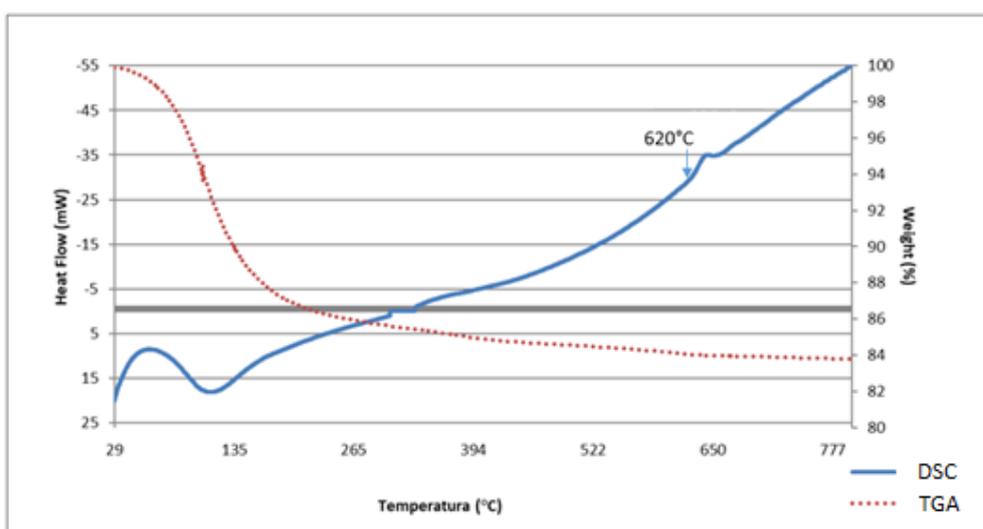
Pontón et al. [51], determinaram com base na análise elementar (CHN) que a composição do precursor, obtido pelo método reverso modificado, porém, sem controle de pH, era de oxihidroxinitrato hidratado, propondo a seguinte fórmula química  $Y_2W_3O_y(OH)_z(NO_3)_x \cdot nH_2O$ . Na análise elementar as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro. Os gases que são gerados durante a combustão são quantificados em um detector de condutividade térmica, e dessa forma, é mensurada a porcentagem de cada elemento. A síntese 1, tomando-se como padrão químico metionina ( $C_5H_{11}NO_2S$ ), no teste de CHN identificou-se a seguinte composição:

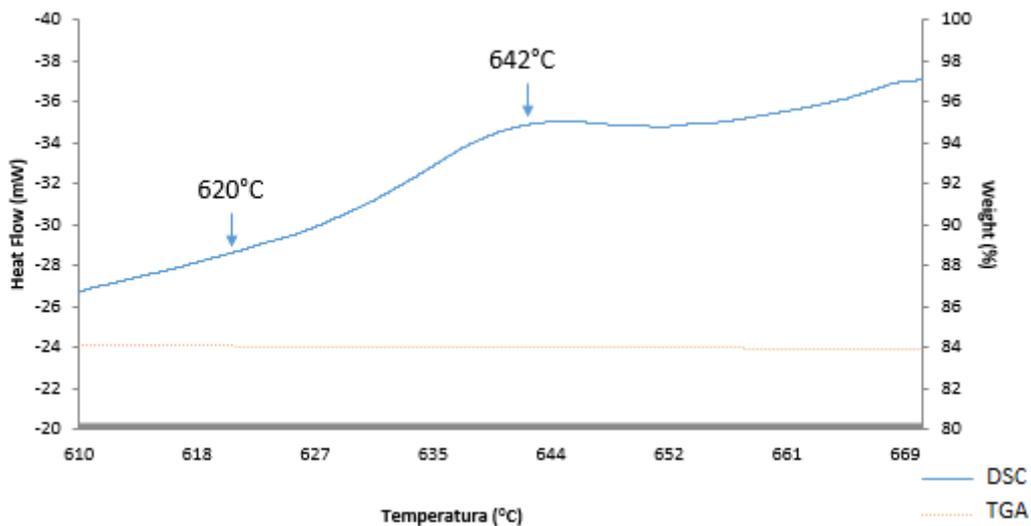
Tabela 2: Conteúdo de C,H e N do precursor amorfo.

Amostra	Nitrogênio (% em massa)	Carbono (% em massa)	Hidrogênio (% em massa)
PY <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> -1	0.083	0.917	1.423
PY <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> -2	0.076	1.032	1.574

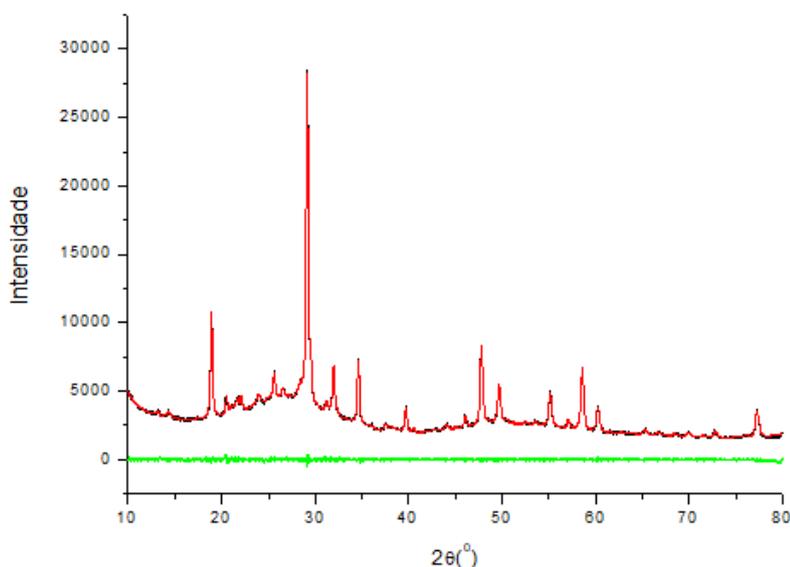
Desta forma, nessa síntese não houve precipitação dos grupos  $NO_3^-$ , sendo o carbono identificado proveniente da lavagem efetuada em etanol. Assim, pode se entender que o precursor formado poderia ser, do ponto de vista químico, um oxihidróxido hidratado de Y e W.

A temperatura de cristalização do pó precursor pode ser definida através da curva de DSC apresentada nas Figura 23 e Figura 24 cujo pico exotérmico apresenta o *onset* em torno de 620°C e é relacionado à cristalização do  $Y_2W_3O_{12}$ .

Figura 23: Curvas de TGA/DSC PY<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-S1.

Figura 24: Pico exotérmico de  $PY_2W_3O_{12}$ -S1.

Após verificação da curva de DSC foram estipuladas temperaturas para calcinação de 630°C e 650°C e seus respectivos difratogramas são mostrados nas Figura 25 e Figura 26. A amostra identificada como  $Y_2W_3O_{12}$ -S1-630 foi inserida no forno depois deste atingir a temperatura de 630°C, permanecendo durante 20min e retirada logo em seguida para resfriamento. A amostra identificada como  $Y_2W_3O_{12}$ -S1-650 foi inserida no forno desde a temperatura ambiente até 650°C, permanecendo durante 20 min e retirada logo em seguida para resfriamento.

Figura 25: DRX da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S1-630. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

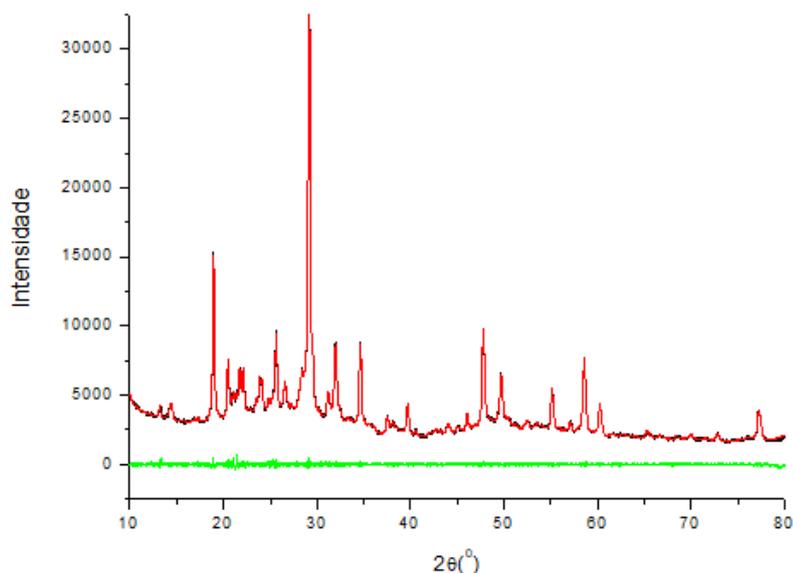
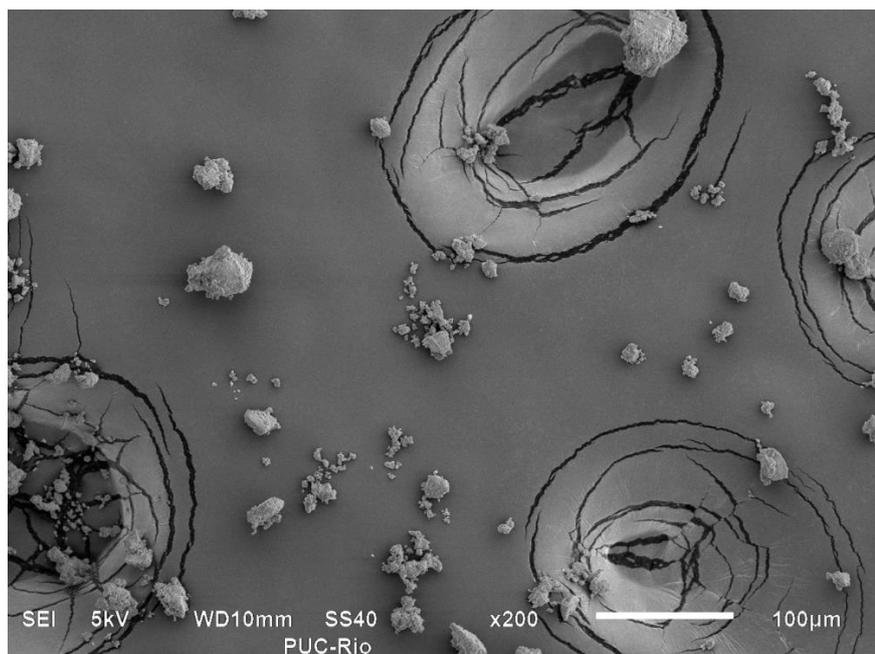


Figura 26: DRX da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S1-650. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

A amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S1-630 foi identificada como parcialmente cristalina utilizando o software Topas 4.1. A corcova, na faixa entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$  ( $2\theta$ ), devido à presença da parte amorfa está claramente visível no difratograma da Figura 25.

A parte cristalina da  $Y_2W_3O_{12}$  apresentou sistema monoclinico (grupo espacial P2/m), tendo tamanho de cristalito médio em torno de 38 nm, porém com uma parte amorfa estimada em 18%, modelada na faixa entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$  ( $2\theta$ ) por uma função pseudo-Voigt. A amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S1-650 também foi identificada como, predominantemente monoclinica (P2/m) com tamanho médio de cristalito ~ 43 nm, contendo ainda uma parte amorfa estimada em 13%.

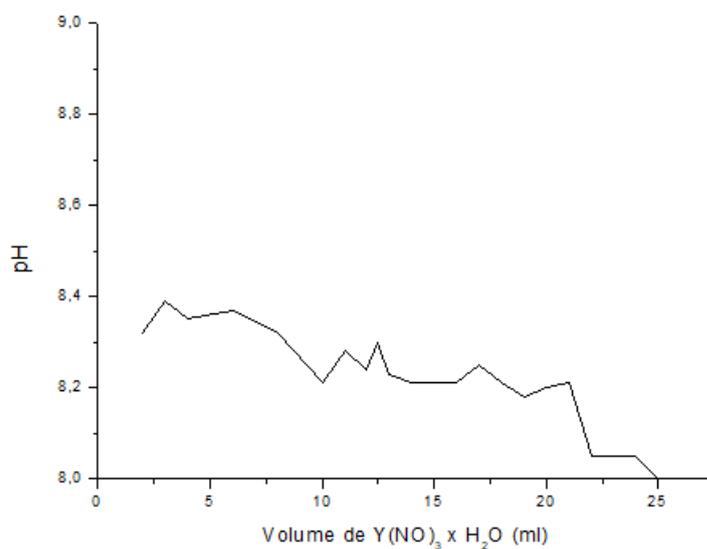
Uma análise da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S1-630, realizada no MEV com deposição de 40s de uma fina camada de ouro, verificou que os aglomerados de partículas estavam na forma micrônica, conforme ilustrado na Figura 27. Além da forte aglomeração o fato dos pós sintetizados desta forma terem apresentado uma parte amorfa fez com que estes pós não fossem considerados promissores.

Figura 27: Pó aglomerado  $Y_2W_3O_{12}$ -S1-630.

#### 4.3.2

##### Síntese 2

O controle do pH para a síntese do precursor amorfo denominado de  $PY_2W_3O_{12}$ -S2 foi efetuado durante a síntese, assegurando que o produto de solubilidade  $K_{sp}$  seja ultrapassado significativamente. O controle do pH é mostrado na Figura 28.

Figura 28: Variação do pH durante a co-precipitação de  $PY_2W_3O_{12}$ -S2.

Na análise elementar apontada para a síntese 2 em questão, tomando como padrão metionina ( $C_5H_{11}NO_2S$ ) apresentou a seguinte composição:

Tabela 3: Conteúdo de C,H e N do precursor amorfo.

Amostra	Nitrogênio (% em massa)	Carbono (% em massa)	Hidrogênio (% em massa)
PY <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> -1	0.024	1.030	1.631
PY <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub> -2	0.003	0.928	1.478

Portanto, conclui-se que no método de co-precipitação reverso modificado de pH controlável entre 8 e 8,5 não há precipitação dos grupos  $NO_3^-$ , sendo o carbono proveniente da lavagem efetuada em etanol.

A relação do método de co-precipitação com a temperatura de cristalização pode ser analisada através das curvas de DSC, apresentadas nas Figura 29 e Figura 30 cujos picos exotérmicos são relacionados à cristalização do  $Y_2W_3O_{12}$ .

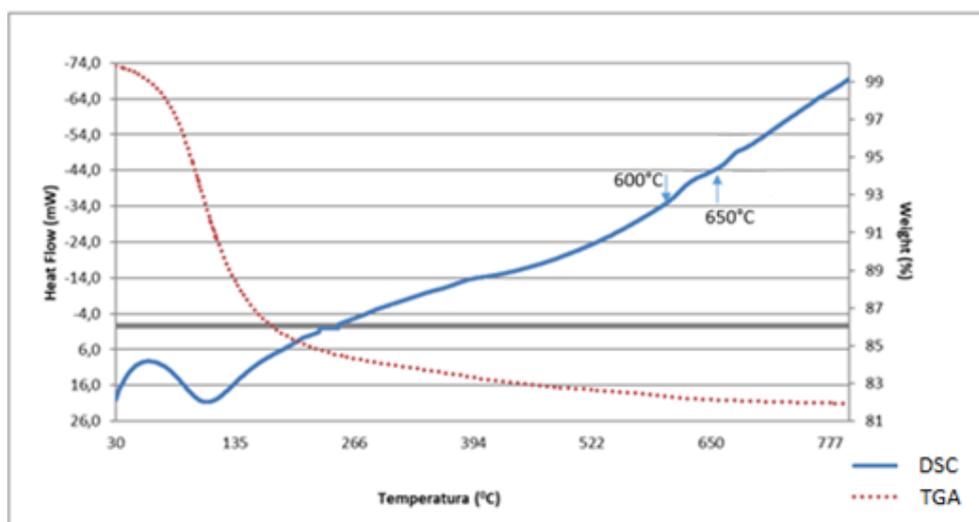


Figura 29: Curvas de TGA/DSC PY<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-S2.

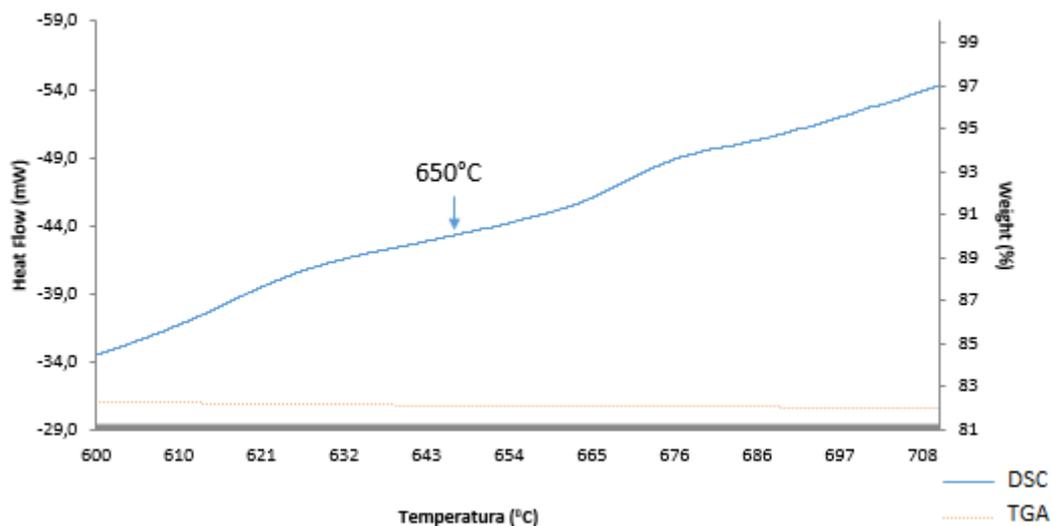


Figura 30: Esboço de um pico exotérmico de  $PY_2W_3O_{12}$ -S2.

A amostra identificada como  $Y_2W_3O_{12}$ -S2-630 foi inserida no forno desde o aquecimento até  $630^\circ\text{C}$ , permanecendo durante 20 min e retirada logo em seguida para resfriamento. O respectivo difratograma é apresentado na Figura 31.

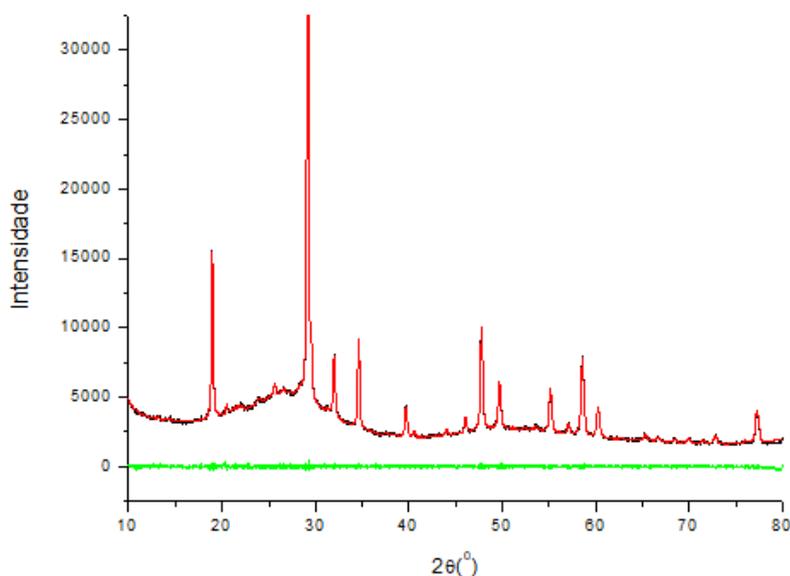


Figura 31: DRX da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S2-630. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

A amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S2-630 foi identificada como predominantemente cristalina (tamanho médio de cristalito de 52 nm), sendo a  $Y_2W_3O_{12}$  formada na

forma monoclinica (grupo espacial P2/m), porém com bastante parte amorfa (20%).

Assim, da mesma forma que as amostras provenientes da síntese 1 não foi considerada para futuras análises devido ao teor elevado não-cristalino, mesmo após a calcinação.

### 4.3.3

#### Síntese 3

O controle do pH ao longo da formação do precursor amorfo  $PY_2W_3O_{12}$ -S3 foi mantido durante a síntese, da mesma forma como nas sínteses anteriores, assegurando que o pH do produto de solubilidade  $K_{sp}$  seja significativamente ultrapassado e, portanto, a solução mantida no estado de supersaturação de acordo com o diagrama de LaMer. O controle do pH, ao decorrer da adição do  $Y(NO_3)_3$  hidratado é mostrado na Figura 32. Verificou-se que o pH encontrava se abaixo dos valores mantidos nas sínteses 1 e 2 em função da variação do pH inicial das soluções de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  e  $Y(NO_3)_3$ :

	Síntese 1	Síntese 2	Síntese 3
pH $Na_2WO_4$	8,6	9,18	8,20
pH $Y(NO_3)_3$	6,41	6,51	6,33
pH NaOH	12,71	12,76	12,12
pH inicial	8,6	8,3	7,9

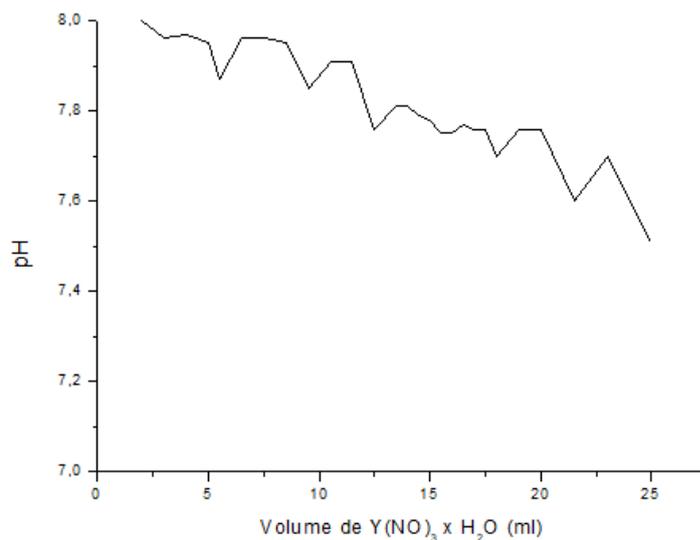


Figura 32: Variação do pH durante a co-precipitação de  $PY_2W_3O_{12}$ -S3.

Em seguida, a suspensão precursora amorfa da síntese 3 foi diluída em água destilada para garantir a concentração ideal a fim de se medir o potencial zeta. Portanto, verificando a correlação do potencial zeta com o pH é possível estimar o pH no qual ocorre uma maior repulsão entre as partículas, Figura 33.

A distribuição do tamanho de aglomerados amorfos pode ser examinada por meio da Figura 34, apresentando tamanhos médios em torno de 2  $\mu m$  no pH=10.

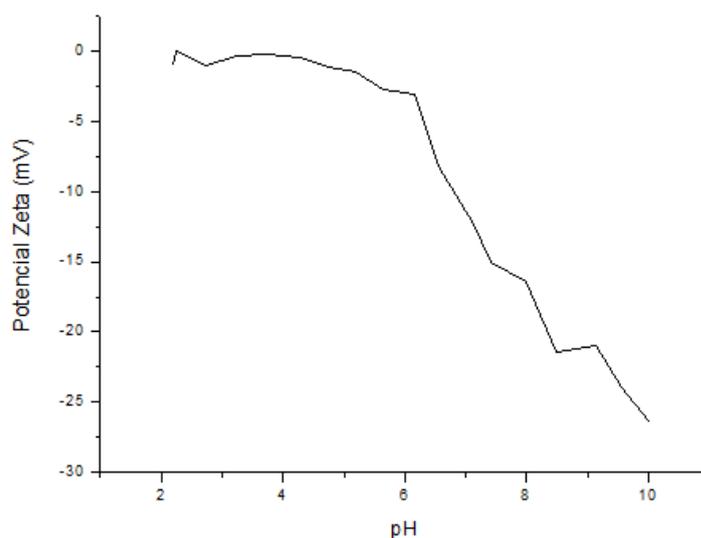


Figura 33: Potencial zeta do pó  $PY_2W_3O_{12}$ -S3 (precipitado amorfo).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Neste ponto é importante notar que a partir desta análise do potencial zeta, decidiu-se que as futuras sínteses usassem pH ~10, sendo a síntese 5, que além de estudar o efeito de pH mais básico, analisasse também o impacto da adição de surfactante catiônico, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), nos aglomerados

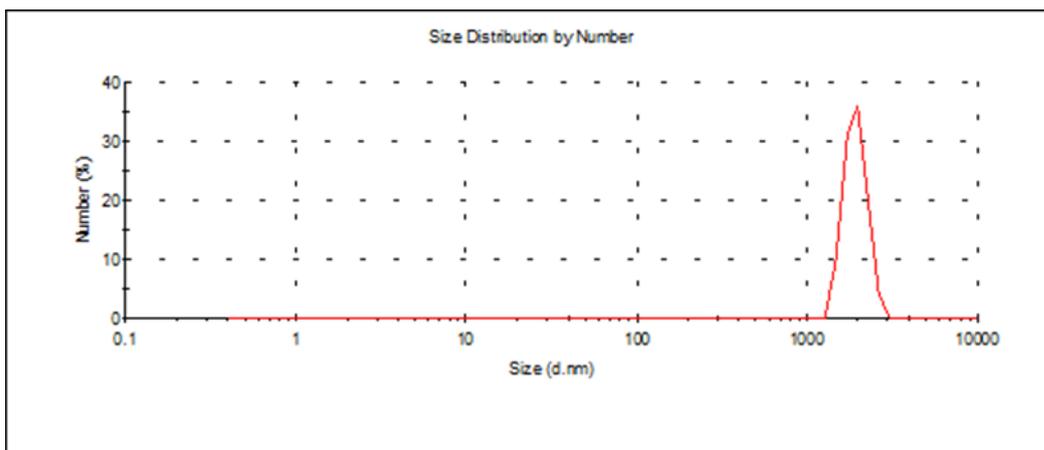


Figura 34: Distribuição de tamanho de aglomerados  $PY_2W_3O_{12}$ -S3 (precipitado amorfo) (pH= 10).

