



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS A BASE DE Al_2O_3 NANORRECOBERTAS POR ZrO_2

RAUBACH, Cristiane Wienke¹; CARREÑO, Nefalí Lenin Villarreal¹; KROLOW, Matheus Zorzoli¹; SILVA, Ricardo Marques¹; CAVA, Sérgio¹; BECKER, Simoni¹.

¹*Deptº de Química Analítica e Inorgânica – IQG/UFPel
Campus Universitário – Caixa Postal 354 – CEP 96010-900. craubach.iqg@ufpel.edu.br*

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa de cerâmicas nanoestruturadas é uma área em plena evolução na engenharia de materiais. Dado a necessidade do desenvolvimento de novos materiais conciliado ao avanço das tecnologias e à abundância de matérias-primas, os materiais cerâmicos nas formas de pós nanoparticulados e corpos nanoestruturados são os principais objetos de estudos (Gleiter, 1995; Groza, 1996).

Os métodos desenvolvidos para a produção de pós nanoparticulados incluem uma variedade de sistemas de simples ou múltiplas etapas utilizando um amplo e sofisticado espectro de métodos físicos, químicos e mecânicos. Algumas técnicas de preparação destes pós são: condensação de vapor, atrito mecânico, química de soluções, infiltração de soluções e resfriamento brusco em líquido. Todos estes métodos produzem pós com dimensões nanométricas, mas cada método é parcialmente adaptado para um sistema específico que dependem da forma e volume da amostra (BOWEN & CARRY, 2002).

Neste trabalho o método de síntese escolhido foi baseado na patente de Pechini (Pechini, 1967). Após a síntese do material, realizou-se um nanorecobrimento do mesmo. O processo de nanorecobrimento consiste na combinação de dois materiais, um agindo como matriz e outro como cápsula, resultando em estruturas com interessantes propriedades físicas e químicas diferentes daquelas encontradas na matriz. As partículas nanométricas ao serem submetidas a sinterização, sofrem um processo de aglomeração e conseqüentemente o aumento do tamanho do grão, o que

pode afetar as propriedades de escala nanométrica do material (GEUZENS, 2006). Com isso, neste trabalho objetivou-se o estudo do recobrimento de nanopartículas, visando uma funcionalização das mesmas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (Pechini, 1967). Este método consiste na formação de quelatos de cátions com um ácido carboxílico (ácido cítrico no presente caso) e posterior polimerização com um poliálcool como o etilenoglicol. Em uma solução aquosa foi adicionado o ácido cítrico e o nitrato de Alumínio nonohidratado numa proporção 3:1 respectivamente. Para se obter a resina polimerizada foi utilizado etilenoglicol numa relação mássica de 4:6 em relação à massa de ácido cítrico. A reação de polimerização ocorre em temperaturas moderadas, normalmente abaixo de 100°C em recipiente aberto sob agitação. Durante o aquecimento ocorre a poliesterificação, resultando numa resina sólida. Posteriormente a preparação dos precursores poliméricos, a resina foi adicionada a uma segunda resina, na qual, o metal presente neste momento foi a zircônia. A amostra foi ligeiramente aquecida numa chapa, com a finalidade de aumentar a viscosidade. Após a polimerização a uma temperatura abaixo de 100°C formou-se uma solução límpida e bastante viscosa. A solução foi levada à mufla a uma temperatura de 250°C por 2 h onde ocorreu a formação do “puff” (polímero pirolisado). Em seguida, a amostra é macerada e levada ao forno tubular a uma temperatura de 300°C por 3 h. A amostra foi pirolisada em diferentes temperaturas, também por 3 horas em um forno tubular, com uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$. Após a síntese, o material foi caracterizado por granulometria a laser, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise de área superficial (BET).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os valores médios de tamanho de partícula do material sintetizado. Podemos observar que com o aumento da temperatura, não ocorre o aumento gradativo das partículas. Este fenômeno se dá devido as interações eletrostáticas sofridas pelas partículas durante a análise. Este processo se dá pelo fato destas partículas terem uma porosidade significativa. O mesmo é observado nas amostras que sofreram o recobrimento.