De acordo com a discussão da seção 2.5, o potencial zeta se torna relevante nos valores de  $\pm 25$ -30 mV. Desta forma, pode-se concluir que mantendo pH mais básico, e utilizando surfactante adequado, as partículas poderiam formar aglomerados menores.

A amostra  $PY_2W_3O_{12}$ -S3 foi lavada e seca para ser analisada em TGA/DSC conforme Figura 35 e Figura 36.

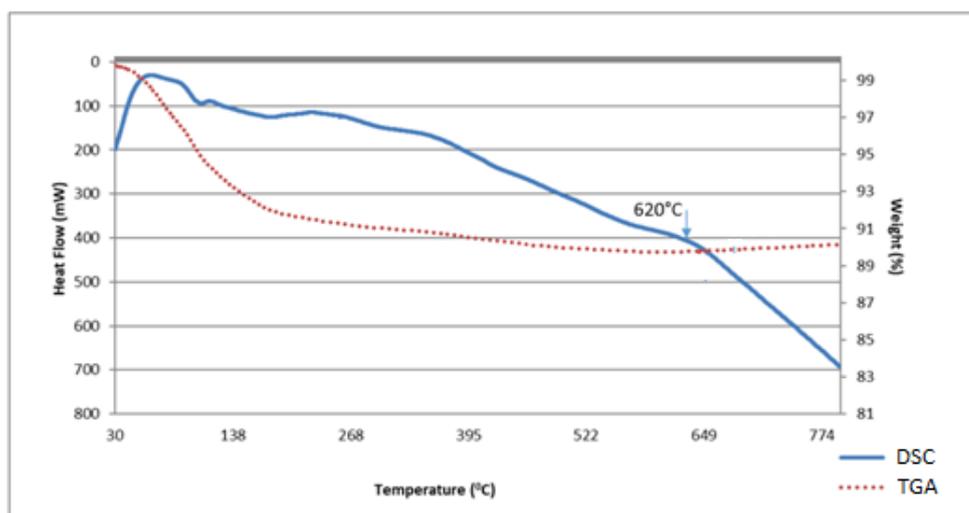
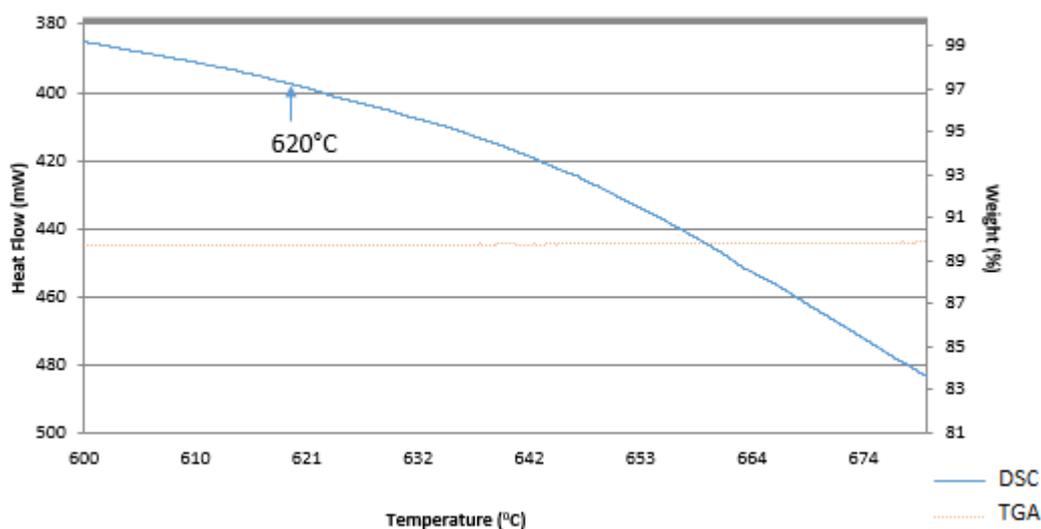


Figura 35: Curvas de TG/DSC  $PY_2W_3O_{12}$ -S3.

Figura 36: Pico exotérmico de  $PY_2W_3O_{12}$ -S3.

A amostra  $PY_2W_3O_{12}$ -S3 perdeu 7% a menos de massa quando comparada com as outras amostras das sínteses anteriores. A perda acima de  $650^{\circ}C$  não fica muito aparente, porém, em torno de  $650^{\circ}C$  na curva de DSC há uma mudança de inclinação podendo indicar o início da cristalização. A síntese 3 acarretou em uma menor quantidade de  $H_2O$  e de grupos  $OH^-$  em função do pH ter sido menor.

Em relação ao processo de cristalização do precursor precipitado amorfo optou-se por se fazer uma parte através do tratamento hidrotérmico, mantido em autoclave a  $130^{\circ}C$  durante 24h, enquanto a outra metade foi calcinada nas condições de  $650^{\circ}C$  no intervalo de 20min, sendo inserida ao forno ter alcançado a temperatura de  $650^{\circ}C$ . A amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S3-TH-130-24hr após tratamento hidrotérmico foi arrefecida a temperatura ambiente naturalmente. O produto final foi recolhido por filtração e recebeu os mesmos processos de lavagem e secagem já detalhados anteriormente. Os respectivos difratogramas são apresentados de acordo com a Figura 37 e Figura 38.

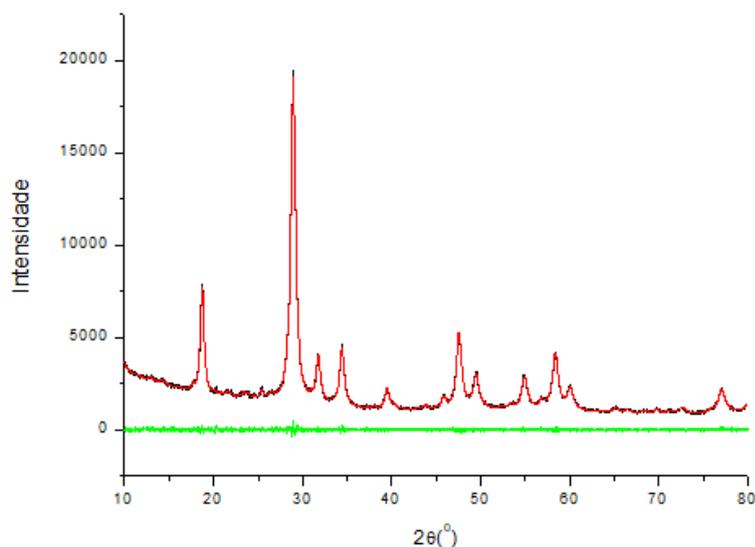


Figura 37: DRX da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S3-650. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

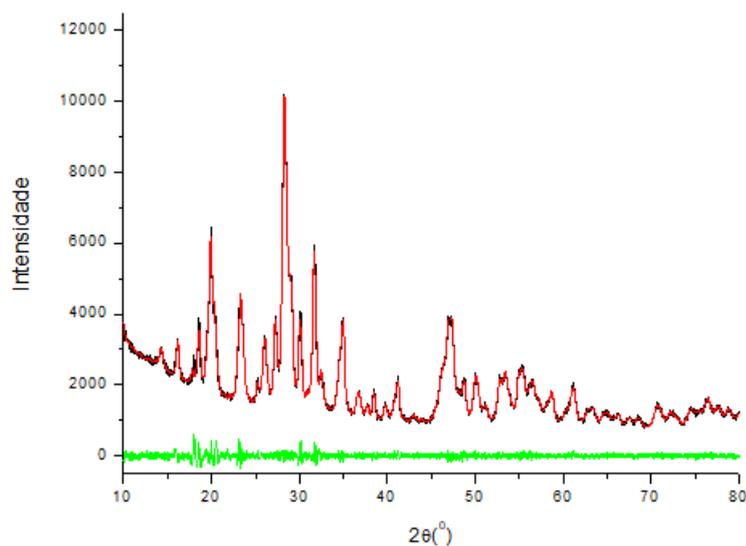


Figura 38: DRX da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S3-TH-130-24hr. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

O DRX da amostra calcinada  $Y_2W_3O_{12}$ -S3-650 demonstrou que a fase cristalina  $Y_2W_3O_{12}$  monoclinica predomina (< 4% de fase amorfa) tendo um tamanho médio de cristalito em torno de 20 nm.

A amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S3-TH-130-24hr apresentou também a mesma fase monoclinica da  $Y_2W_3O_{12}$ , sem que um conteúdo amorfo tivesse sido observado por difração de raios-X. No entanto, tanto um ajuste incompleto, pelo método de LeBail, Figura 38, quanto a mudança da coloração de branca para acinzentada do

pó, indicou que houve uma contaminação durante o processo hidrotérmico inerente ao estado da autoclave.

A distribuição dos tamanhos médios de aglomerados de acordo com o pH pode ser examinado conforme a Figura 39 à Figura 42, cujos menores tamanhos de aglomerados estão relacionados com o pH no qual o potencial zeta é mais negativo.

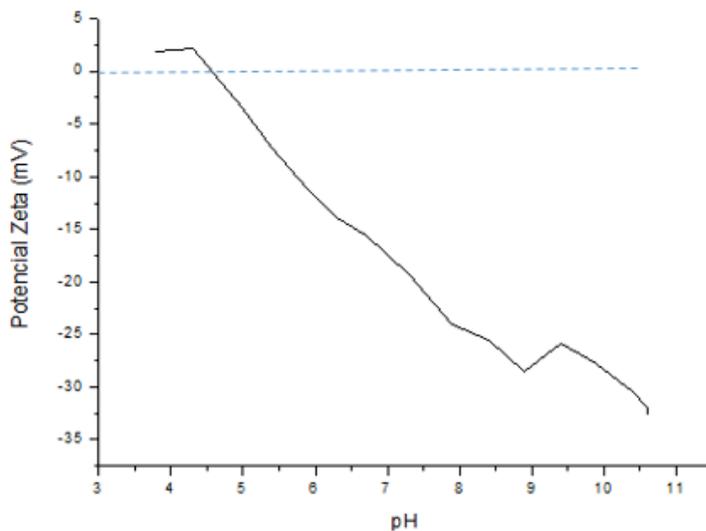


Figura 39: Potencial Zeta da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S3-650.

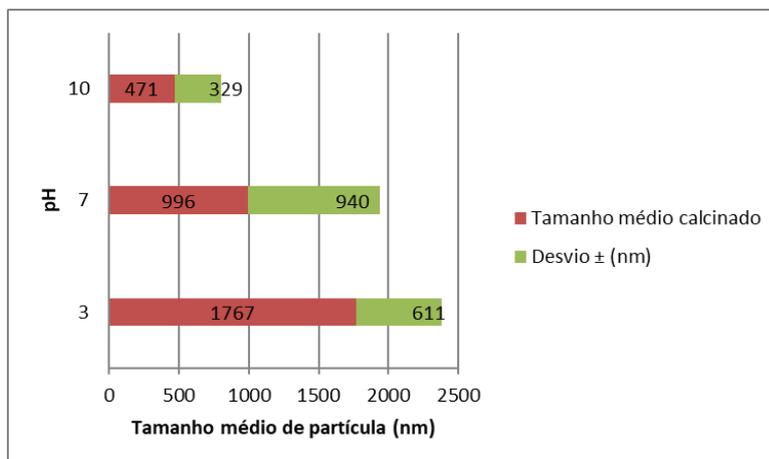


Figura 40: Tamanho de aglomerados  $Y_2W_3O_{12}$ -S3-650 em função da variação do pH.

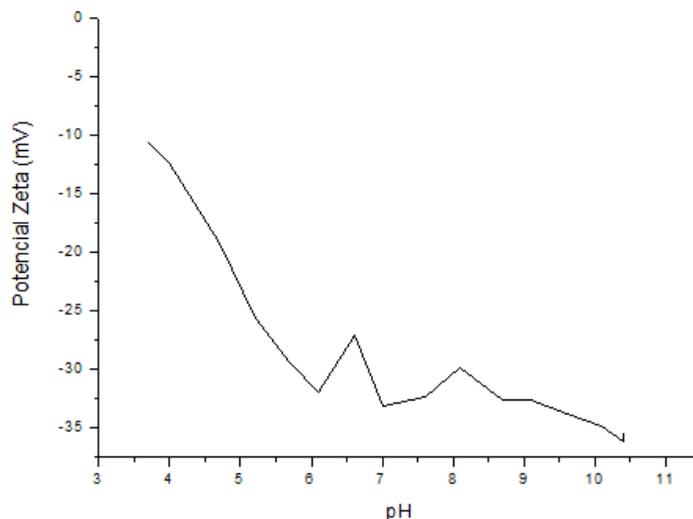


Figura 41: Potencial Zeta da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S3-TH-130-24hr.

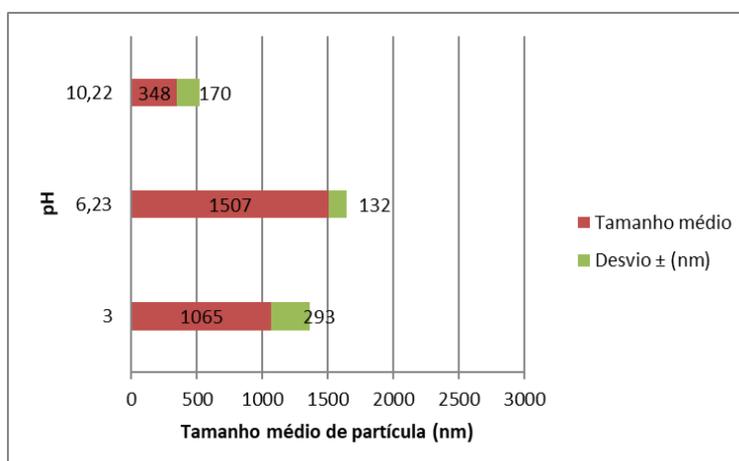


Figura 42: Tamanho de aglomerados  $Y_2W_3O_{12}$ -S3-TH-130-24hr em função da variação do pH.

Ao que se refere à distribuição do tamanho de aglomerados, os resultados encontrados apontaram uma melhoria na dispersão dos pós quando comparados ao alcançado no trabalho desenvolvido por Pontón et al., [51]. A Figura 43 apresenta partículas e aglomerados mais dispersos quando comparado a Figura 27, corresponde à síntese 1.

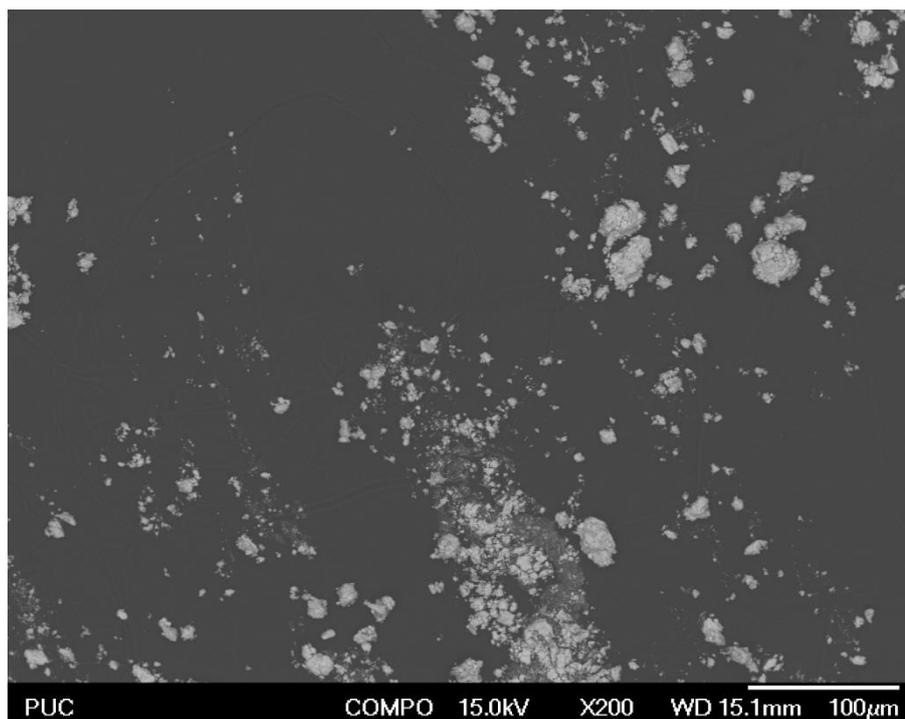


Figura 43:  $Y_2W_3O_{12}$ -S3-TH-130-24hr analisada no MEV.

Portanto, as sínteses seguintes, diferentemente das já apresentadas, ao invés de manter o pH da solução inicial constante (aproximadamente entre 8 e 8,5), passaram a ter seu pH mantido em 10 (adicionando-se 0.1M de NaOH), tendo embasamento teórico no potencial zeta, Figura 33, além de um nível mais alto de supersaturação (diagrama de LaMer).

#### 4.3.4

##### Síntese 4

O controle do pH durante a síntese do precursor amorfo  $PY_2W_3O_{12}$ -S4 foi realizado por gotejamento simultâneo de  $0,2 \text{ mlmin}^{-1}$  de 0.1 M  $Y(NO_3)_3$  e 0.1M NaOH à solução de 0,1M de  $Na_2WO_4$  sob agitação de 1240 rpm para assegurar que a solução ficasse supersaturada, e o pH mantido em torno de 10, conforme Figura 44, para atingir um potencial zeta altamente negativo.

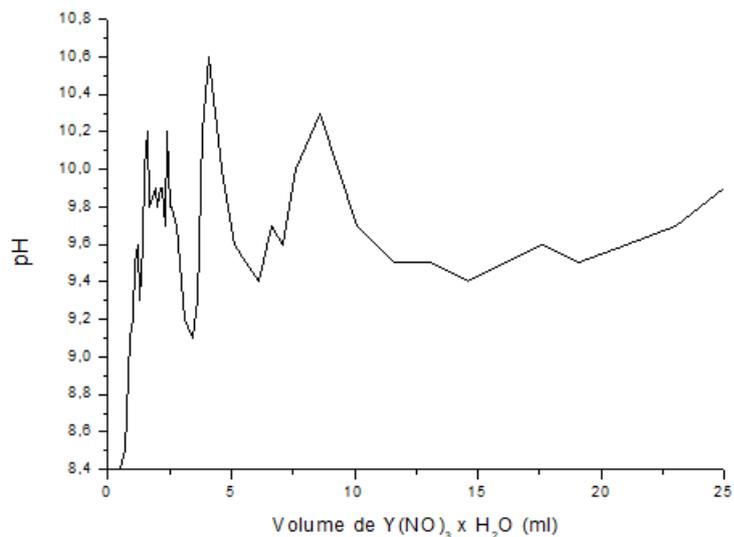


Figura 44: Variação do pH durante a co-precipitação de  $PY_2W_3O_{12}$ -S4.

O potencial zeta (Figura 45) e a distribuição de tamanho de aglomerados do pó precipitado amorfo da síntese 4 (Figura 46) quando comparada com a da síntese 3 apresentou melhora significativa apontando em aglomerados em torno de 600 nm para o  $pH = 10$ . Após análise por DLS a suspensão foi lavada e seca para análise de TGA/DSC, Figura 47 e Figura 48.

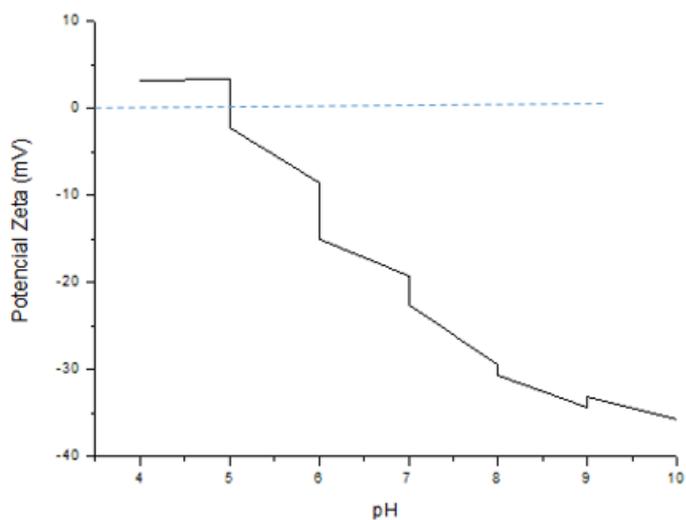


Figura 45: Potencial Zeta da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S4 amorfo.

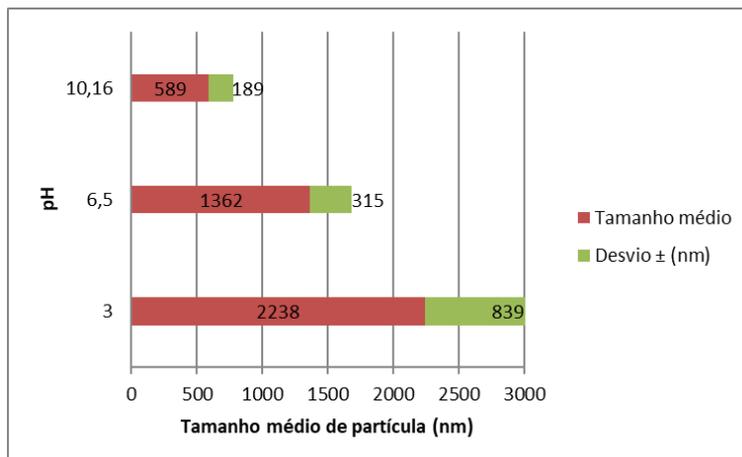


Figura 46: Tamanho de aglomerados  $PY_2W_3O_{12}$ -S4 amorfo em função da variação do pH.

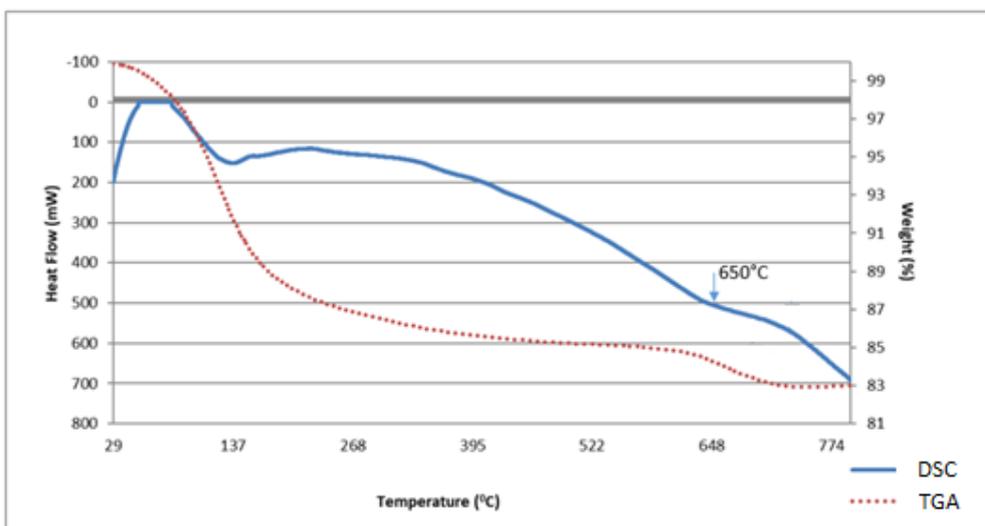


Figura 47: Curvas de TGA/DSC  $PY_2W_3O_{12}$ -S4.

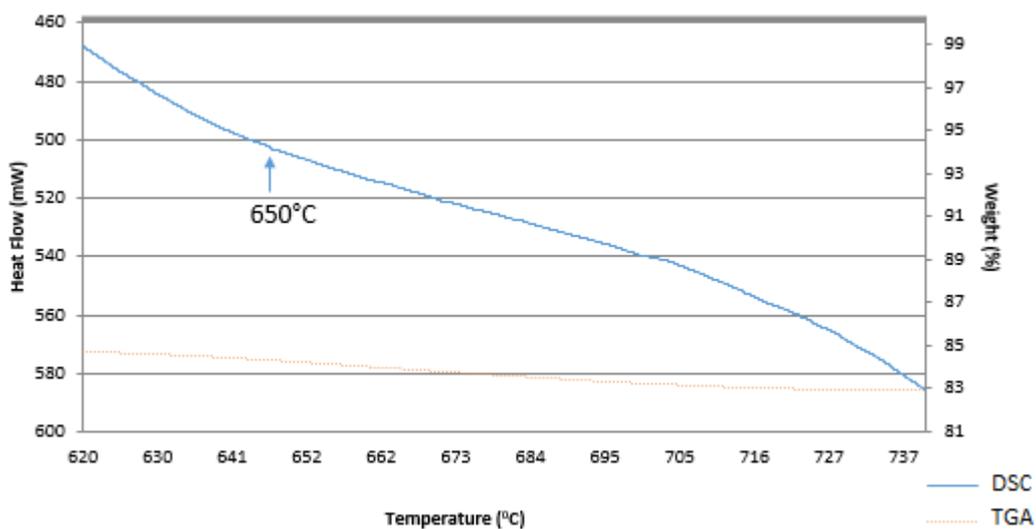


Figura 48: Pico exotérmico de  $PY_2W_3O_{12}$ -S4.

A amostra  $PY_2W_3O_{12}$ -S4 apresenta perda de massa em torno de 17% no trecho entre a temperatura ambiente até atingir  $700^\circ\text{C}$ , estando na mesma faixa de perda apresentadas na  $PY_2W_3O_{12}$ -S1 (Figura 23) e  $PY_2W_3O_{12}$ -S2 (Figura 29). A perda de massa acima de  $650^\circ\text{C}$  possivelmente está associada à saída dos grupos  $\text{OH}^-$  e consequente cristalização, constatando através da técnica de CHN que nessa síntese houve precipitação dos grupos  $\text{NO}^-3$  também, porém, 69% a menos do que relatado por Pontón (0.8% N) [51], sendo o precursor amorfo na forma de oxihidroxinitrato hidratado e o carbono identificado proveniente da lavagem efetuada em etanol conforme Tabela 4. A formação de precursores de oxihidroxinitrato pode reduzir o grau de aglomeração em comparação com os oxihidróxidos [3] (Figura 34 e Figura 46).

Tabela 4: Resultados de CHN de  $Y_2W_3O_{12}$  precursor amorfo.

Amostra	Nitrogênio (% em massa)	Carbono (% em massa)	Hidrogênio (% em massa)
$PY_2W_3O_{12}$ -1	0,238	1,096	1,189
$PY_2W_3O_{12}$ -2	0,256	1,105	1,164

Portanto, para síntese com  $\text{pH}=10$  uma temperatura de cristalização de  $700^\circ\text{C}$ , durante 20min, foi proposta para a calcinação, apontando à cristalização total da fase monoclinica (P2/m) da  $Y_2W_3O_{12}$ , conforme Figura 49.

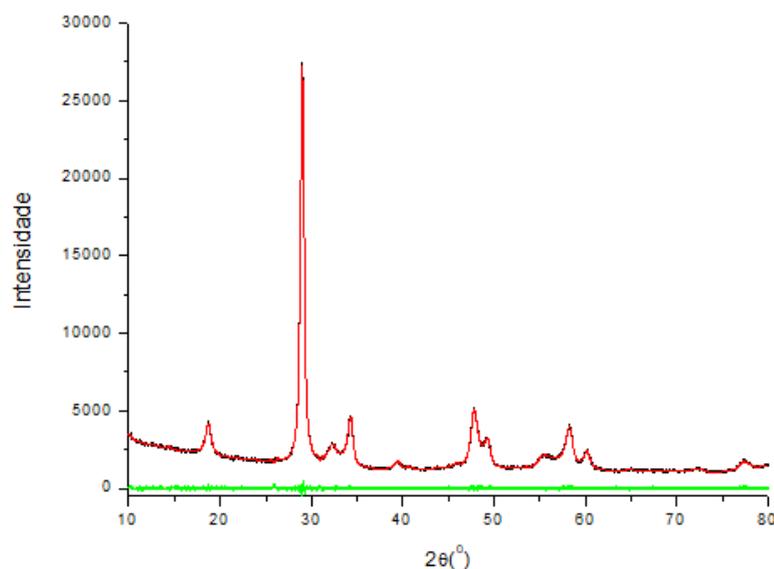


Figura 49: DRX da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S4-700. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

A análise do potencial zeta e de distribuição de aglomerados, Figura 50 e Figura 51, aponta que houve um aumento no tamanho de aglomerado, sendo o tamanho médio na faixa de 820 nm, superior em torno de 20% ao reportado por Pontón et al., para a co-precipitação reversa modificada [51].

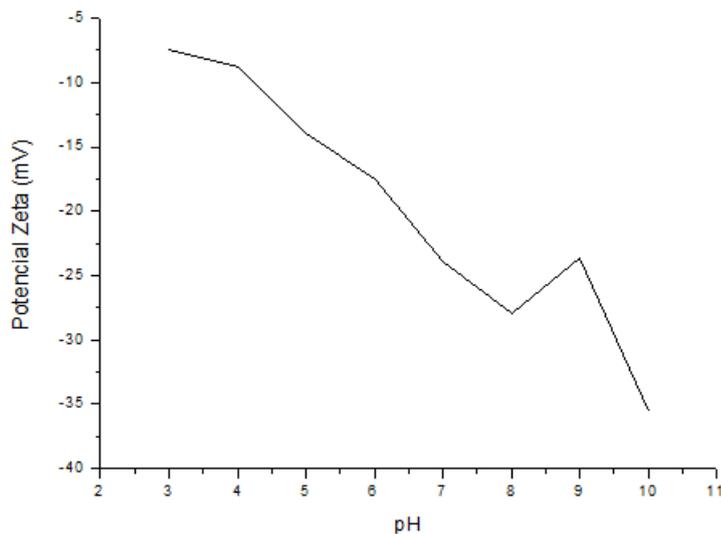


Figura 50: Potencial zeta da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S4-700.

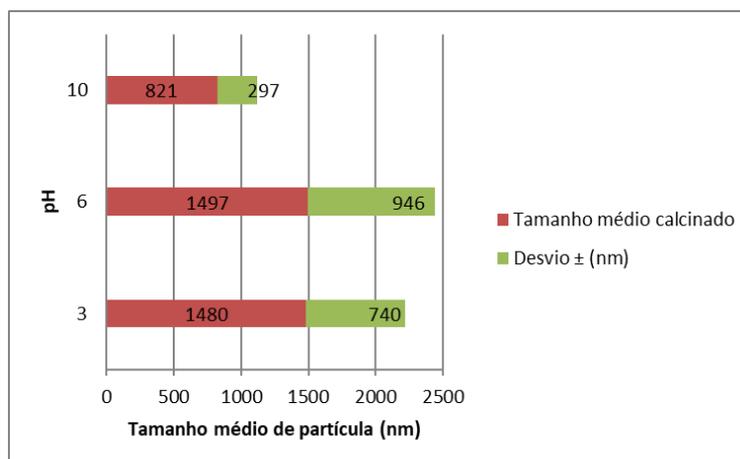


Figura 51: Tamanho de aglomerados  $Y_2W_3O_{12}$ -S4-700 em função da variação do pH.

A calcinação que ocorreu a  $700^{\circ}C$  contribuiu, conforme esperado [51], com o processo de aglomeração.

Desta forma, na síntese seguinte, além de avaliar o efeito de pequenas mudanças nas temperaturas de calcinação sobre aglomeração, foi avaliado também o efeito do surfactante CTAB. Além disso, foi avaliada a influência de envelhecimento sobre aglomeração do pó precipitado amorfo.

### 4.3.5

#### Síntese 5

Durante a formação do precursor amorfo  $PY_2W_3O_{12}$ -S5 o pH foi controlado por gotejamento simultâneo de  $0,2 \text{ ml min}^{-1}$  de  $Y(NO_3)_3$  e NaOH sob agitação de 1240 rpm para assegurar que o produto de solubilidade  $K_{sp}$  fosse ultrapassado e o pH=10 fosse mantido, conforme Figura 52.

Ao término da co-precipitação a dispersão final foi separada em 3 tubos de 50ml com as seguintes finalidades: tubo 1 armazenaria dispersão amorfa para medir distribuição de tamanhos de aglomerados; tubo 2 armazenaria a dispersão que seria envelhecida a temperatura ambiente por duas semanas; tubo 3 recebeu as etapas de centrifugação, lavagem e secagem para que o precipitado pudesse ser cristalizado posteriormente.

A dispersão precursora amorfa da síntese 5 (tubo 1) foi diluída em água destilada para garantir a concentração ideal a fim de medir o potencial zeta. Portanto, verificando a correlação do potencial zeta com o pH, Figura 53, é possível estimar o pH de maior repulsão entre as partículas.

A distribuição dos tamanhos médios de aglomerados de acordo com o pH pode ser examinado conforme a Figura 54. Os tamanhos menores de aglomerados estão relacionados com os pH nos quais potencial zeta é mais negativo.

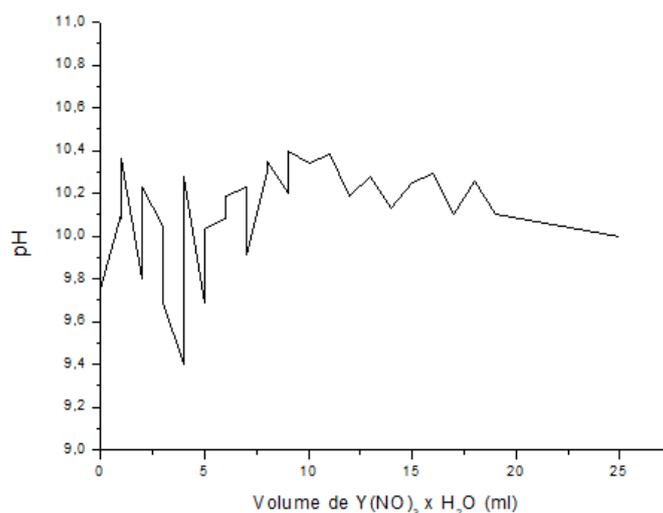


Figura 52: Variação do pH durante a co-precipitação de  $PY_2W_3O_{12}$ -S5

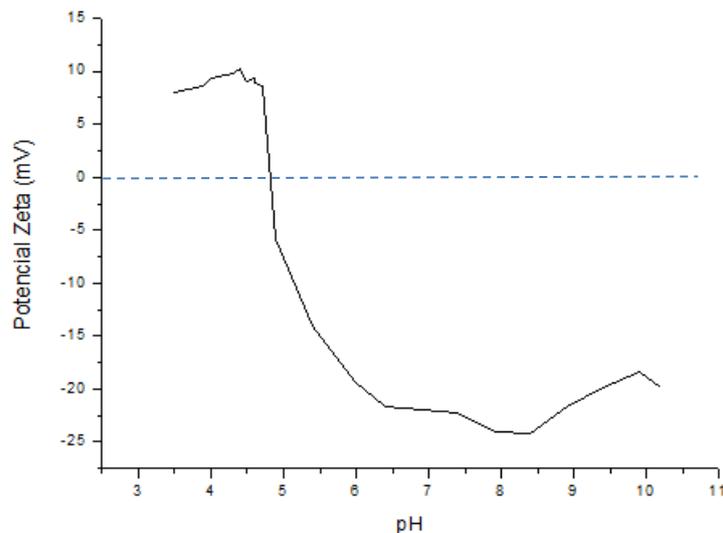
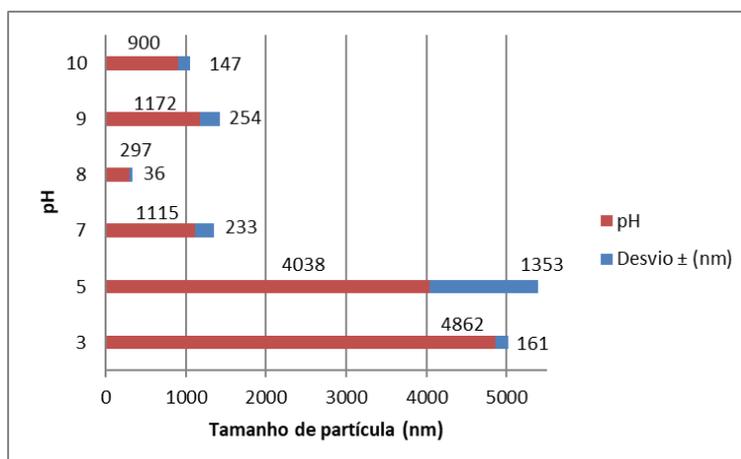


Figura 53: Potencial Zeta da amostra PY2W3O12-S5.

Figura 54: Tamanho de aglomerados do  $PY_2W_3O_{12}$ -S5 (precursor precipitado amorfo) em função da variação do pH.

Farahani et al., estudaram, usando diferentes concentrações de solução, taxas de agitação, temperaturas e tempos de envelhecimento, o impacto que essas variáveis teriam sob distribuição de aglomerados de Cu/ZnO, mostrando que com 65h de envelhecimento o tamanho de cristalito foi reduzido para 13,6 nm quando comparada com 5h de envelhecimento (25,8 nm), assim, o tempo de envelhecimento do precipitado e a temperatura desempenham importantes papéis na determinação da fase cristalina dos precursores [54].

Zhang et al., reportou uma síntese de nanopós da Nd:YAG ( $Nd:Y_3Al_5O_{12}$ ) através do método de precipitação, assistida por micro-ondas, onde estudou o efeito do envelhecimento, observando que após seis dias de envelhecimento obteve-se o menor tamanho de aglomerados [55].

Chen et al., estudou o efeito do envelhecimento das misturas de alumina com zircônia utilizando o processo de co-precipitação envelhecida por 40h em solução aquosa no  $pH = 9$  à temperatura ambiente. Através do processo de envelhecimento houve constatação da diminuição da área específica de pós calcinados [56].

Portanto, avaliou-se o impacto do envelhecimento por duas semanas, sobre o tamanho de aglomerados de precipitados amorfos, Figura 55. Pode-se concluir que o envelhecimento foi promissor quanto à diminuição do tamanho de aglomerados.

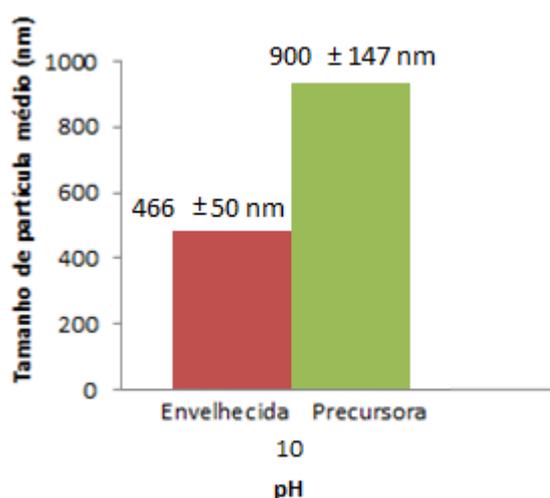


Figura 55: Tamanho médio de aglomerados do precursor vs. envelhecimento no  $pH=10$ .

Apesar de diversos artigos relacionarem o envelhecimento com a alteração do tamanho de partículas, os mesmos não justificam o fenômeno, evidenciando apenas sua existência [55-56]. Os parâmetros como  $pH$  e temperatura se mantiveram constantes ao longo do envelhecimento, não havendo exposição à luz solar e mantendo lacrado o recipiente com a dispersão da síntese 5.

Em função disso, a hipótese levantada é que o potencial zeta estaria variando com o tempo (fenômeno observado posteriormente para a síntese 3). O gotejamento de 35ml de NaOH (maior gotejamento efetuado dentre as 5 sínteses), sugere que devido à alta concentração de eletrólitos ao término da síntese 5, a espessura da camada difusa estaria grande, e desta forma, obtendo um potencial zeta não muito negativo. Com o envelhecimento de duas semanas, a concentração de eletrólitos estaria diminuindo devido ao processo de solvatação, e dessa forma,

a espessura da camada difusa estaria diminuindo, ocasionando em um potencial zeta com valor mais alto, e portanto, a repulsão e desaglomeração das partículas.

Como a amostra  $PY_2W_3O_{12}$ -S4 apresentou cristalização depois da calcinação a  $700^\circ\text{C}$ , durante 20min, e de acordo com as curvas de TGA/DSC (Figura 56 e Figura 57) da amostra não-envelhecida que mostram um pico exotérmico entre  $700^\circ\text{C}$  a  $740^\circ\text{C}$ , foi proposto realizar calcinações durante 20 min de três alíquotas do precipitado não-envelhecido em três temperaturas diferentes,  $700^\circ\text{C}$ ,  $715^\circ\text{C}$ ,  $730^\circ\text{C}$ , conforme Figura 58 para avaliar seu impacto sobre os tamanhos do cristalitos e dos aglomerados. As amostras calcinadas foram introduzidas ao forno após as temperaturas programadas terem sido alcançadas.

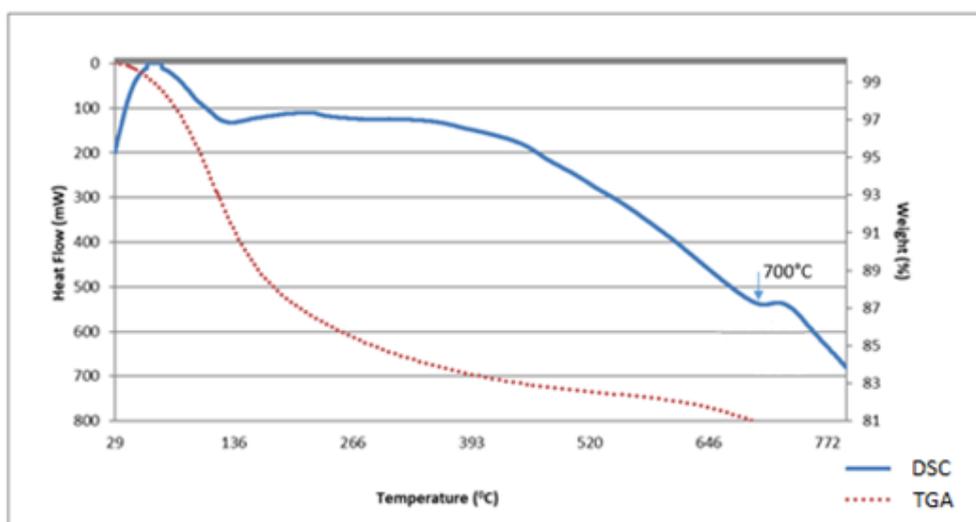


Figura 56: Curvas de TGA/DSC  $PY_2W_3O_{12}$ -S5.

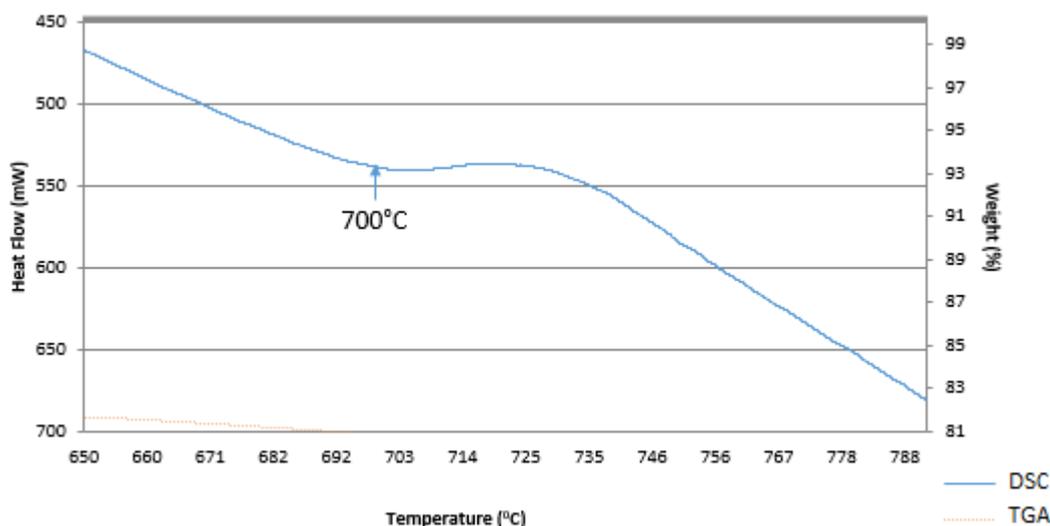


Figura 57: Pico exotérmico de  $PY_2W_3O_{12}$ -S5.

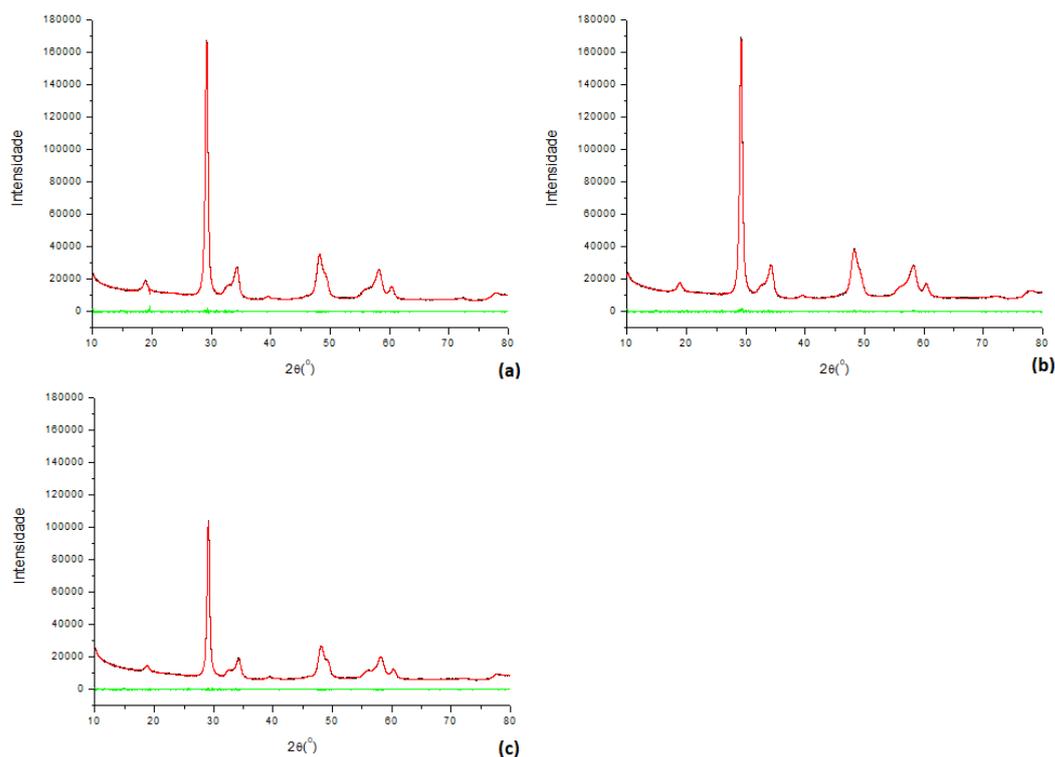


Figura 58: DRX das amostras (a)  $Y_2W_3O_{12}$ -S5-700; (b)  $Y_2W_3O_{12}$ -S5-715; (c)  $Y_2W_3O_{12}$ -S5-730. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

Nota-se que o precursor cristalizou tanto em  $700^\circ\text{C}$  quanto em  $715^\circ\text{C}$  e  $730^\circ\text{C}$ , sendo que o tamanho médio de cristalitos, avaliados por DRX, permaneceu praticamente inalterado nas três temperaturas, variando entre 16, 15,7 e 15,1 nm, respectivamente, dentro do desvio padrão. Optou-se, portanto, a fim de diminuir os efeitos do processo de sinterização, usar a temperatura de calcinação de  $700^\circ\text{C}$ . Para haver comparação do potencial zeta das amostras calcinadas com o potencial das partículas amorfas não-envelhecidas, foi verificado o comportamento do potencial versus pH para as três sínteses conforme Figura 59, Figura 60 e Figura 61.

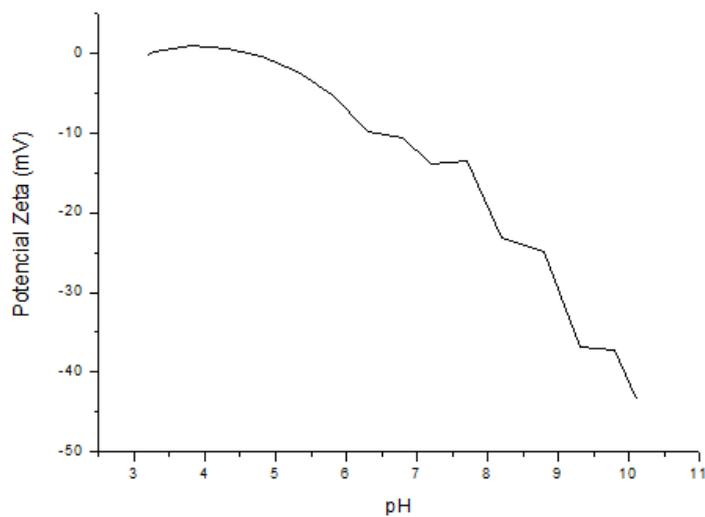


Figura 59: Potencial Zeta da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S5-700.

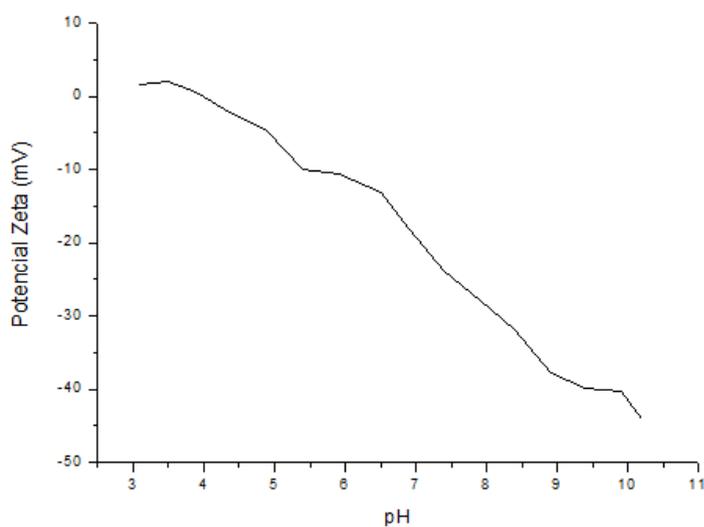


Figura 60: Potencial Zeta da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S5-715.

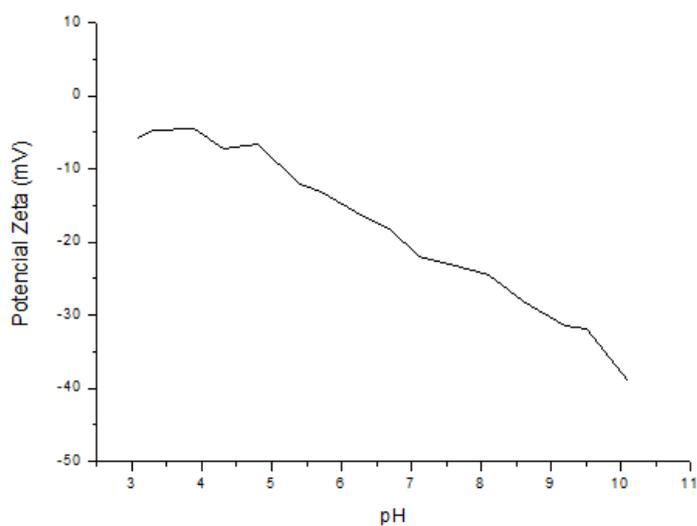


Figura 61: Potencial Zeta da amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S5-730.

A distribuição dos tamanhos de aglomerados, assim como o respectivo desvio das medidas foi verificado para as três amostras em diferentes pHs, conforme as Figura 62 - 64.

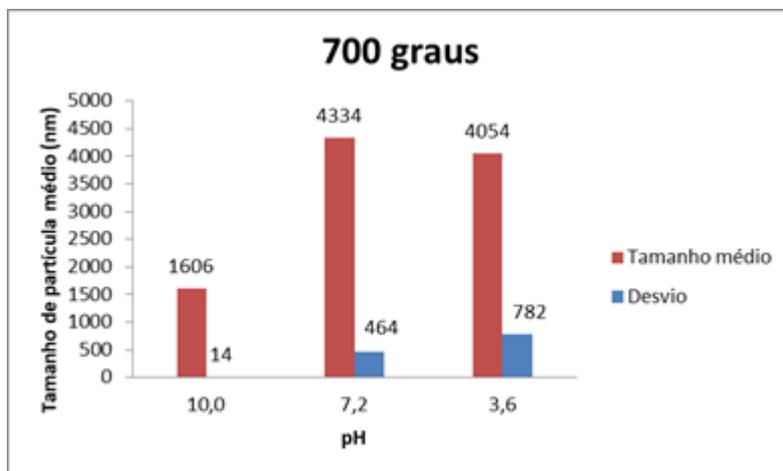


Figura 62: Tamanho de aglomerados  $Y_2W_3O_{12}$ -S5-700 em função da variação do pH

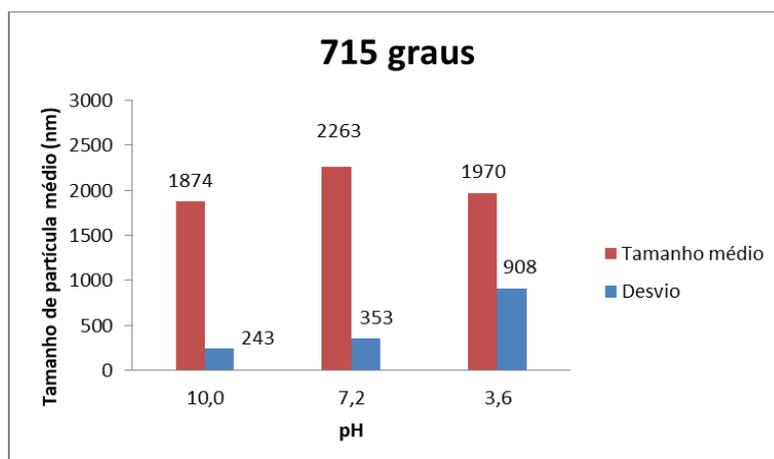


Figura 63: Tamanho de aglomerados  $Y_2W_3O_{12}$ -S5-715 em função da variação do pH.

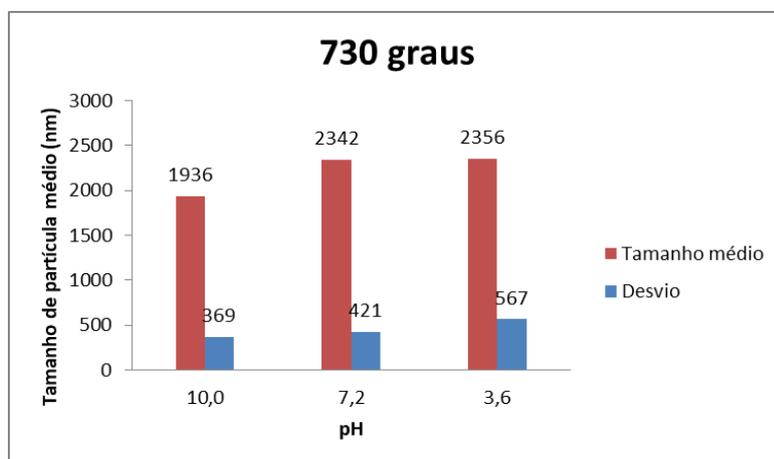


Figura 64: Tamanho de aglomerados  $Y_2W_3O_{12}$ -S5-730 em função da variação do pH.

Conforme esperado, em pH=10 onde o potencial zeta é o mais negativo a calcinação com a temperatura mais baixa de 700°C, apresentou menor tamanho de aglomerados, acompanhado pelo menor desvio padrão.

No entanto, o efeito da calcinação sobre os tamanhos de aglomerados mostrou-se extremamente significativo, acarretando um aumento de praticamente 100%, quando comparado ao tamanho médio do precursor não-envelhecido, observado para a temperatura de calcinação de 700°C, enquanto cada acréscimo de temperatura de calcinação em apenas 15°C resultou num aumento adicional dos tamanhos médios dos aglomerados, reiterando que mesmo aumentos relativamente pequenos na temperatura de calcinação podem ser nocivos sobre o estado de aglomeração.

Com o intuito de desagregar os aglomerados, o pó calcinado a 700°C foi moído em um almofariz por 10min. A Figura 65 (a) ilustra a distribuição dos aglomerados calcinados com tamanho médio de 3  $\mu\text{m}$  (376 objetos medidos) constatando intensa aglomeração das partículas. Na Figura 65 (b) é verificado partículas inferiores a 100nm.

Desta forma, conclui-se que partículas nanométricas foram sintetizadas embora o fator de aglomeração (Equação 20) através da microscopia tenha razão igual a 30 enquanto que por DLS esta razão tenha sido de 16.

#### **Equação 20: Fator de aglomeração**

$$F_{ag} = \frac{D_{50}}{D_e}$$

onde,  $D_{50}$  é o diâmetro dos aglomerados e  $D_e$  é o diâmetro de partícula supondo formato de esferas, fornecendo informações sobre as partículas primárias [57].

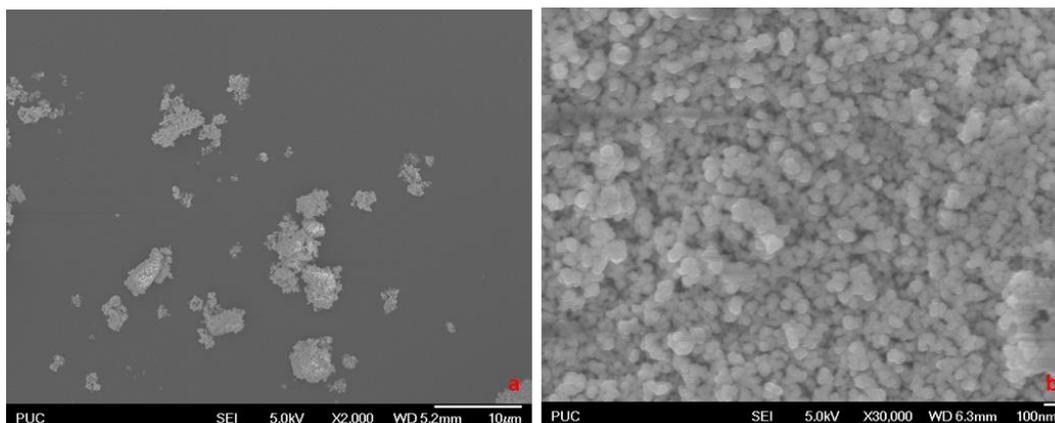


Figura 65: Amostra  $Y_2W_3O_{12}$  – S5 -700 analisada no MEV.

#### 4.3.5.1

##### Síntese 5 com adição de CTAB

Na seção 4.2.2 foi discutido a necessidade de adaptar o experimento visando aprimorar a desaglomeração, alterando o procedimento proposto inicialmente, baseado em Pontón [3].

Os resultados encontrados na seção 4.3.5 demonstraram que a calcinação possui impacto extremamente significativo sobre o grau de aglomerados, aumentando o mesmo. Portanto, com o intuito de deixar os aglomerados na forma mais dispersa, foi utilizado o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

O CTAB foi diluído em água em três concentrações distintas: 0.5CMC; 0.9CMC (concentração micelar crítica do CTAB); 2CMC, e misturadas com alíquotas da síntese 5 (amorfa e envelhecida), denominadas de  $PY_2W_3O_{12}$ -0,5CMC;  $PY_2W_3O_{12}$ -0,9CMC e  $PY_2W_3O_{12}$ -2CMC.

O potencial zeta da mistura final (precursor da síntese 5, adicionado de CTAB) e a distribuição de tamanho de aglomerados é apresentado na Figura 66, Figura 67 e Figura 68.

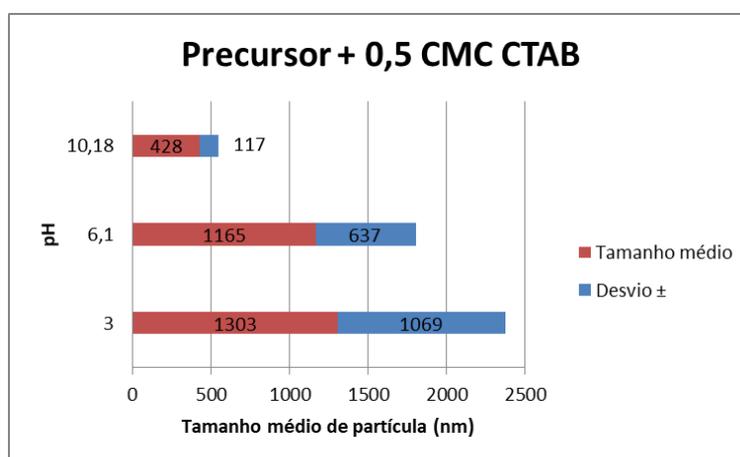
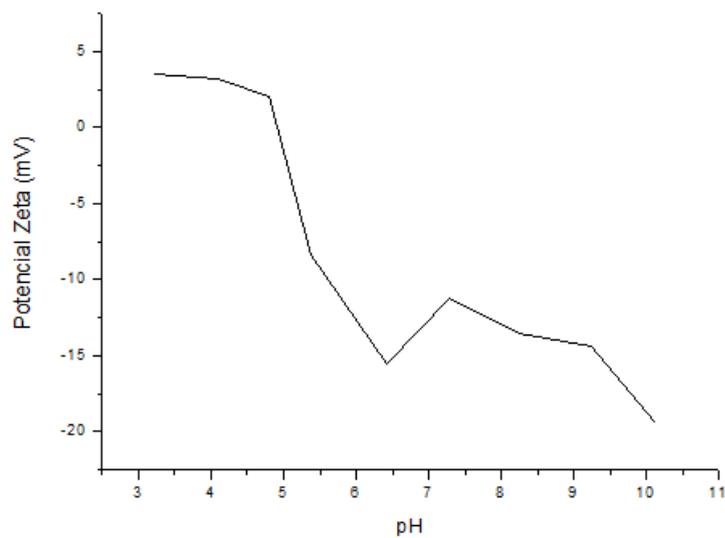


Figura 66: Potencial Zeta e tamanho de aglomerados em função do pH da amostra  $PY_2W_3O_{12}$ -0,5CMC.

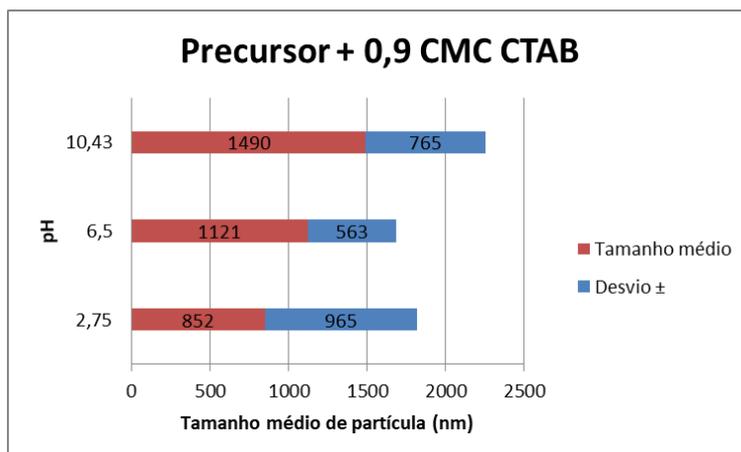


Figura 67: Potencial Zeta e tamanho de aglomerados em função do pH da amostra  $PY_2W_3O_{12}-0,9CMC$ .

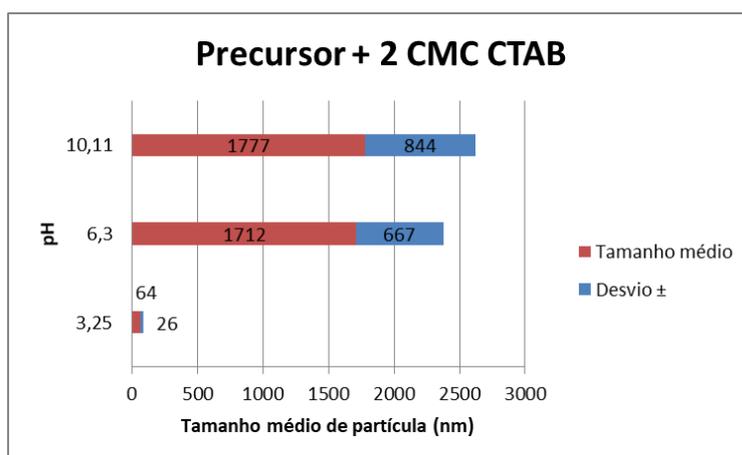
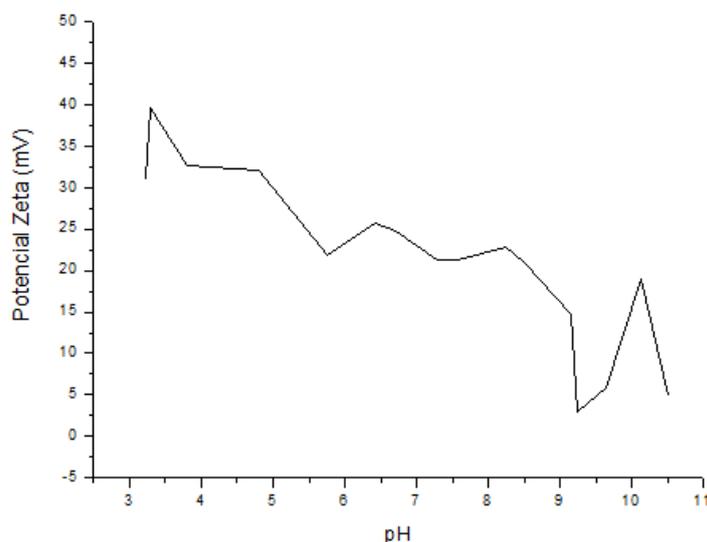


Figura 68: Potencial Zeta e tamanho de aglomerados em função do pH da amostra  $PY_2W_3O_{12}-2CMC$

Os aglomerados  $PY_2W_3O_{12}$  - 0,5CMC possuem a curva do potencial zeta inalterada, ou seja, a hipótese é que o surfactante atua apenas como dispersante. No caso dos aglomerados  $PY_2W_3O_{12}$  - 0,9CMC, a curva do potencial zeta é alterada ficando completamente positiva em função da formação de micelas. A hipótese é que o surfactante interage eletrostaticamente com as camadas em torno das partículas mudando a carga delas. Dessa forma, o CTAB diminui a carga da partícula que era bastante negativa deixando-a quase neutra, por isso, a inversão dos valores de tamanho de aglomerados, indicando a formação de agregados.

Os aglomerados  $PY_2W_3O_{12}$  - 2CMC apresentam alteração do potencial zeta, assim como as  $PY_2W_3O_{12}$  - 0,9CMC. Porém, o resultado de 60nm para o pH= 3 pode ser atribuído a leitura das micelas. A hipótese da leitura micelar é devido à alta concentração de CTAB, fazendo com que a parte polar do CTAB seja adsorvida na superfície da partícula e a parte hidrofóbica esteja em contato com as bolhas de ar ocasionadas durante a mistura da dispersão, justificando a flotação e ascensão das partículas conforme ilustrado na Figura 69.

É importante observar que a amostra  $PY_2W_3O_{12}$  - 0,5CMC manteve os tamanhos de aglomerados praticamente idênticos aos da amostra envelhecida usada como a precursora.

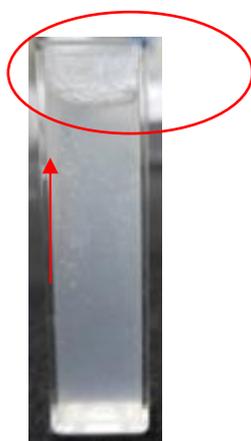


Figura 69: Inícios de flotação da  $PY_2W_3O_{12}$  – 2 CMC.

Após a distribuição de tamanho de aglomerados, as dispersões foram lavadas, secas e calcinadas a temperatura de  $700^{\circ}C$ , Figura 70. Essa temperatura foi a escolhida com base no que foi observado no 4.3.5. Todas as amostras apresentaram cristalização da fase desejada no sistema cristalino monoclinico. As mesmas foram avaliadas para tamanho médio de aglomerados com a finalidade de

estudar o efeito da calcinação e do surfactante sobre a aglomeração do pó. O potencial zeta e a distribuição podem ser verificados nas Figura 71 e

Figura 72.

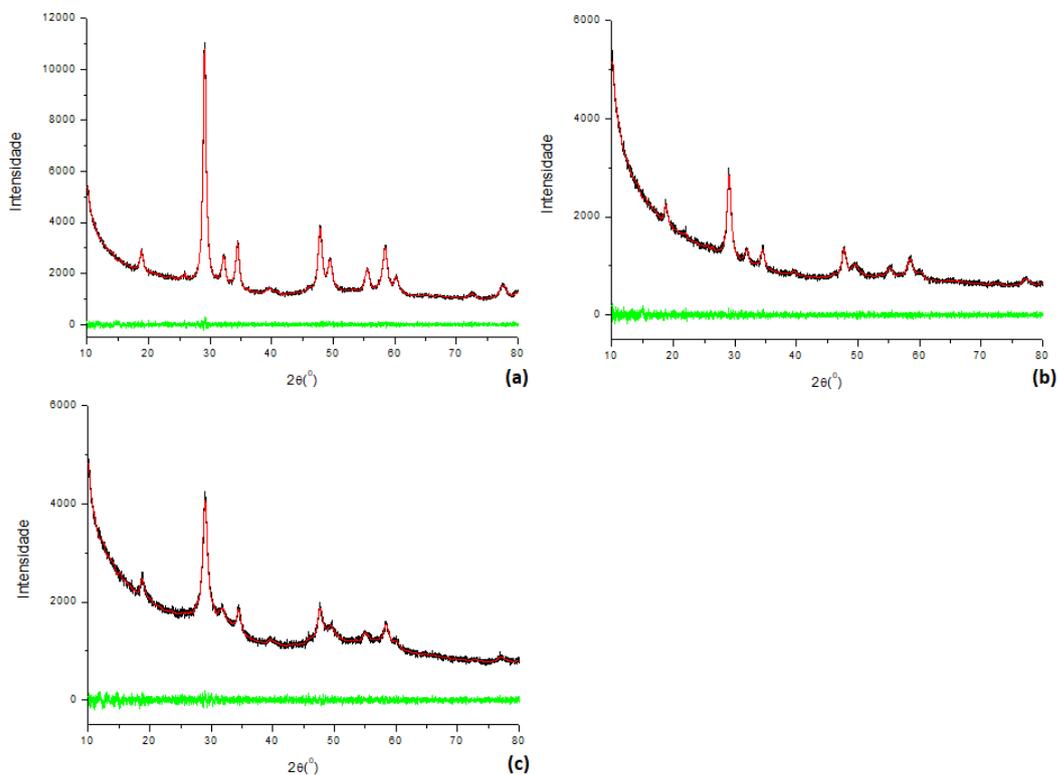


Figura 70: DRX das amostras (a)  $Y_2W_3O_{12} - 0,5\text{CMC}$ ; (b)  $Y_2W_3O_{12} - 0,9\text{CMC}$ ; (c)  $Y_2W_3O_{12} - 2\text{CMC}$ . A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

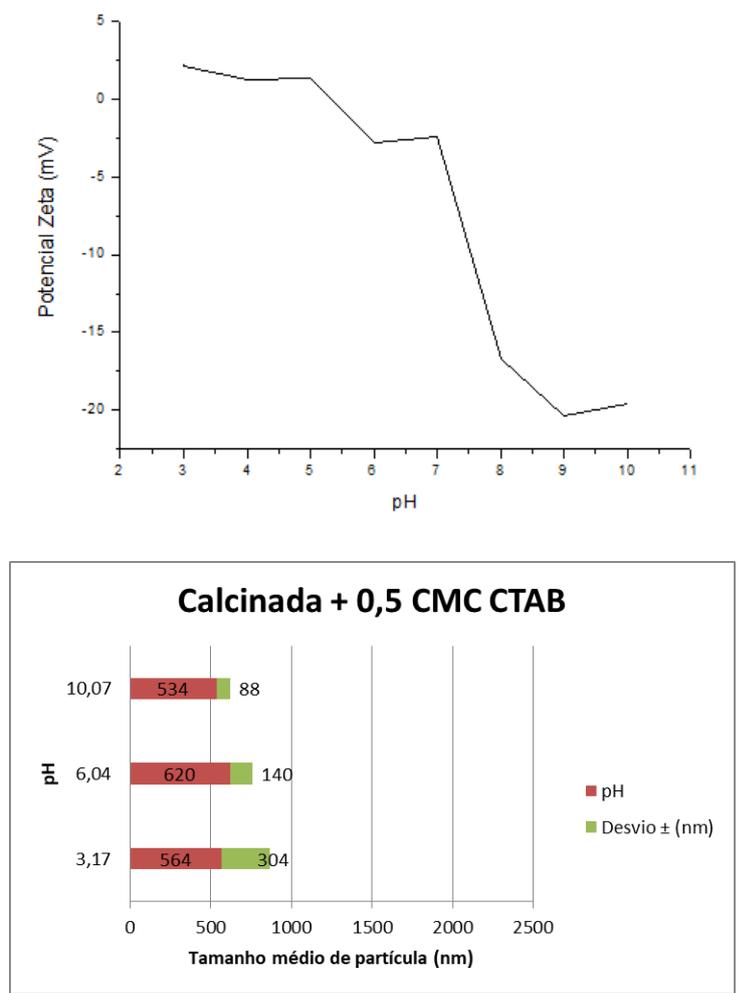


Figura 71: Potencial Zeta e tamanho de aglomerados em função do pH da amostra  $Y_2W_3O_{12}$  – 0,5CMC.

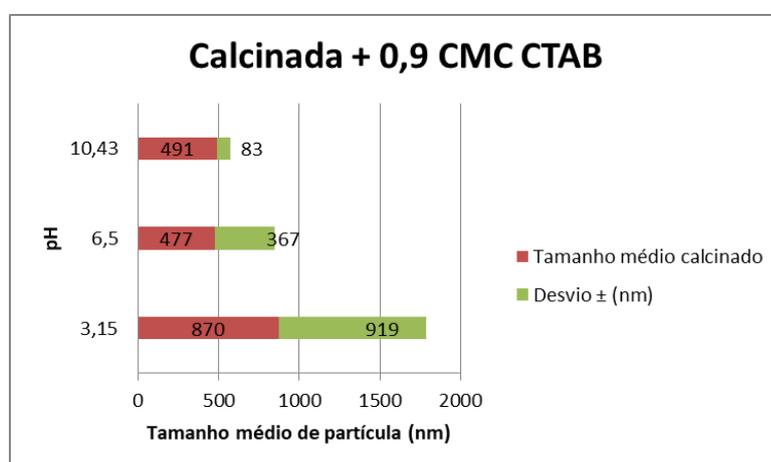
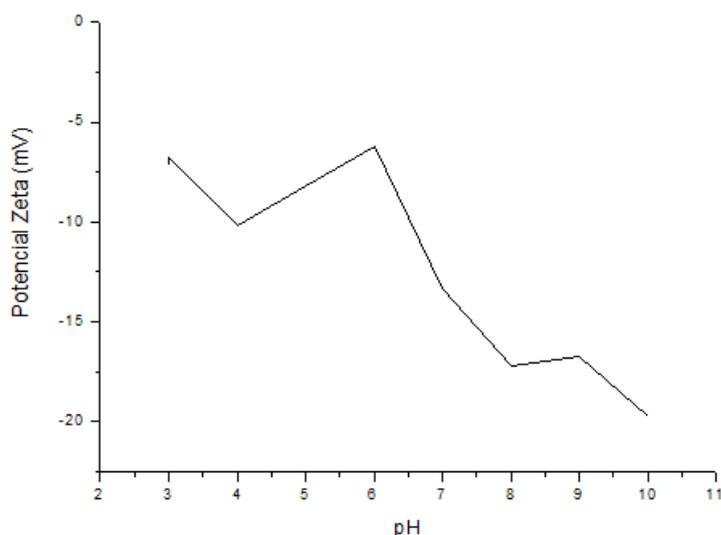


Figura 72: Potencial Zeta e tamanho de aglomerados em função do pH da amostra  $Y_2W_3O_{12} - 0,9CMC$ .

Os pós de  $Y_2W_3O_{12} - 0,5CMC$  e  $Y_2W_3O_{12} - 0,9CMC$ , calcinados, possuem a curva do potencial zeta inalterada quando comparada com a curva amorfa, podendo ser justificada pela evaporação do surfactante quando calcinado, retornando às propriedades eletrostáticas originais.

As  $Y_2W_3O_{12} - 0,5CMC$  calcinada apresentou, para o  $pH = 10$ , um tamanho médio de aglomerados inalterado quanto ao da amostra envelhecida mostrando a eficiência do CTAB para impedir aglomeração durante o processo de calcinação. A  $Y_2W_3O_{12} - 0,9CMC$  calcinada demonstrou também ser eficiente na redução da aglomeração durante calcinação no  $pH = 10$  comparando-se com a amostra  $Y_2W_3O_{12} - 0,5CMC$ . O desvio do tamanho de aglomerados em  $pH = 6$  e  $3$  foi muito maior em comparação com o observado para a  $Y_2W_3O_{12} - 0,5CMC$ .

A Figura 73 ilustra a distribuição dos aglomerados calcinados utilizando CTAB, visivelmente mais dispersa que a amostra  $Y_2W_3O_{12}$ -S5-700. Na Figura 73 (b) é verificado partículas inferiores a 100nm.

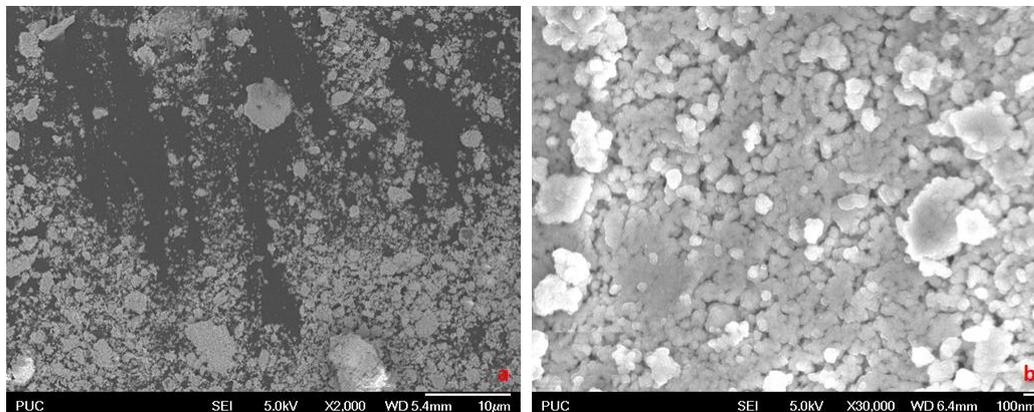


Figura 73: Amostra  $Y_2W_3O_{12}$  – 0,9CMC analisada no MEV.

Desta forma, conclui-se que partículas nanométricas foram sintetizadas tendo maior dispersão das mesmas quando utilizado o surfactante CTAB. O fator de aglomeração através da microscopia quando utilizado o CTAB é igual a 14, enquanto que por DLS esta razão é de 5, ou seja, a utilização do CTAB reduziu a aglomeração em mais que 50%.

#### 4.4

#### Conclusões

Os pós  $Y_2W_3O_{12}$  foram sintetizados através da co-precipitação reversa modificada mantendo pH constante apresentando uma redução do tamanho médio dos aglomerados calcinados em 30% para o caso da amostra  $Y_2W_3O_{12}$  – 0,5CMC quando comparado ao relatado por Pontón [51]. O mesmo foi aprimorado em 50% quando a cristalização ocorreu através do tratamento hidrotérmico. Desta forma, conclui-se que a manutenção do pH constante promoveu alta taxa de nucleação minimizando a taxa de crescimento das partículas precursoras.

O envelhecimento da dispersão foi estudado e revelou diminuição do tamanho de aglomerados em 50% quando comparado à distribuição primária de aglomerados precursores. Existem estudos sobre a mudança do potencial zeta com

o tempo [58-59], os quais relacionam a espessura da camada difusa com a concentração de eletrólito. Assim, a hipótese levantada é que ao término do gotejamento, as partículas carregadas na dispersão final, interagem eletrostaticamente com íons da solução causando mudança no potencial zeta. Portanto, a espessura da camada difusa estaria variando com o tempo, causando aumento do potencial zeta e, desta forma, diminuindo a aglomeração.

A dispersão utilizando surfactante CTAB apresentou redução do tamanho médio de aglomerados de 1600 nm (sem CTAB) para 500 nm (com CTAB), quando comparada com a dispersão sem o mesmo. Na amostra  $PY_2W_3O_{12}$  - 0,5CMC o surfactante atua apenas como dispersante, mantendo tamanhos de aglomerados praticamente idênticos aos da amostra envelhecida.

Na  $PY_2W_3O_{12}$  - 0,9CMC o surfactante interage eletrostaticamente com as camadas em torno das partículas diminuindo a carga das mesmas, deixando-as quase neutras, e por isso, a inversão dos valores de tamanho de aglomerados, indicando a formação de agregados.

Na amostra  $PY_2W_3O_{12}$  - 2CMC o resultado de 60nm pode ser atribuído a leitura das micelas. A hipótese da leitura micelar é devido à alta concentração de CTAB, fazendo com que a parte polar do CTAB seja adsorvida na superfície da partícula e a parte hidrofóbica esteja em contato com as bolhas de ar ocasionadas durante a mistura da dispersão, justificando a flotação e ascensão das partículas observado durante o experimento.

## 5

# Propriedades física do $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ consolidado por “Spark Plasma Sintering”

### 5.1

#### Introdução

As fases de expansão térmica negativa ou próximo à zero das famílias  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  ou afins, por possuírem uma propriedade térmica incomum, têm gerado interesse da comunidade científica e da indústria para serem transformadas em cerâmicas de engenharia, úteis para diversas aplicações, sendo uma desta a que necessita a resistência ao choque térmico. Neste caso essas cerâmicas devem adotar formas monolíticas. Suas propriedades mecânicas e rotas de sinterização para consolidação de formas maciças e densas ainda estão no estado incipiente de conhecimento [60-66] [4] [2].

A consolidação ocorre através do processo de conformação e sinterização, sendo o tamanho médio das partículas do pó cerâmico e o nível de sua aglomeração fatores importantes no processo de densificação, visto que, entre outras razões, quanto menor o tamanho médio de partículas (aglomerados), maior é a área superficial, e assim, maior a energia associada ao sistema, requerendo temperaturas menores de sinterização para obtenção de altas densidades relativas [1].

Jardim et al., relataram uma síntese de  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  através da co-precipitação ajustando o pH=6, seguida por calcinação a  $800^\circ\text{C}$ . O pó foi prensado uniaxialmente e o efeito das temperaturas de sinterização convencional em uma única etapa, entre  $850^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ , sobre a densidade das pastilhas foi estudada. Como conclusão, Jardim et al., mostraram a dependência linear do módulo de Young e da dureza na faixa de 75 e 90% da densidade relativa, encontrando para 10% de porosidade relativa, valores da ordem de 54 GPa e 365,6 VHN, respectivamente [2].

Prisco et.al [61], estudaram o efeito da microestrutura sobre a resistência mecânica e ao choque térmico do  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , cujo pó foi preparado através da via

de evaporação completa, seguida de calcinação a  $750^\circ\text{C}$  por 30min. O pó foi moído, misturado com aglutinante e consolidado mecanicamente por 3 min a 250MPa. O corpo de prova verde foi sinterizado a temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  por 10h, obtendo forma maciça de 91% de densidade relativa com módulo de Young de 52 GPa e dureza Vickers 369, próximo ao relatado por Jardim [2], também obtido por sinterização convencional. Através da microscopia foram identificadas características como: densidade não-homogênea, microtrincas e granulometria grosseira micrônica, justificando o baixo módulo Weibull ( $m=7$ ) após teste de flexão de quatro pontos (primeiro registro na literatura para este tipo de cerâmica).

Diversos estudos são apontados na literatura relacionando a diminuição do módulo de elasticidade conforme aumento de porosidade e tamanho de grão [67-68]. A razão dessa relação é que quando a microestrutura é mais grosseira, a tensão de escoamento diminui, já que, as trincas normalmente são formadas no contorno de grão, portanto, quanto maior os grãos maiores serão as trincas. A porosidade pode ser vista como uma segunda fase, cujo módulo de elasticidade é nulo, e desta forma, diminui a resistência do material, reduzindo as propriedades mecânicas.

Prisco., [1] partindo de modelos de sinterização em duas etapas [69-71] , propôs uma sinterização em três etapas (Figura 74), correspondendo essas as o:

1. Coalescimento, sem densificação (baixas temperaturas permitindo a homogeneidade de tamanhos de grão eliminando grãos menores).
2. Densificação inicial, rápida, com crescimento de grãos (aquecimento até a temperatura de maior taxa de densificação).
3. Densificação principal, mais lenta, sem (ou com pouco) crescimento de grãos (temperatura de início do processo de sinterização).

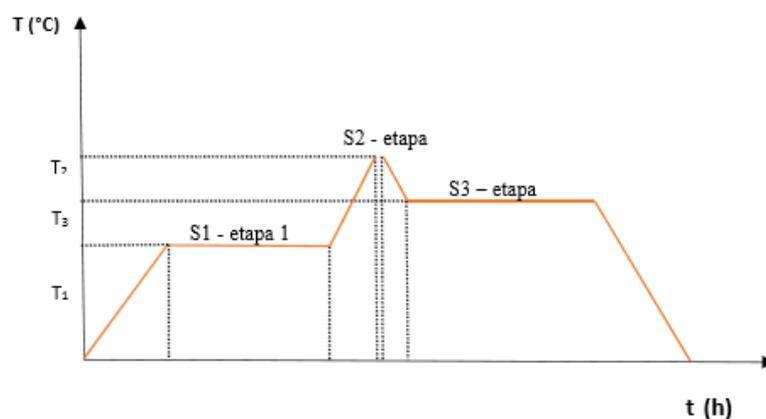


Figura 74: Esquema de sinterização em três estágios.

A fim de obter pó nanométrico, Prisco [1] utilizou a técnica por co-precipitação, cujo precipitado foi centrifugado, lavado em álcool etílico e seco no micro-ondas. A calcinação ocorreu a  $750^\circ\text{C}$  por 30 min. O pó calcinado foi prensado uniaxialmente a 250 MPa por um minuto seguido pela prensagem isostática a 350 MPa durante 2 min a temperatura ambiente, obtendo a amostra verde  $S_{250/350}$ . As densidades relativas das amostras de  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , consolidadas isostaticamente sinterizadas em três etapas são mostradas na Tabela 5 [1].

Tabela 5: Densidades relativas das amostras  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , consolidadas isostaticamente sinterizadas em três etapas [1].

Amostra	Densidade relativa (%)	Tratamento térmico
<b>Pressão Uniaxial + Isostática</b>		
$S_{250/350}$	58	Verde
$S1_{250/350}$	57	$730^\circ\text{C}$ por 40h
$S2_{250/350}$	72	$+1075^\circ\text{C}$ por 15min
$S3_{250/350}$	92	$+820^\circ\text{C}$ por 40h
$Z3_{250/350}$	96	3 etapas: $900^\circ\text{C}$ por 6 h; $1075^\circ\text{C}$ por 1 h; $950^\circ\text{C}$ por 6 h

Com o intuito de aprimorar a densificação, Prisco., [1] propôs uma nova rota de sinterização em três etapas, denominando como  $Z3_{250/350}$ . A nova rota aumentou as temperaturas e diminui o tempo de exposição para evitar o crescimento de grãos, obtendo 96% de densidade relativa com as seguintes etapas:  $900^\circ\text{C}$  por 6h;  $1075^\circ\text{C}$  por 1h e  $950^\circ\text{C}$  por 6h.

As propriedades mecânicas das cerâmicas estão fortemente relacionadas com sua porosidade e microestrutura. As tecnologias convencionais de metalurgia do pó, tais como, prensagem a quente e sinterização por compressão, ocasionam em uma estrutura grosseira não uniforme [72]. Portanto, a obtenção de uma microestrutura densa de grãos finos proporcionaria maior resistência mecânica. Diversos estudos apresentam a rota de sinterização por plasma (SPS) como um grande progresso nesse quesito, visto que, a exposição do pó a altas temperaturas tem duração de poucos minutos, diminuindo o indesejável crescimento de grãos, preservando alta densificação [28;72-73].

O presente estudo utiliza o mesmo pó sintetizado por Prisco, L. P. [1], analisando de forma comparativa duas metodologias de sinterização distintas, consolidado tanto por sinterização em três etapas, quanto por Spark Plasma Sintering, avaliando seus efeitos sobre as propriedades físicas do  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .

## 5.2

### Materiais e Métodos

Uma mistura a 0,1M de 200ml de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times \text{H}_2\text{O}$  (Isofar, 99%) com 25 ml de 0,1M de  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \times \text{H}_2\text{O}$  (Johnson Matther Company, 99%) com pH inicial de 3,0 foi corrigida para pH=4 utilizando uma solução 1M de bicarbonato de amônio, obtendo o precipitado precursor amorfo  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ . O precipitado foi lavado três vezes em álcool etílico, centrifugado e seco no micro-ondas, sendo calcinado a temperatura de  $750^\circ\text{C}$  durante 30min. A Tabela 5 apresenta os estágios de sinterização em três etapas empregadas por Prisco [1] em sua primeira abordagem, e sua segunda abordagem utiliza a amostra Z3<sub>250/350</sub>, a qual recebeu aumento de temperaturas e diminuição do tempo de exposição para evitar o crescimento de grãos.

A outra parte remanescente do pó calcinado ( $750^\circ\text{C}$ , 30 min) foi sinterizado através do sistema de *Spark Plasma Sintering* (SPS), denominado também de sinterização por plasma, usando o equipamento GT-Advanced Technologies Model 10-3, com taxa de aquecimento de  $100^\circ\text{Cmin}^{-1}$ , pressão 50MPa e temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  em vácuo nos tempos de 2 e 10 min, denominadas por  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - 2\text{min}$  e  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - 10\text{min}$  respectivamente. As densidades aparentes das duas amostras foram avaliadas através do método de Archimedes usando etanol, apresentando 96% de densidade relativa (DR) para ambas as amostras. As amostras SPS apresentaram coloração preta, diferentemente da coloração do pó, corpo verde ou das amostras sinterizadas em três etapas que era branca [1].

As microestruturas e as propriedades óticas das amostras  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - 2\text{min}$  e  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - 10\text{min}$  receberam recobrimento de carbono e foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV/FEG) JEOL JSM-6701F com voltagem de aceleração de 1kV utilizando detector de elétrons secundários. As amostras produzidas por sinterização em três etapas foram observadas através das regiões fraturadas sem nenhuma preparação

prévia, visto que, o contorno de grãos foi facilmente identificado permitindo a medição da distribuição do tamanho de grãos através do software Fiji. Entretanto as amostras produzidas por SPS, sinterizadas por 2 e 10min, demonstraram uma microestrutura muito fina, demandando polimento com pastas de diamante de 6,3 e 1  $\mu\text{m}$  e tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}$  totalizando em 1h.

A absorção de UV-Vis foi obtida através da espectroscopia de refletância difusa utilizando o equipamento Perkin-Elmer, UV/VIS Espectrometer, Lambda 650, usando  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como padrão de referência. O espectro obtido foi plotado através da função de Kubelka-Munk para estimar a energia da banda proibida.

A difração de raios – X foi realizado nas amostras de SPS, 2 e 10min, na forma de pó utilizando o equipamento Bruker D8 Advance equipado com a câmara de reação Anton Paar XRK900 com suporte de amostra Marcor® aquecido em ar na faixa de  $10$  a  $80^\circ 2\theta$  usando Radiação CuK, ao passo  $0,02^\circ$  a cada 2s. As amostras foram aquecidas *in situ* a uma taxa de  $12^\circ\text{C min}^{-1}$  e analisadas na faixa de temperatura de  $100$  a  $900^\circ\text{C}$ .

A dureza e o módulo de Young das amostras sinterizadas foram determinados utilizando o equipamento CSM Instruments MHTX S/N: 01-2802 aplicando um penetrador piramidal Vickers com velocidade de descarga de  $1000 \text{ mN min}^{-1}$  e a carga máxima variando entre  $100$  a  $7200\text{mN}$ , mantida durante 10s [1].

## 5.3

### Resultados e Discussões

#### 5.3.1

##### Estudo das propriedades óticas

As propriedades óticas da amostra de  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , uma consolidada por SPS e outra ( $\text{S1}_{250/350}$ ) que sofreu a primeira etapa de sinterização no processo de 3 etapas proposto por Prisco [1] foram analisadas conforme ilustrado na Figura 75 à Figura 77 , através da espectroscopia de refletância difusa.

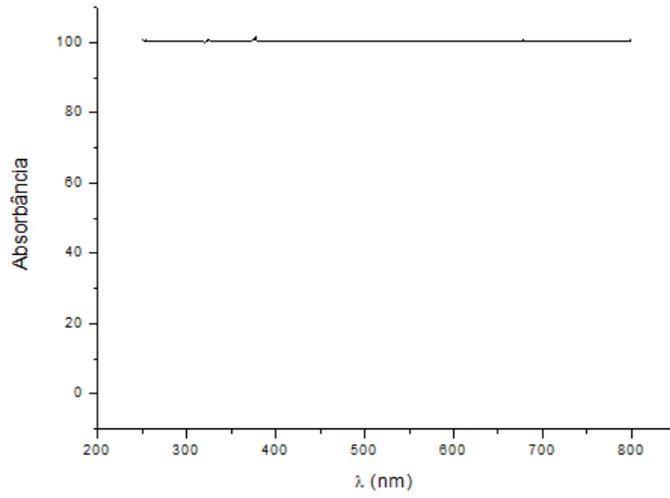


Figura 75: Absorbância da amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  SPS-2min.

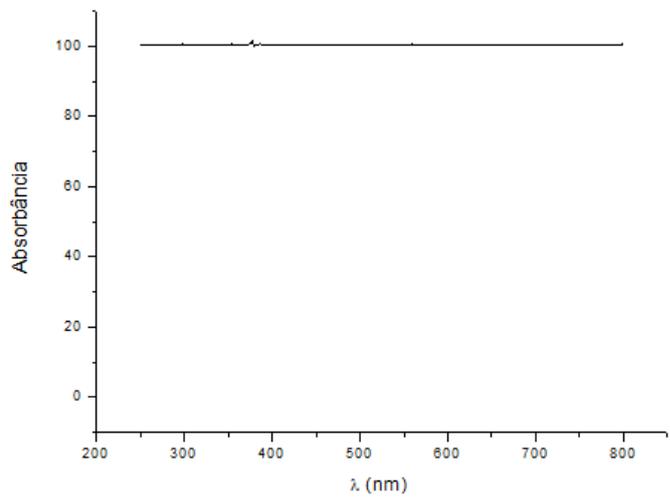


Figura 76: Absorbância da amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  SPS.10min.

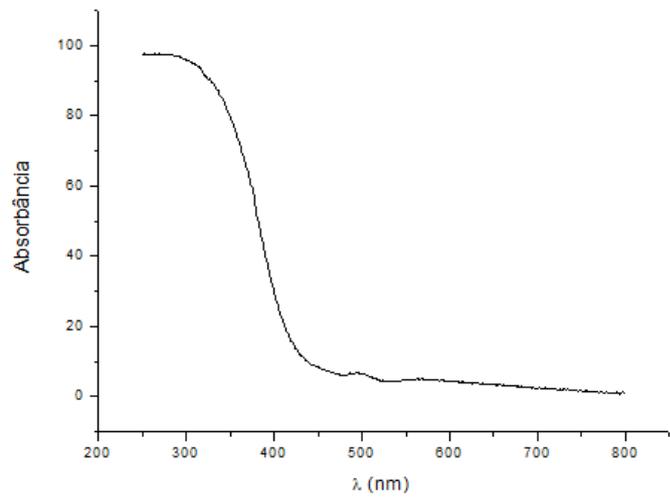


Figura 77: Absorbância da amostra  $\text{S1}_{250/350}$ .

Segundo mostrado acima, as amostras de SPS possuem absorvância uniforme e total no espectro visível, conforme esperado, já que sua coloração é preta fosca, assim, podemos dizer que a energia de banda proibida dessas amostras é abaixo da energia do espectro visível, já que a mesma absorve todos os comprimentos de onda visíveis. Esse comportamento decorre da introdução de defeitos pontuais, como vacâncias de oxigênio [74].

A amostra  $\text{S1}_{250/350}$  (de coloração branca) possui absorvância parcial no UV-Vis, visto que a mesma absorve todos os comprimentos de onda na faixa até 300nm e conforme o comprimento de onda aumenta a absorvância diminui e se torna nula.

Através do gráfico de Kubelka-Munk, Figura 78, podemos determinar a energia da banda proibida, traçando uma reta por extrapolação, apresentando  $E_{\text{GAP}} = 3,11 \text{ eV}$ .

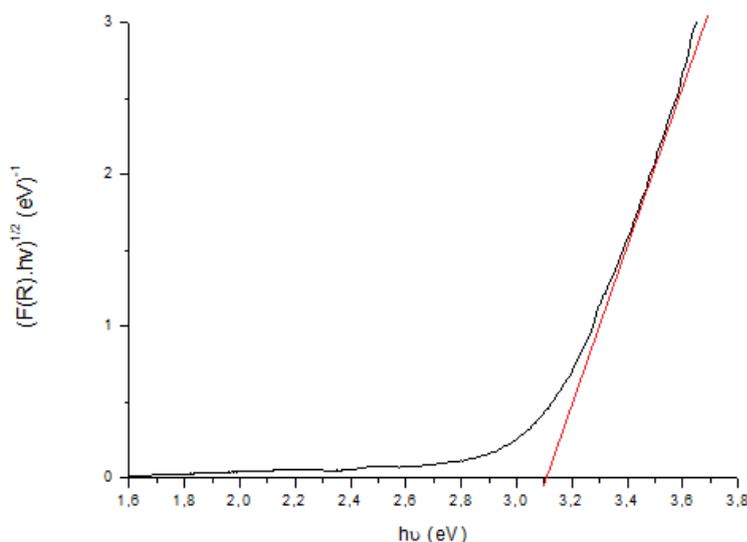


Figura 78: Gráfico Kubelka-Munk para amostra  $\text{S1}_{250/350}$ .

### 5.3.2

#### Estudo das propriedades mecânicas

A determinação da dureza e do módulo de Young foi realizada nas amostras  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - 2\text{min}$  e  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - 10\text{min}$  (SPS) e seus resultados comparados com as das amostras por sinterização convencional e por três etapas,  $\text{Z3}_{250/350}$ , com o objetivo de avaliar a resistência mecânica a partir da metodologia de consolidação

diferente, sabendo-se que tanto a amostra  $\text{Z}_{3250/350}$  quanto as amostras  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2 min e 10min possuem densidades relativas idênticas e iguais a 96%. Os resultados são apresentados na Tabela 6 para  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2 min, Tabela 7 para  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 10 min e conforme apresentado por Prisco, para a amostra  $\text{Z}_{3250/350}$  segue Tabela 8, enquanto para a amostra convencional, Tabela 9 [1].

Tabela 6: Dureza e módulo de Young da amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 2min obtida por SPS.

Indentação	Carga (mN)	Taxa de carregamento (mN/min)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Dureza (Vickers)
1	100	500	82	830
2	100	500	87	688
3	100	500	99	1072
4	100	500	96	940
5	100	500	112	1094
6	100	500	91	773
7	100	500	90	812
8	100	500	90	763
9	100	500	83	610
10	100	500	78	541
11	100	500	92	666
12	100	500	87	754
13	100	500	90	744
14	100	500	87	642
15	100	500	90	857
16	100	500	94	946
17	100	500	90	800
18	100	500	91	806
19	100	500	96	772
20	100	500	104	1082
21	100	500	87	725
22	100	500	78	602
<b>Média</b>			<b>91</b>	<b>796</b>
<b>Desvio Padrão</b>			<b>8</b>	<b>150</b>

Tabela 7: Dureza e módulo de Young da amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 10min obtida por SPS.

Indentação	Carga (mN)	Taxa de carregamento (mN/min)	Módulo de Elasticidade (Gpa)	Dureza (Vickers)
1	100	500	93	691
2	100	500	93	671
3	100	500	86	554
4	100	500	96	611
5	100	500	91	599
6	100	500	92	537
7	100	500	77	469
8	100	500	86	557
9	100	500	99	646
10	100	500	89	644
11	100	500	91	619
12	100	500	73	428
13	100	500	96	653
14	100	500	77	366
15	100	500	91	633
16	100	500	89	597
17	100	500	86	648
18	100	500	86	540
19	100	500	89	564
20	100	500	94	700
21	100	500	88	694
22	100	500	91	585
23	100	500	85	576
24	100	500	90	614
25	100	500	88	574
26	100	500	95	686
<b>Média</b>			<b>89</b>	<b>594</b>
<b>Desvio Padrão</b>			<b>6</b>	<b>80</b>

Tabela 8: Dureza e módulo de elasticidade da amostra  $\text{Zr}_{250/350}$  obtida em 3 etapas de sinterização [1].

Indentação	Carga (mN)	Taxa de carregamento (mN/min)	Módulo de Elasticidade (Gpa)	Dureza (Vickers)
1	100	500	57	473
2	100	500	60	487
3	100	500	63	464
4	100	500	62	454
5	100	500	70	600
6	100	500	73	585
7	100	500	65	609
8	100	500	54	470
9	100	500	52	362
<b>Média</b>			<b>62</b>	<b>500</b>
<b>Desvio Padrão</b>			<b>7</b>	<b>82</b>

Tabela 9: Dureza e módulo de elasticidade da amostra obtida por sinterização convencional [61].

Indentação	Carga (mN)	Taxa de carregamento (mN/min)	Módulo de Elasticidade (Gpa)	Dureza (Vickers)
1	100	500	51	354
2	100	500	52	473
3	100	500	55	351
4	100	500	50	281
5	100	500	50	387
6	100	500	52	369
<b>Média</b>			<b>52</b>	<b>369</b>
<b>Desvio Padrão</b>			<b>2</b>	<b>62</b>

Comparando os resultados obtidos, pode-se concluir que com o método de SPS as pastilhas apresentaram maior resistência mecânica quando comparada com as amostras de sinterização convencional [61] e em três etapas [1], conforme ilustrado nas Figura 79 e Figura 80.

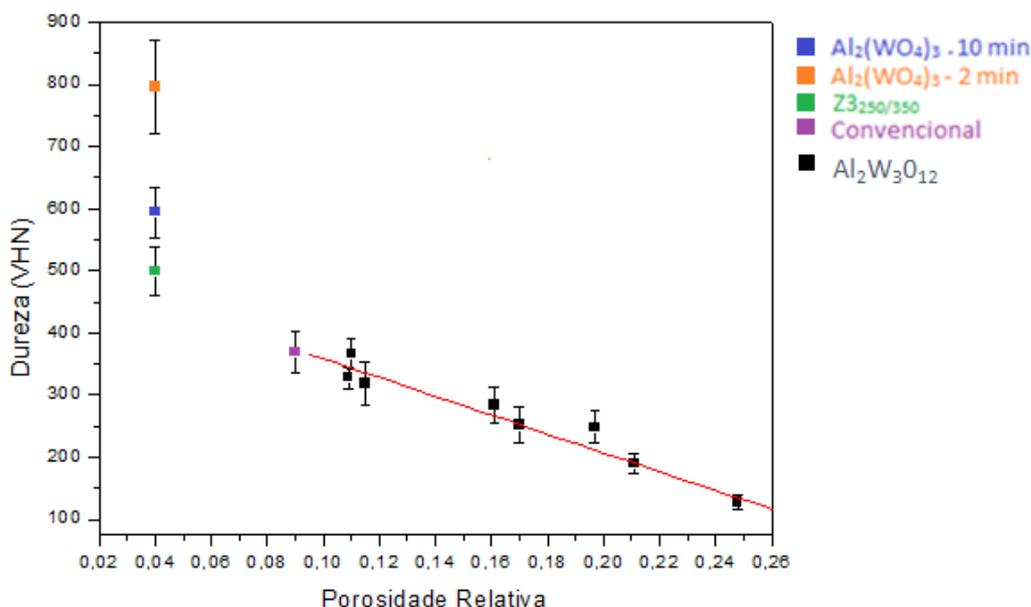


Figura 79:  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ : Relação linear entre a porosidade relativa e a dureza Vickers [2]. Convencional: 91%DR [61]. Z3250/350: Amostra sinterização em 3 etapas com 96%DR [1]. Amostras por SPS:  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 10min e  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2min.

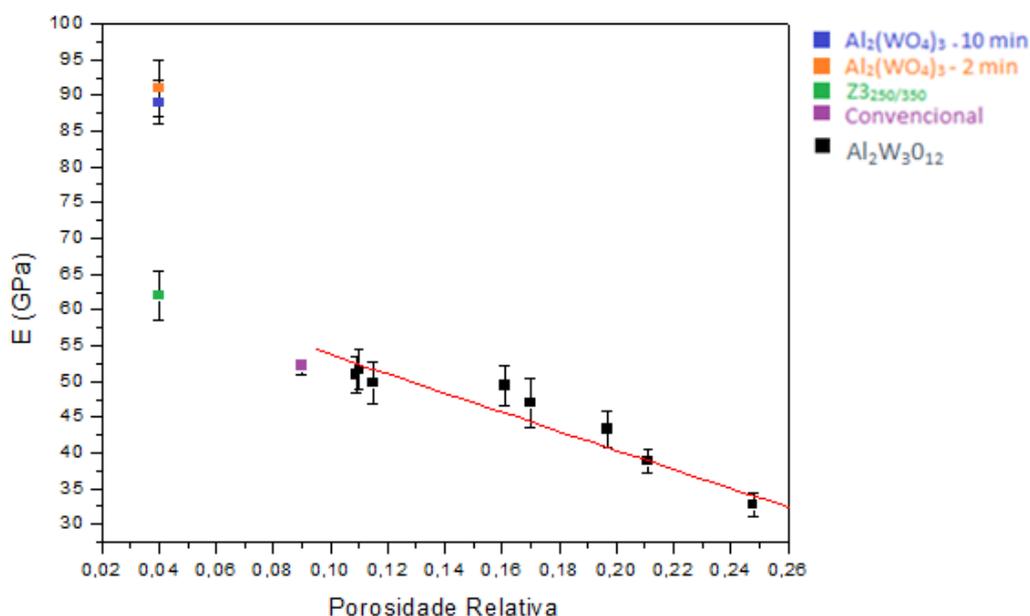


Figura 80:  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ : Relação linear entre a porosidade relativa e módulo de Young [2]. Convencional: 91%DR [61]. Z3250/350: Amostra sinterização em 3 etapas com 96%DR [1]. Amostras por SPS:  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 10min e  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2min.

Um fator relevante é que tanto as amostras obtidas por SPS quanto a amostra Z3250/350 apresentam a mesma densidade relativa de 96%, porém suas durezas e módulos de Young são significativamente diferentes, sugerindo que as microestruturas sejam diferentes. Desta forma, as microestruturas destas amostras serão abordadas e estudadas na seção 5.3.3.

### 5.3.3

#### Estudo da microestrutura

Prisco estudou a distribuição dos tamanhos de grãos e seus respectivos tamanhos médios em função do tipo da sinterização aplicada, os quais são apresentados na Figura 81 e Figura 82 [1]. A amostra  $\text{S3}_{250/350}$  recebeu tratamento térmico por 80h com intervalos de temperatura menores que a amostra  $\text{Z3}_{250/350}$ , embora, para compensar o aumento de temperatura, a duração do tratamento térmico da  $\text{Z3}_{250/350}$  totalizou em 13h.

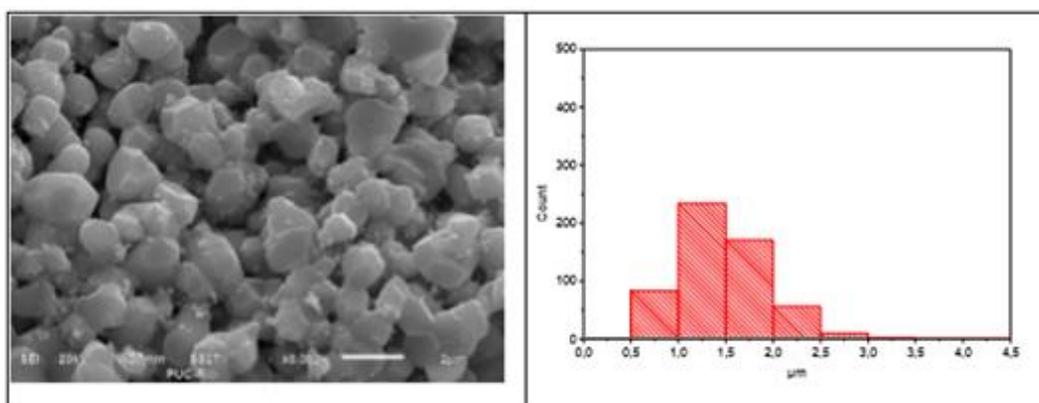


Figura 81: Microestrutura da região fraturada da amostra  $\text{S3}_{250/350}$  com 92% de DR [1].

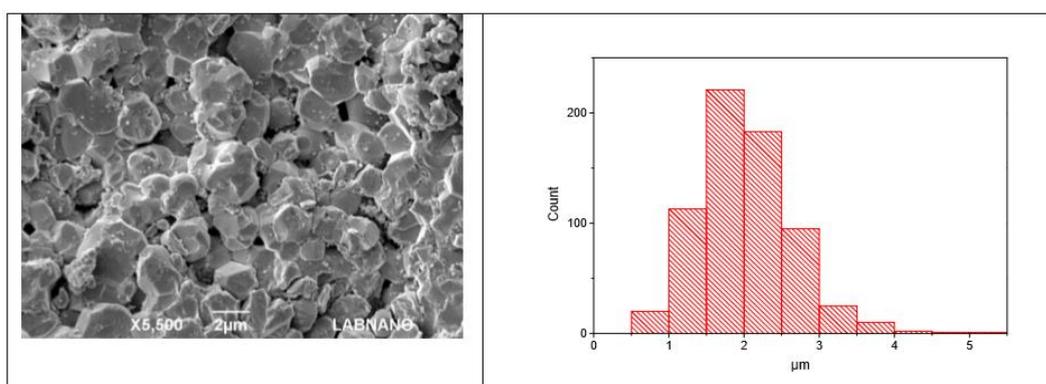


Figura 82: Microestrutura da amostra  $\text{Z3}_{250/350}$  (96 % DR) e sua respectiva distribuição de tamanhos de grãos [1].

O tamanho médio de grãos aumentou de 1,27 μm para 2 μm após mudar da sinterização de  $\text{S3}_{250/350}$  para a  $\text{Z3}_{250/350}$  (justificado pelo aumento de temperatura) enquanto, ao mesmo tempo, a densidade relativa aumentou de 92% para 96%.

A microestrutura da  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 2min é apresentada na Figura 83.

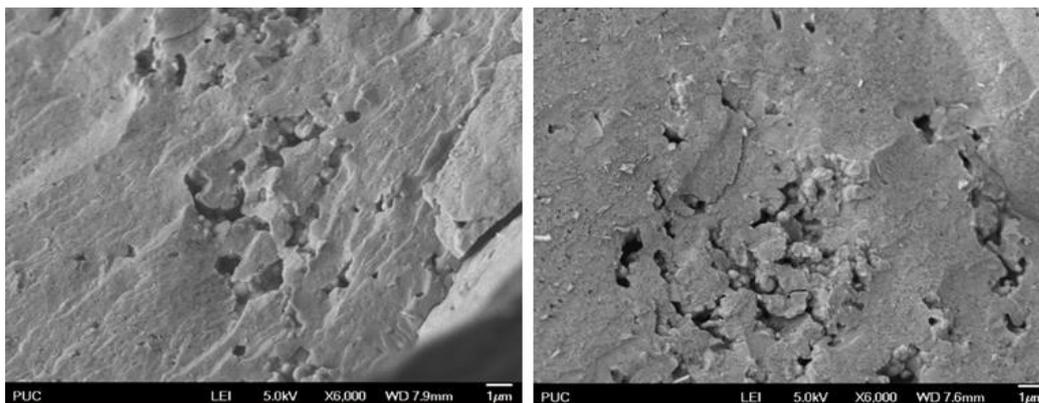


Figura 83: Amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2min região fraturada.

A amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2min apresentou aspecto mais consolidado sem revelar as características microestruturais.

A preparação metalográfica de cerâmicas não é trivial [75], principalmente no caso de um ataque químico, sendo complexa a escolha do reagente ácido quando se trata de uma fase nova. Portanto, optou-se pelo ataque térmico para revelação dos grãos [29]. Para evitar que o ataque térmico modificasse o tamanho dos grãos, de acordo com a literatura [76], a temperatura ideal seria de  $100^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura de sinterização, durante 1h ou menos. Portanto, as amostras de SPS (patamar de 2 e 10 min) foram inseridas no forno a  $900^\circ\text{C}$  durante 15min e retiradas logo em seguida. A Figura 84 apresenta o resultado do ataque térmico revelando melhor a microestrutura da  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2min.

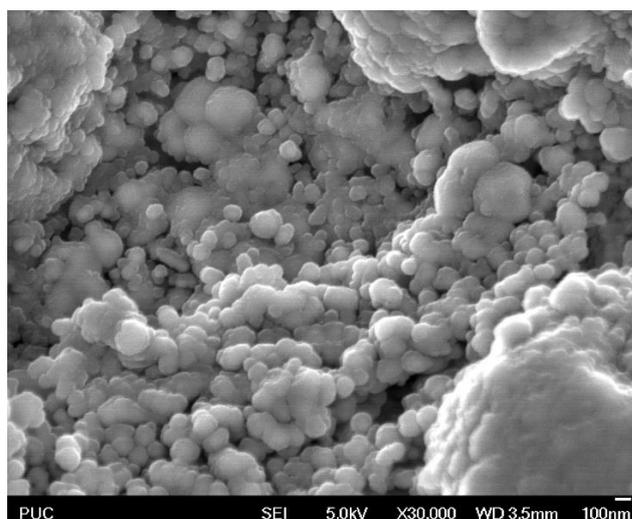


Figura 84: Amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2min após tratamento térmico de  $900^\circ\text{C}$  durante 15min.

A Figura 84 apresenta grãos entre 70 a 100nm. A Figura 85 apresenta falta de definição dos grãos para a amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 10min.

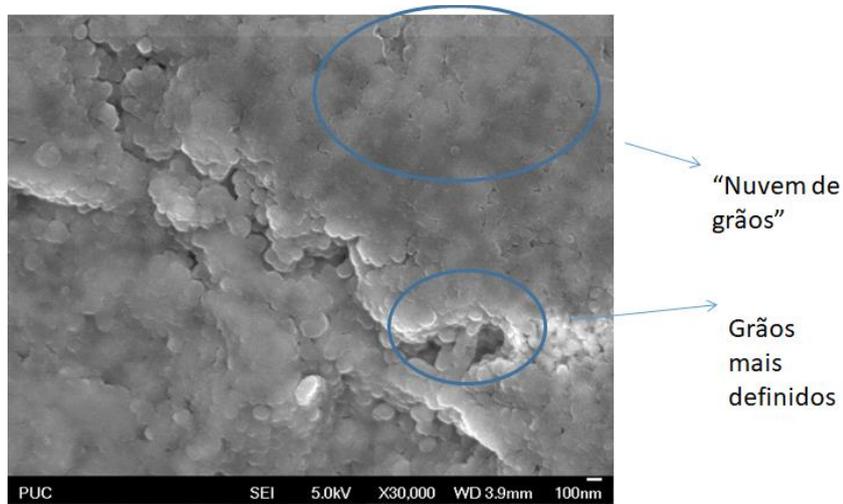


Figura 85: Amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 10min após tratamento térmico de  $900^\circ\text{C}$  durante 15min.

As amostras posteriormente foram levadas para um tratamento térmico adicional a  $900^\circ\text{C}$  por mais 30min, e em seguida polidas com pasta de diamante com  $3\mu\text{m}$  e  $6\mu\text{m}$  [77].

A amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 2min após polimento e segundo tratamento térmico é apresentada nas Figura 86 e Figura 87.

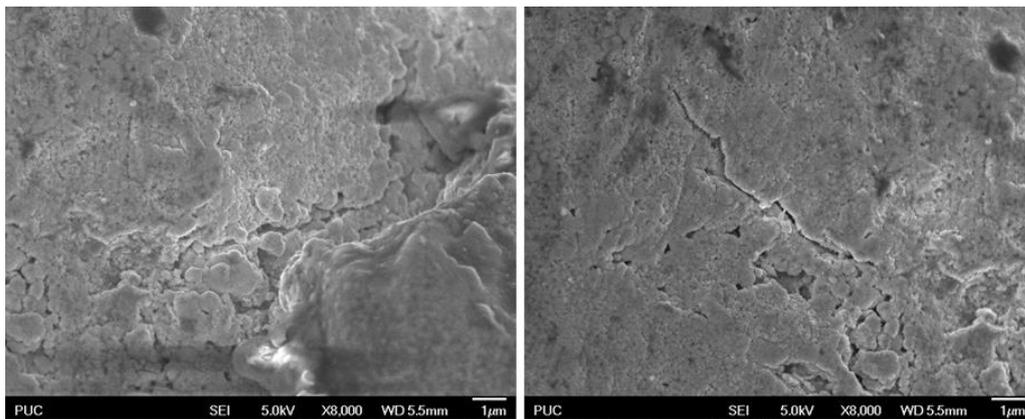


Figura 86: Amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2min após polimento com pasta de diamante ( $6\text{-}3\mu\text{m}$ ) além do segundo tratamento térmico de  $900^\circ\text{C}$  durante 30min.

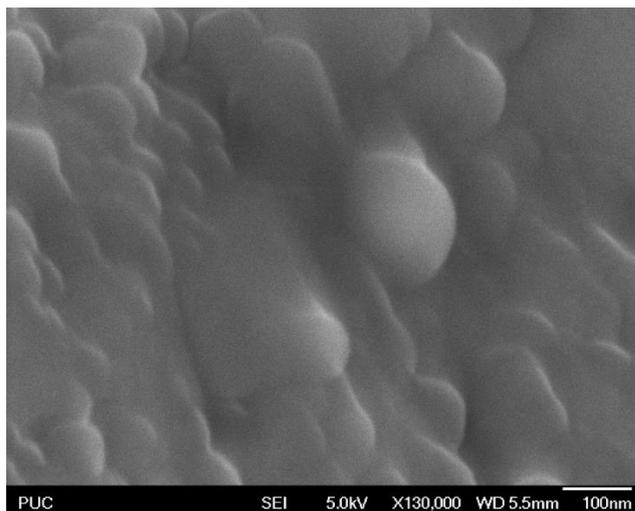


Figura 87: Amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2min após polimento com pasta de diamante ( $6\text{-}3\mu\text{m}$ ) além do segundo tratamento térmico de  $900^\circ\text{C}$  durante 30min.

Nota-se, Figura **86**, que o segundo tratamento térmico foi parcialmente eficaz, e que é possível observar contornos de alguns grãos revelando tamanhos  $\leq 100$  nm. A amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 10min diferentemente da  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 2min, ainda assim não revelou a microestrutura, conforme Figura **88** e Figura **89**.

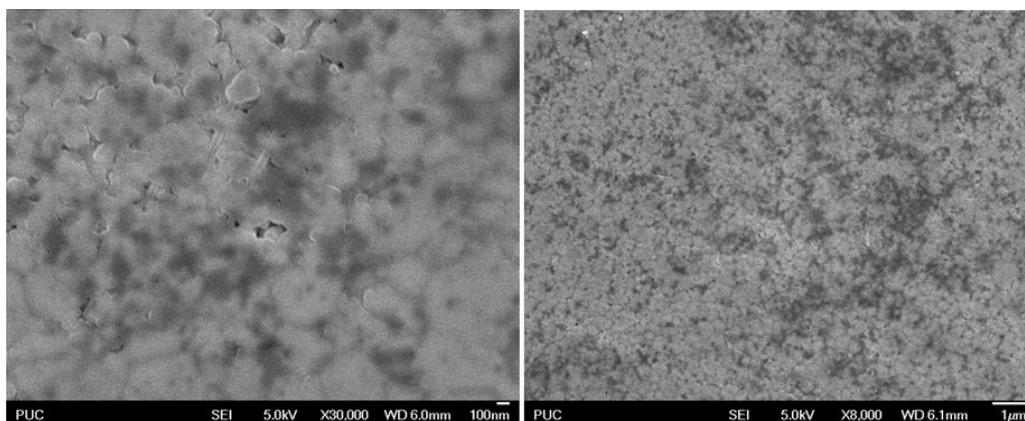


Figura 88: Amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 10min após polimento com pasta de diamante ( $6\text{-}3\mu\text{m}$ ) além do segundo tratamento térmico de  $900^\circ\text{C}$  totalizando 45min de exposição.

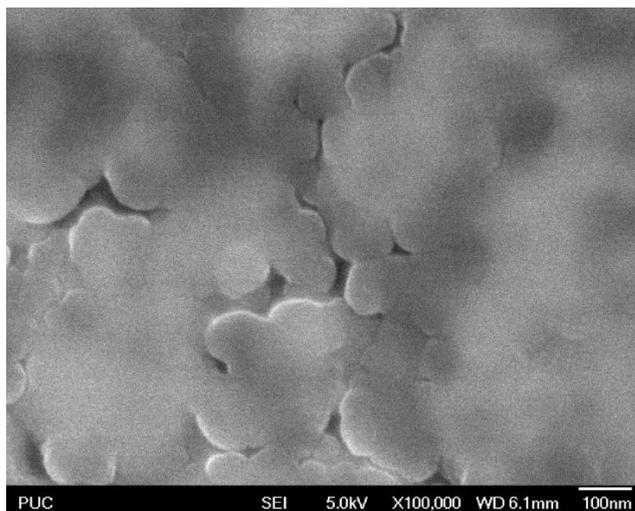


Figura 89: Amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 10min após polimento com pasta de diamante (6-3 $\mu\text{m}$ ) além do segundo tratamento térmico de 900 $^{\circ}\text{C}$  totalizando 45min de exposição.

Para revelar melhor a microestrutura da  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 10min, um terceiro tratamento térmico (900 $^{\circ}\text{C}$  durante 15min; totalizando 1h de ataque) foi realizado, além do polimento com pasta de diamante a 1  $\mu\text{m}$  [63], conforme Figura 90.

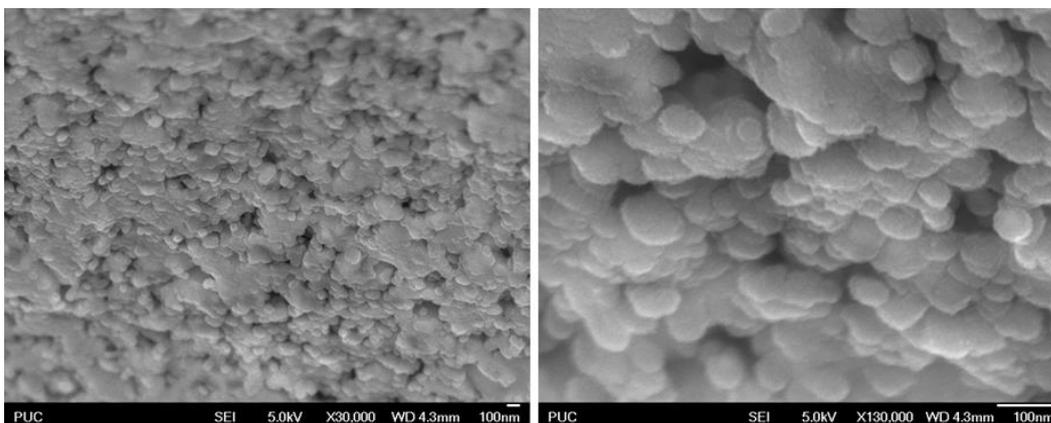


Figura 90: Amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 10min após polimento com pasta de diamante (6-3-1 $\mu\text{m}$ ) além do terceiro tratamento térmico de 900 $^{\circ}\text{C}$  totalizando 1h de exposição.

Em função da intensa consolidação e da microestrutura fina, ambas as amostras por SPS apresentaram semelhança na identificação dos grãos em nível qualitativo, impedindo que a distribuição de tamanho de grãos fosse verificada quantitativamente. A microestrutura das amostras  $\text{S3}_{250/350}$  e  $\text{Z3}_{250/350}$  (ordem de 1-3  $\mu\text{m}$ ) é diferente das SPS, 2 e 10min, sendo nítida a obtenção de grãos nanométricos, inferiores a 100nm não apresentando de forma evidente crescimento de grãos.

O efeito do tamanho médio de grão nas propriedades de resistência mecânica, como dureza e módulo de ruptura, é estabelecido para materiais convencionais através da relação de Hall-Petch (seção 2.7 - Equação 15). Conforme analisado, as amostras por SPS apresentaram expressivo aumento de dureza e de módulo de Young justificado pela microestrutura nanométrica.

Cheng et al. [74], estudaram o aumento em uma ordem de grandeza do coeficiente de expansão térmica negativa introduzindo vacâncias de oxigênio no material  $\text{In}_{0,6}(\text{HfMg})_{0,7}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . A justificativa utilizada para o aumento do CTE é que a introdução de vacâncias promoveria flexibilidade dos poliedros na estrutura, atribuindo essa propriedade à quebra de algumas ligações. Os autores [74] associaram as mudanças das propriedades térmicas e óticas com a introdução de vacâncias de oxigênio.

A alteração de cor do material estudada por Cheng et al. [74] é explicada através da excitação eletrônica que pode dar origem ao centro de cores. A cor do material é o complemento do que é absorvido e as vacâncias de oxigênio, por exemplo, ou os interstícios podem estar criando níveis de energia adicional entre a banda de valência e a banda de condução, mudando a coloração no material [78]. Prisco, [61] determinou o CET intrínseco do  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  (91% DR) na faixa de 25 - 800°C ( $1,75 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), próximo a  $2,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  reportado a partir de resultados dilatométricos de um monocristal. Desta forma, com o intuito de explorar o argumento utilizado por Cheng et al. [74], foram calculados os CTE's das amostras por SPS (96% DR) mostrados na Tabela 10 e Tabela 11.

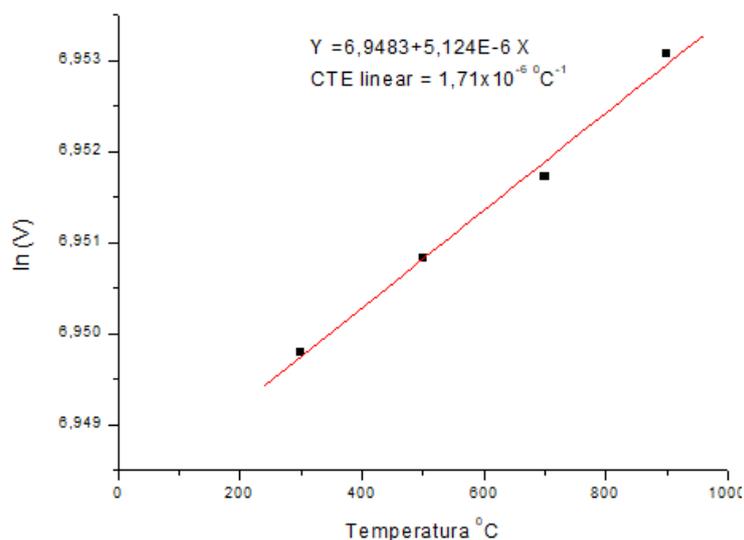
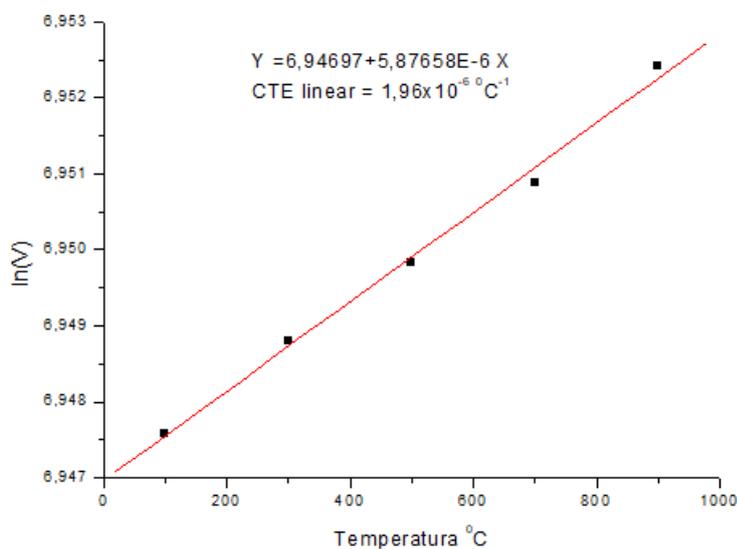
Tabela 10: Parâmetros de rede em função da temperatura para  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 2min.

Temperatura (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	v (Å <sup>3</sup> )	Tamanho cristalito (nm)
100	12,6163 (4)	9,0499 (3)	9,1262 (2)	1042,01 (6)	102
300	12,6272 (5)	9,0505 (3)	9,1259 (3)	1042,94 (7)	81
500	12,6379 (5)	9,0523 (4)	9,1257 (3)	1044,01 (7)	80
700	12,6463 (5)	9,0539 (3)	9,1262 (3)	1044,94 (7)	76
900	12,6574 (5)	9,0568 (3)	9,1276 (3)	1046,36 (6)	74

Tabela 11: Parâmetros de rede em função da temperatura para  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 10min.

Temp (0C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	v (Å <sup>3</sup> )	Tamanho cristalito (nm)
100	12,6100 (3)	9,0467 (2)	9,1219 (2)	1040,63 (4)	122
300	12,6227 (2)	9,0481 (1)	9,1226 (1)	1041,91 (3)	145
500	12,6335 (2)	9,0495 (1)	9,1227 (1)	1042,98 (2)	153
700	12,6425 (2)	9,0515 (1)	9,1237 (1)	1044,07 (2)	160
900	12,6545 (2)	9,0551 (1)	9,1254 (1)	1045,68 (2)	172

A Figura 91 mostra o CTE linear =  $1,71 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  da amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 2min e a Figura 92 mostra CTE linear =  $1,96 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  da amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 10min.

Figura 91: Logaritmo natural do volume em função da temperatura, obtido a partir dos resultados de difração de raios-X para  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2min.Figura 92: Logaritmo natural do volume em função da temperatura, obtido a partir dos resultados de difração de raios-X para  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 10min

Os resultados de CTE's para as amostras SPS (96% DR) são facilmente equiparados aos resultados encontrados por Prisco [61]. Portanto, o argumento utilizado por Cheng et al. [74], de que o CTE muda com a introdução de vacâncias não é aplicável para  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ .

## 5.4

### Conclusões

A espectroscopia de refletância difusa revelou a banda proibida para o material  $\text{S1}_{250/350}$ ,  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , na ordem de  $E_{\text{GAP}} = 3,11$  eV, enquanto mostrou que as amostras de SPS possuem absorvância total e uniforme na faixa de 250 nm a 800 nm (faixa da luz visível). Podemos concluir, portanto, que a energia de banda proibida dessas amostras é abaixo da energia do espectro visível ( $E_{\text{GAP}} < 1,7\text{eV}$ ), já que a mesma absorve todos os comprimentos de onda visível.

A amostra  $\text{S1}_{250/350}$  (de coloração branca) possui absorvância parcial no UV-Vis, visto que a mesma absorve todos os comprimentos de onda na faixa até 300nm e conforme o comprimento de onda aumenta a absorvância diminui e se torna nula, apresentando uma característica típica de semicondutor.

O ensaio das propriedades mecânicas constatou a eficiência do método de sinterização por SPS sobre as propriedades mecânicas, apresentando características de alta resistência mecânica. O módulo de Young aumentou 80% enquanto a dureza em 116% para  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2min e 61% para  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 10min quando comparado com a amostra de sinterização convencional [2] [62]. As amostras de SPS quando comparadas com a amostra sinterizada em três etapas [1], apresentaram módulo de elasticidade 47% maior e aumento de dureza em 59% para  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2min enquanto 19% para  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 10min, embora, todas as amostras apresentem mesma densidade relativa de 96%. As discrepâncias dos valores de dureza obtidos entre as próprias amostras de SPS são relativamente baixas quando relacionadas com seu desvio padrão.

Apesar da densidade relativa semelhante, é notória a diferença microestrutural entre  $\text{Z3}_{250/350}$  em relação às amostras  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 2min e  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  - 10min, cuja granulometria por SPS possui distribuição na escala nanométrica, enquanto a microestrutura avaliada por Prisco [1] é de escala micrométrica.

A sinterização por SPS mostrou resultados promissores nas propriedades mecânicas, apresentando uma microestrutura densa de grãos finos, proporcionando maior resistência mecânica.

O coeficiente de expansão térmico linear do  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  consolidado por SPS foi praticamente idêntico ao determinado por Prisco, L.P. [61] na faixa de 25 - 800<sup>0</sup>C ( $1,75 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), não confirmando o modelo proposto por Cheng et al. [74].

## 6

### Conclusões e trabalhos futuros

Os fatores que influenciam o estado de aglomeração de precipitados, sintetizado através do método da co-precipitação reversa modificada de  $Y_2W_3O_{12}$  foram estudados.

O método da co-precipitação reversa modificada quando submetido a pH constante e cristalização (tratamento hidrotérmico ou calcinação) apresentou tamanho de aglomerados na ordem de 0.3-0.5  $\mu\text{m}$  e menor grau de aglomeração previamente reportado na literatura. A formação de precursores de oxihidroxinitrato (síntese 4) podem reduzir o grau de aglomeração em comparação com os oxihidróxido hidratado (síntese 1 e 2).

O envelhecimento da dispersão precursora revelou diminuição do tamanho médio de aglomerados em 50% quando comparado à distribuição primária de aglomerados precursores. A dispersão envelhecida utilizando surfactante CTAB após cristalização apresentou quase que a mesma distribuição de aglomerados da dispersão precursora, ou seja, praticamente não houve mudança do estado de aglomeração (0.5  $\mu\text{m}$ ).

O pó de  $Al_2W_3O_{12}$  foi sinterizado pelo método de “spark plasma sintering” (SPS) e comparado com  $Al_2W_3O_{12}$  sinterizado pelo método de três etapas [1]. A espectroscopia de refletância difusa revelou que as amostras obtidas por SPS (coloração preta) possuem energia de banda proibida abaixo da energia do espectro visível ( $E_{\text{GAP}} < 1,7\text{eV}$ ). A amostra convencional, (coloração branca) possui absorvância parcial no UV-Vis apresentado energia de banda proibida  $\sim 3,11\text{eV}$ .

As amostras de SPS apresentaram ganho expressivo no módulo de Young (80%) e dureza (61-116%) quando comparado com amostra de sinterização convencional [2] [1] enquanto que a comparação com a amostra sinterizada em três etapas [1], apresentou módulo de Young 47% maior e aumento de dureza entre 19-59%, embora, todas apresentem mesma densidade relativa de 96%. A justificativa desse resultado é função da microestrutura de grãos nanométricos das amostras de SPS proporcionando maior resistência mecânica.

O CTE das amostras SPS foi medido, sendo similar ao valor encontrado para a amostra em três etapas [2], constatando que o CTE não foi afetado pela introdução dos defeitos na  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  após SPS em vácuo.

Baseado em resultados e conclusão decorrentes dessa dissertação, seguem abaixo sugestões para trabalhos futuros:

#### Síntese de $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

- Explorar com maior ênfase os resultados de cristalização por tratamento hidrotérmico dos precursores obtidos por co-precipitação. Esta análise pode ser atrelada a utilização conjunta de surfactante ou não, tendo em vista os resultados obtidos com poucas etapas de processo.
- Avaliar o impacto da utilização de surfactante durante o gotejamento da síntese e avaliar a cristalização pelos dois métodos abordados.
- Estudar o envelhecimento.

#### Sinterização $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

- Explorar os parâmetros envolvidos durante Spark Plasma Sintering, como corrente e voltagem, à fim de otimizar o processo de densificação por meio das propriedades térmicas associadas ao processo.

## Bibliografia

- [1] ADDIN Mendeley Bibliography CSL\_BIBLIOGRAPHY PRISCO, L.P. **Cerâmicas maciças da família  $A_2M_3O_{12}$  com o coeficiente de expansão térmica próximo a zero e suas propriedades mecânicas.** [s.l: s.n.], Rio de Janeiro, Puc-Rio, 2017.
- [2] JARDIM, P.M.; GARCIA, E.S.; MARINKOVIC, B.A. Young's modulus, hardness and thermal expansion of sintered  $Al_2W_3O_{12}$  with different porosity fractions. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 5211-5217, 2016.
- [3] PONTÓN, P.I. et al. Co-precipitation synthesis of  $Y_2W_3O_{12}$  submicronic powder. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 4222-4228, 2017.
- [4] ROMAO, C.P. et al. Negative Thermal Expansion (Thermomiotic) Materials. In: **Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications.** [s.l.] Elsevier Ltd., 2013. v. 4p. 127-151.
- [5] BARSOUM, M. **Fundamentals of Ceramic**, UK: IOP Publishing Ltd, 2003.
- [6] EVANS, J.S.O.; MARY, T.A.; SLEIGHT, A.W. Negative thermal expansion materials. **Physica B: Condensed Matter**, v. 241-243, p. 311-316, 1998.
- [7] MILLER, W. et al. Negative thermal expansion: A review. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 20, p. 5441-5451, 2009.
- [8] MATHEW, A. **Lattice Vibrations – Phonons in Solid State** University of Rochester, 2006.
- [9] WU, M.Y.; JIA, Y.; SUN, Q. Effects of  $A^{3+}$  cations on hydration in  $A_2M_3O_{12}$  family materials: A first-principles study. **Computational Materials Science**, v. 111, p. 28-33, 2016.

- [10] MARINKOVIC, B.A. et al. Correlation between  $AO_6$  polyhedral distortion and negative thermal expansion in orthorhombic  $Y_2Mo_3O_{12}$  and related materials. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2886-2894, 2009.
- [11] GOLDSTEIN, R.V.; GORODTSOV, V.A.; LISOVENKO, D.S. Auxetic mechanics of crystalline materials. **Mechanics of Solids**, v. 45, n. 4, p. 529-545, 2010.
- [12] PRAWOTO, Y. Seeing auxetic materials from the mechanics point of view: A structural review on the negative Poisson's ratio. **Computational Materials Science**, v. 58, p. 140-153, 2012.
- [13] SUMITHRA, S.; UMARJI, A.M. Hygroscopicity and bulk thermal expansion in  $Y_2W_3O_{12}$ . **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 1, p. 167-176, 2005.
- [14] KACZMAREK, A.M.; VAN DEUN, R. Rare earth tungstate and molybdate compounds – from 0D to 3D architectures. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 23, p. 8835-8848, 2013.
- [15] RU, Y. et al. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powder by homogeneous precipitation combined with supercritical carbon dioxide or ethanol fluid drying. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 15, p. 2903-2914, 2008.
- [16] LI, J. et al. A homogeneous co-precipitation method to synthesize highly sinterability YAG powders for transparent ceramics. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 3283-3287, 2015.
- [17] ERDEMIR, D.; LEE, A.Y.; MYERSON, A.S. Nucleation of crystals from solution: Classical and two-step models. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 5, p. 621-629, 2009.
- [18] WALTON, A.G. Nucleation of Crystals from Solution. n. April, p. 601-607, 1965.
- [19] REED-HILL, R. **Physical metallurgy principles**. [s.l: s.n.], 1973.
- [20] WEN, L. et al. Synthesis of yttria nanopowders for transparent yttria ceramics. **Optical Materials**, v. 29, n. 2-3, p. 239-245, 2006.

- [21] HASSANZADEH-TABRIZI, S.A.; TAHERI-NASSAJ, E. Synthesis of high surface area  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  composite nanopowder via inverse coprecipitation method. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1251-1257, 2011.
- [22] XU, L. et al. EDTA-mediated hydrothermal synthesis of  $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$  microrugbies with tunable size and enhanced luminescence properties. **CrystEngComm**, v. 13, n. 15, p. 4921-4929, 2011.
- [23] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. [s.l: s.n.], Porto Alegre: Bookman, 2001.
- [24] SHAW, D. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1975.
- [25] HACHA, R.R. **Eletroflotação de partículas finas de hematita em célula modificada de Partridge Smith usando Rhodococcus opacus como biorreagente**. [s.l: s.n.], Rio de Janeiro, PUC-Rio, 2016.
- [26] GOUVÊA, D.; MURAD, B.B.S. Influência das características ácido-básicas da superfície dos óxidos na estabilidade de suspensões cerâmicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SnO}_2$  com dispersantes comerciais. **Cerâmica**, v. 47, n. 301, p. 51-56, 2001.
- [27] SUÁREZ, M. et al. "Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials," in **Sintering Applications**, Principado de Asturias, Spain, InTech, 2013.
- [28] TROMBINI, V. et al. "Spark plasma sintering" (SPS) de nanocompósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ," **Cerâmica**, vol. 53, pp. 62-67, 2007
- [29] CHAIM, R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. **Materials Science and Engineering A**, v. 443, n. 1-2, p. 25-32, 2007.
- [30] CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução**, LTC, 2002.

- [31] WU, Z.; SUN, L.; WANG, J. Synthesis and characterization of porous  $Y_2SiO_5$  with low linear shrinkage, high porosity and high strength. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14894-14902, 2016.
- [32] CARTER, C.; NORTON, M. **Ceramic Materials**, New York: NY: Springer New York, 2013.
- [33] WOIRGARD, J. et al. Study of the mechanical properties of ceramic materials by the nanoindentation technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 15, p. 2297-2305, 1998.
- [34] SCHUH, C.A. Nanoindentation studies of materials. **Materials Today**, v. 9, n. 5, p. 32-40, 2006.
- [35] HAINSWORTH, S.V.; PAGE, T.F. Evaluation of the Mechanical Properties of Ceramics and Thin Hard Ceramic Coatings Using Nanoindentation. **Nondestructive Testing and Evaluation**, v. 17, n. 4-5, p. 275-298, 2001.
- [36] ZOU, B.; GUAN, K.S.; WU, S.B. Determination of Area Reduction Rate by Spherical Indentation Test. **Procedia Engineering**, v. 130, p. 1612-1621, 2015.
- [37] EBISU, T.; HORIBE, S. Analysis of the indentation size effect in brittle materials from nanoindentation load-displacement curve. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 12, p. 2419-2426, 2010.
- [38] MITTAL, R.; GUPTA, M.K.; CHAPLOT, S.L. Phonons and anomalous thermal expansion behaviour in crystalline solids. **Progress in Materials Science**, v. 92, p. 360-445, 2018.
- [39] SHENG, J. et al. Thermal expansion behavior of copper matrix composite containing negative thermal expansion  $PbTiO_3$  particles. **Materials and Design**, v. 132, p. 442-447, 2017.
- [40] FEDOROVA, A.; MICHELSEN, L.; SCHEFFLER, M. Polymer-derived ceramic tapes with small and negative thermal expansion coefficients. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 2, p. 719-725, 2018.

- [41] WANG, L. et al. Metal fluorides, a new family of negative thermal expansion materials. **Journal of Materiomics**, v. 1, n. 2, p. 106-112, 2015.
- [42] JIAO, Y.C. et al. First-principles study of the negative thermal expansion of  $\text{PbTiO}_3$ . **Computational Materials Science**, v. 124, p. 92-97, 2016.
- [43] TAKENAKA, K. Negative thermal expansion materials: Technological key for control of thermal expansion. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 13, n. 1, p. 1-11, 2012.
- [44] CHEN, J. et al. Negative thermal expansion in functional materials: controllable thermal expansion by chemical modifications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 11, p. 3522-3567, 2015.
- [45] HASNIDAWANI, J.N. et al. Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 211-216, 2016.
- [46] SHEN, N. et al. Solid-state-reaction synthesis of  $\text{VO}_2$  nanoparticles with low phase transition temperature, enhanced chemical stability and excellent thermochromic properties. **RSC Adv.**, v. 5, n. 130, p. 108015-108022, 2015.
- [47] SHAH, K.A.; TALI, B.A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, p. 67-82, 2016.
- [48] YANASE, I.; MIYAGI, M.; KOBAYASHI, H. Fabrication of zero-thermal-expansion  $\text{ZrSiO}_4/\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  sintered body. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 15, p. 3129-3134, 2009.
- [49] ZHANG, Z. et al. Preparation and negative thermal expansion properties of  $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  thin films grown by pulsed laser deposition. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 18902-18906, 2016.
- [50] DAS, S.; DAS, S.; DAS, K. Synthesis and thermal behavior of  $\text{Cu}/\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  composite. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6465-6472, 2014.

- [51] PONTÓN, P.I. et al. Co-precipitation synthesis of  $Y_2W_3O_{12}$  submicronic powder. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 4222-4228, 2017.
- [52] MANCIC, L. et al. Thermal and mechanical properties of polyamide 11 based composites reinforced with surface modified titanate nanotubes. **Materials and Design**, v. 83, p. 459-467, 2015.
- [53] AVERILL, B. et al. Appendix B: Solubility-Product Constants ( $K_{sp}$ ) for Compounds at 25°C, in **Principles of General Chemistry**, 2012.
- [54] FARAHANI, B. V. et al. Influence of precipitation conditions on precursor particle size distribution and activity of Cu/ZnO methanol synthesis catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 482, p. 237–244, 2014.
- [55] ZHANG, X. et al. Effects of aging on the characteristics of Nd:YAG nano-powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 502, n. 1, p. 206–210, 2010.
- [56] CHEN, C. et al. Aging Effects on the Characteristics and Sintering Behavior of Coprecipitated  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  Powders. **Ceramics International**, v. 20, p. 379-384, 1994.
- [57] SOMIYA, S. et al. **Silicon Carbide Ceramics: Gas phase reactions, fibers and whisker, joining**, 1991.
- [58] CASTRO, R. H. R. DE; GOUVÊA, D. Stability of  $SnO_2$  dispersions containing L-Arginine or chitosan. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 214–219, 2000.
- [59] AMARAL, L. F. et al. Quelantes como aditivos anti-hidratação da magnésia. **Cerâmica**, v. 55, n. 336, p. 400-407, 2009.
- [60] DASGUPTA, N. et al. Synthesis and characterization of  $Al_{2-x}Sc_x(WO_4)_3$  ceramics for low-expansion infrared-transmitting windows. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 17, p. 6286-6296, 2012.

- [61] PRISCO, L. P. et al. Assessment of the Thermal Shock Resistance Figures of Merit of  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ , a Low Thermal Expansion Ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 5, p. 1742-1748, 2016.
- [62] ISOBE, T. et al. Preparation and properties of  $\text{Zr}_2\text{MoP}_2\text{O}_{12}$  ceramics with negative thermal expansion. **Materials and Design**, v. 112, p. 11-16, 2016.
- [63] ISOBE, T. et al. Preparation and properties of negative thermal expansion  $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$  ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 11, p. 2045-2049, 2009.
- [64] SHANG, R. et al. Effect of MgO and PVA on the synthesis and properties of negative thermal expansion ceramics of  $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ . **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 10, n. 5, p. 849-856, 2013.
- [65] LIU, X. et al. Control of Reaction Pathways for Rapid Synthesis of Negative Thermal Expansion Ceramic  $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$  with Uniform Microstructure. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 12, p. E28-E33, 2015.
- [66] YANASE, I.; CHIDA, H.; KOBAYASHI, H. Fabrication and negative thermal expansion properties of P-substituted  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  sintered bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 221-226, 2018.
- [67] NYONGESA, F.W. et al. An Investigation of Thermal Shock in Porous Clay Ceramics. **ISRN Mechanical Engineering**, v. 2011, p. 1-9, 2011.
- [68] SAVCHENKO, N. et al. The influence of porosity on the elasticity and strength of alumina and zirconia ceramics. **AIP Conference Proceedings**, v. 1623, p. 547-550, 2014.
- [69] LIN, F.; DE JONGHE, L.C. Initial Coarsening and Microstructural Evolution of Fast-Fired and MgO-Doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 11, p. 2891-2896, 1997.

- [70] CHEN, I.W.; WANG, X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, p. 168-171, 2000.
- [71] CHU, M. et al. Precoarsening to Improve Microstructure and Sintering of Powder Compacts. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 11, p. 2902-2911, 1991.
- [72] CHUVILDEEV, V.N. et al. Structure and properties of advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering. **Acta Astronautica**, v. 109, p. 172-176, 2015.
- [73] KANAMORI, K. et al. Spark Plasma Sintering of Sol-Gel Derived Amorphous  $ZrW_2O_8$  Nanopowder. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 1, p. 32-35, 2009.
- [74] CHENG, Y. et al. Enhanced negative thermal expansion and optical absorption of  $In_{0.6}(HfMg)_{0.7}Mo_3O_{12}$  with oxygen vacancies. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 381, n. 27, p. 2195-2199, 2017.
- [75] COOK, S.G.; LITTLE, J.A.; KING, J.E. Etching and microstructure of engineering ceramics. **Materials Characterization**, v. 34, n. 1, p. 1-8, 1995.
- [76] ELSSNER, G. et al. **Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Preparation**, 1999.
- [77] GARCÍA-MORENO, O.; FERNÁNDEZ, A.; TORRECILLAS, R. Solid state sintering of very low and negative thermal expansion ceramics by Spark Plasma Sintering. **Ceramics International**, v. 37, n. 3, p. 1079-1083, 2011.
- [78] WHITE, M. **Physical Properties of Materials**, 2011.
- [79] RIBEIRO, P. **Propriedades Vibracionais do  $HfMg(MoO_4)_3$  E  $ZrMg(MoO_4)_3$ : Efeito da temperatura e das condições extremas de altas pressões hidrostáticas**, Fortaleza, 2013.
- [80] LIND, C. Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where do we stand? **Materials**, v. 5, n. 6, p. 1125-1154, 2012.

- [81] EVANS, J.S.O. Negative thermal expansion materials. **Journal Chem. Soc**, p. 3317-3326, 1999.
- [82] HAMMONDS, K.D. et al. Rigid unit modes in crystal structures with octahedrally coordinated atoms. **American Mineralogist**, v. 83, n. 5-6, p. 476-479, 1998.
- [83] Malvern Instruments Ltd., **Zetasizer Nano Series**, 2003.
- [84] IMANAKA, N. et al. Thermal contraction behavior in  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  single crystal. **Journal of Crystal Growth**, v. 220, p. 176-179, 2000.

## Apêndice A: Material suplementar ao Capítulo 5

### A.1.

#### Gráficos de difração de raios – X das amostras $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ SPS

Gráficos de difração de raios – X das amostras sinterizadas por “spark plasma sintering”,  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 2 min e  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 10 min.

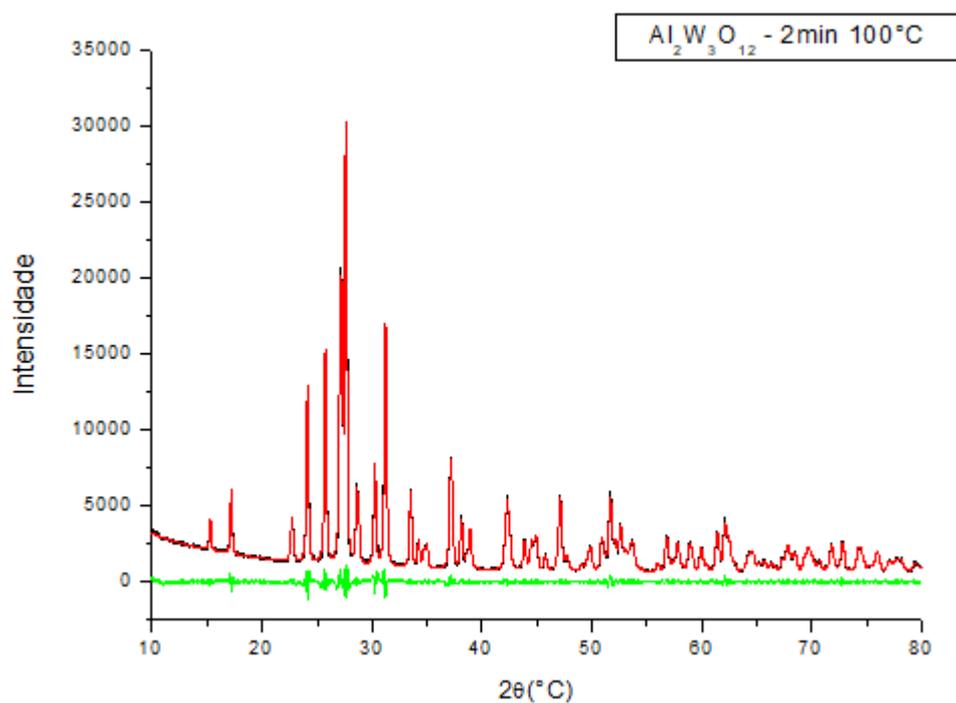


Figura A1: DRX da amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 2min à  $100^\circ\text{C}$ . A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

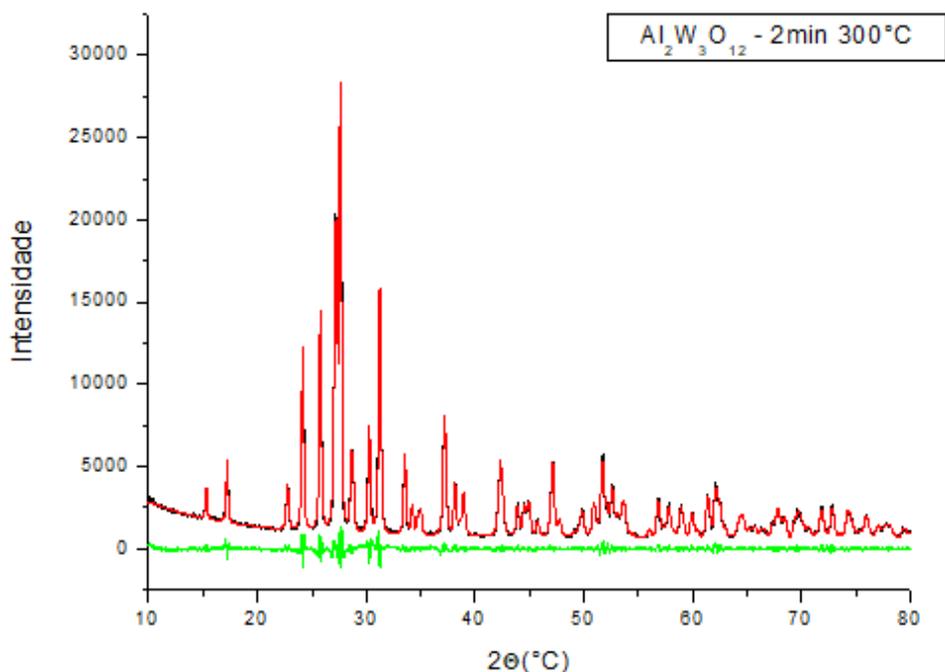


Figura A2: DRX da amostra  $Al_2W_3O_{12}$  – 2min à 300°C. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

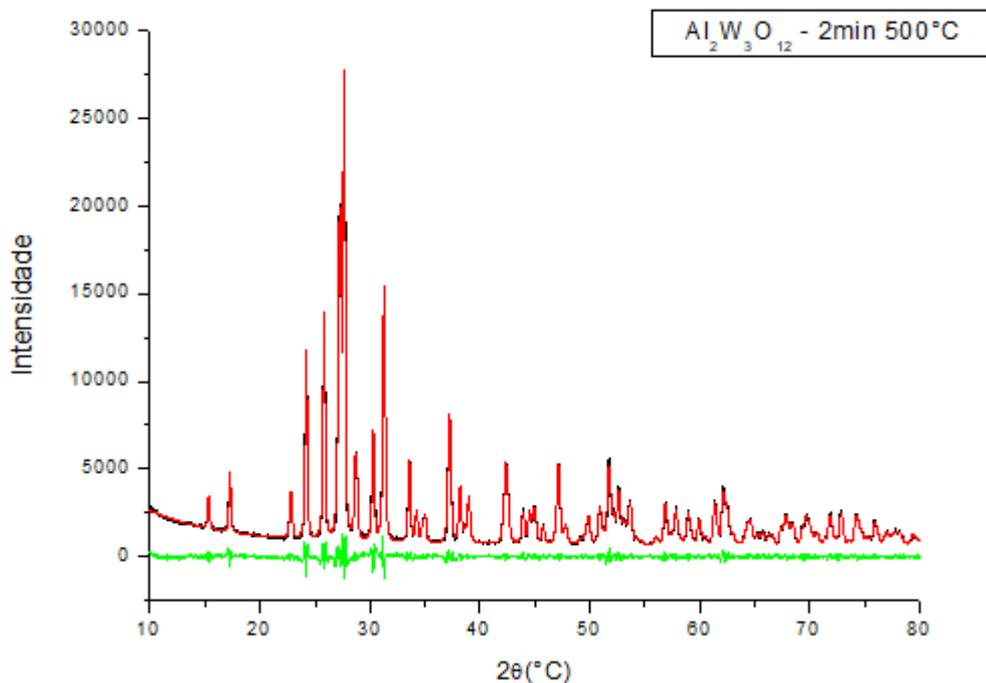


Figura A3: DRX da amostra  $Al_2W_3O_{12}$  – 2min à 500°C. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

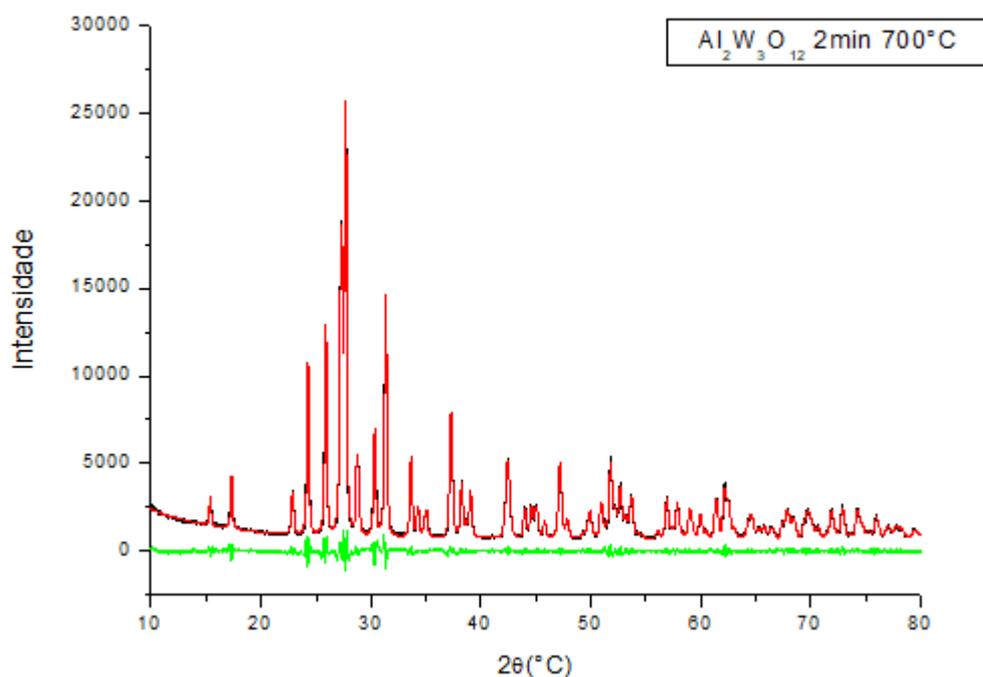


Figura A4: DRX da amostra  $Al_2W_3O_{12}$  – 2min à 700°C. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

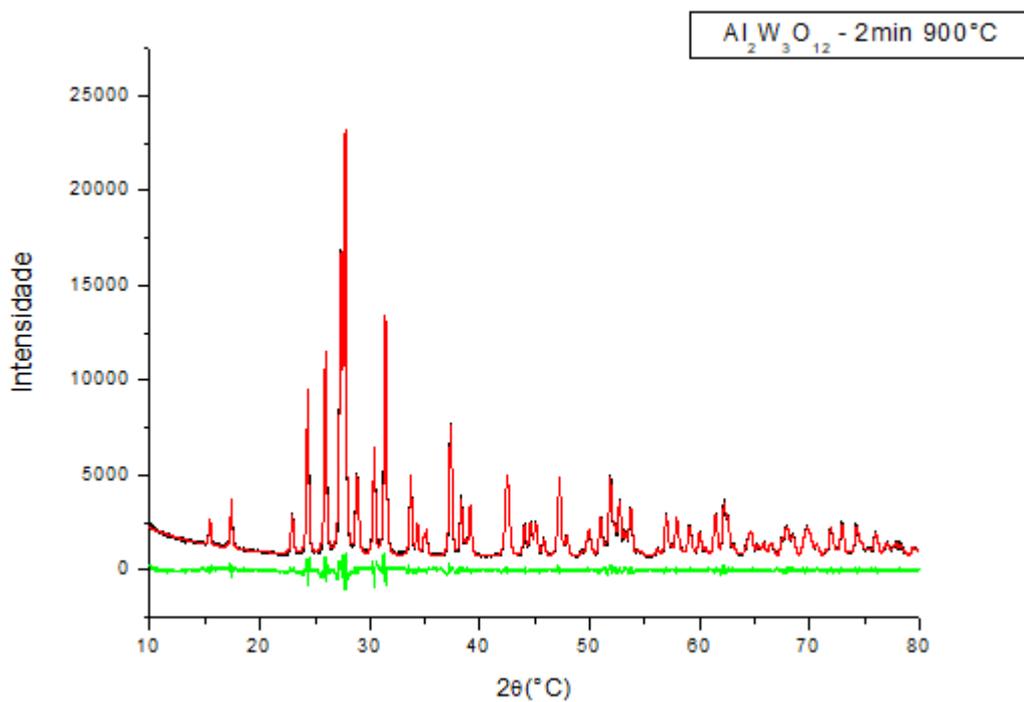


Figura A5: DRX da amostra  $Al_2W_3O_{12}$  – 2min à 900°C. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

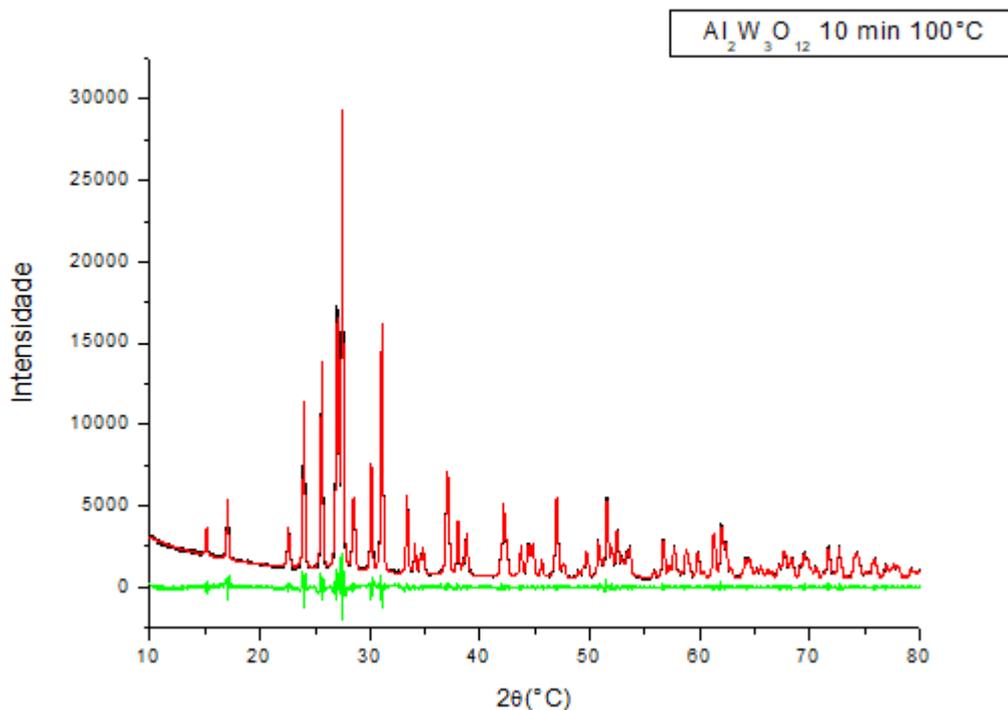


Figura A6: DRX da amostra  $Al_2W_3O_{12}$  – 10min à 100°C. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1621809/CA

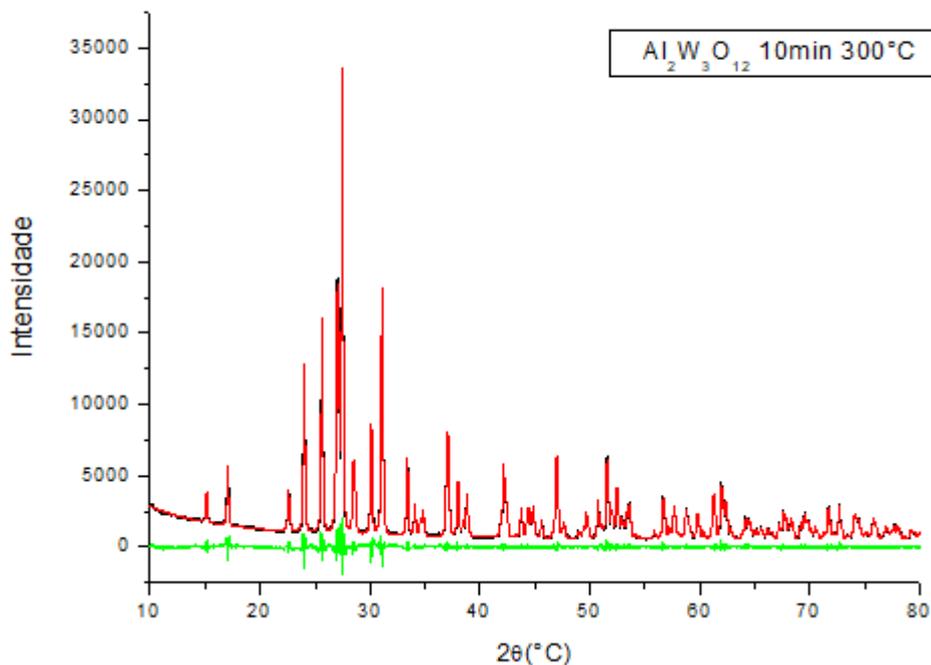


Figura A7: DRX da amostra  $Al_2W_3O_{12}$  – 10min à 300°C. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

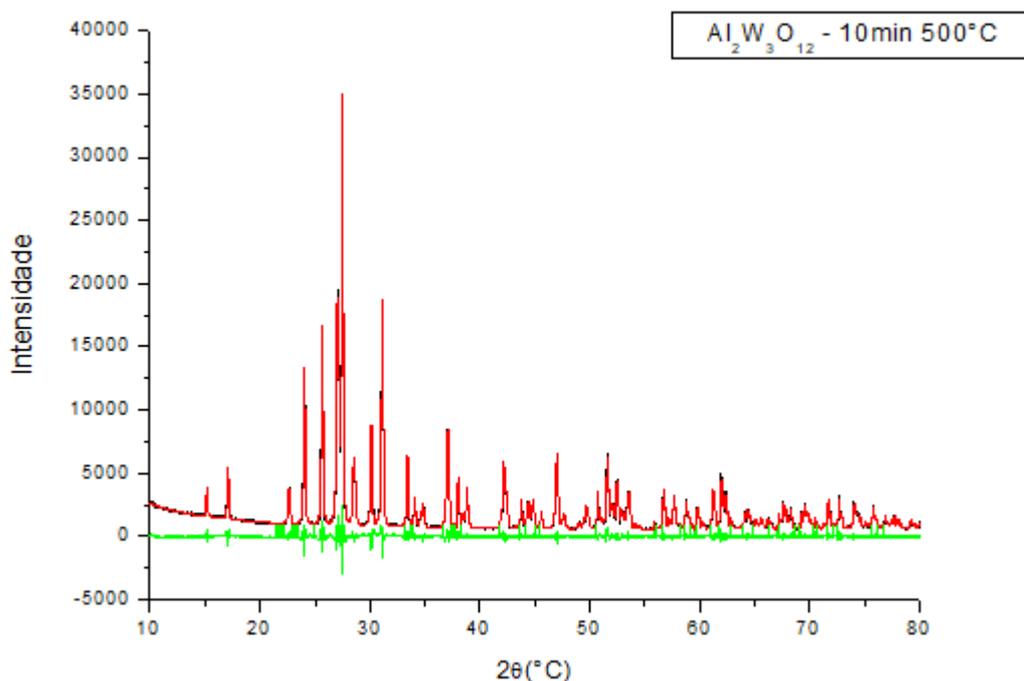


Figura A8: DRX da amostra  $Al_2W_3O_{12}$  – 10min à 500°C. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

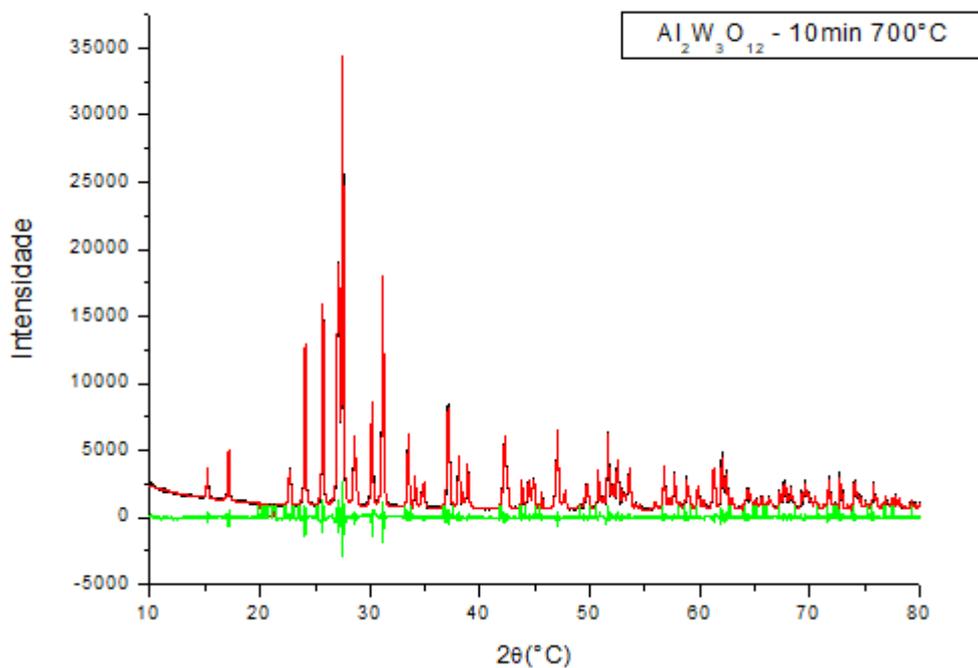


Figura A9: DRX da amostra  $Al_2W_3O_{12}$  – 10min à 700°C. A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.

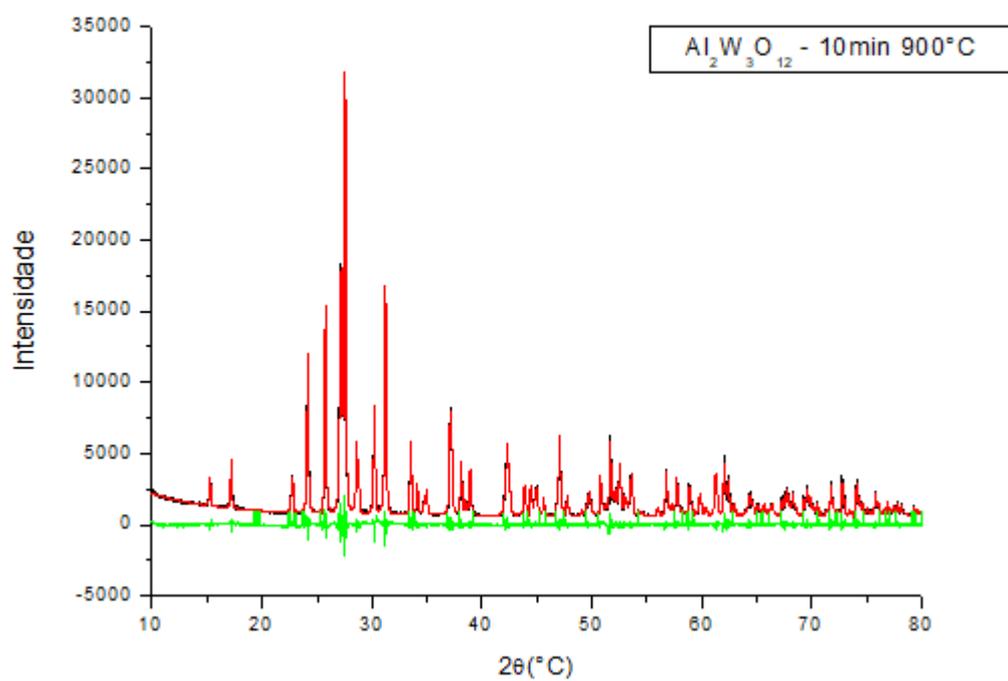


Figura A10: DRX da amostra  $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  – 10min à  $900^\circ\text{C}$ . A curva experimental é preta, a curva calculada é vermelha e a diferença entre as duas é verde.