Tabela 1. Tamanho médio das partículas sinterizadas a diferentes temperaturas e após o recobrimento.

Amostra	Diâmetro a 10%	Diâmetro a 50%	Diâmetro a 90%	Diâmetro médio
P1_600°C	3.74 μm	28.88 μm	298.14 μm	75.03 μm
P1_900°C	0.25 μm	6.13 μm	12.62 μm	6.40 μm
P1_950°C	0,10 μm	5.10 μm	10.60 μm	3.30 μm
P1_R_2%_950°C	2.17 μm	10.02 μm	23.69 μm	11.65 μm
P1_R_8%_950°C	1.46 μm	5.36 μm	10.76 μm	5.77 μm

P1_R_20%_950°C	0.95µm	3.46µm	5.50µm	3.50µm
----------------	--------	--------	--------	--------

Na Tabela 2 são apresentados os valores da área específica, determinada a partir dos dados obtidos por BET, do diâmetro médio dos poros determinados pelo método BJH e do volume de poros do pó de Alumina, em temperaturas variadas e diferentes concentrações de ZrO₂ (recobrimento), com partículas na escala micrométrica. Pelos resultados obtidos, este pó possui uma área específica alta com poros pequenos, o que indica que este pó é composto predominantemente por aglomerado/agregados porosos.

Tabela 2: Valores de área superficial, diâmetro e volume de poro das nanopartículas.

Amostra	Área Superficial m ² /g	Diâmetro de poro nm	Volume de poro cm ³ /g
P1_600°C	56,41	688,5	9,71.10 ⁻²
P1_900°C	58,02	900,0	13,06.10 ⁻²
P1_950°C	76,09	738,4	14,05.10 ⁻²
P1_R_2%_950°C	105,90	692,4	18,34.10 ⁻²
P1_R_8%_950°C	135,70	570,2	19,34.10 ⁻²
P1_R_20%_950°C	125,20	399,7	12,51.10 ⁻²

Figura 1: imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras com 2 e 8% de ZrO₂

A figura 1, mostra duas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A imagem a esquerda ilustra uma partícula micrométrica recoberta com 2% de ZrO₂, na qual podemos observar um aglomerado de partículas menores. Ainda na mesma imagem é possível perceber a definição nítida da forma da partícula. Já a imagem a direita ilustra uma partícula mais deformada e sem aglomerados perceptíveis. Assim foi possível observar o efetivo do recobrimento das nanopartículas, bem como estas mesmas em escala micrométrica.

4. CONCLUSÕES

Foi possível a síntese das nanopartículas através do método dos precursores poliméricos. A partir dos resultados obtidos, podemos concluir que as partículas se encontram em aglomerados, mas não deixando de ser nanométricas. Os materiais à base de Al₂O₃ sintetizados pelo método Pechini a 600, 900 e 950°C/3h e contendo ZrO₂ apresentaram uma forte dependência microestrutural em função das quantidades. A presença de vacâncias de oxigênio leva assim, a uma aceleração do

crescimento das partículas por coalescência. Por outro lado, a segregação leva à diminuição da energia de superfície do material, ocasionado assim, uma diminuição da taxa de crescimento das partículas quando comparada com o material com 8% de ZrO_2 .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GLEITER, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. **NanoStructured Materials**, v. 6, n. 1-4, p. 3-14, 1995.

GROZA, J. R.; DOWDING, R. J. Nanoparticulate materials densification. **NanoStructured Materials**, v. 7, n. 7, p. 749-768, maio 1996.

BOWEN, P.; CARRY, C. From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides. **Powder Technology**, v. 128, p. 248-255, 2002.

GEUZENS, E; et al. "Synthesis of zirconia-alumina and alumina-zirconia core-shell particles via heterocoagulation mechanism." **Journal of the European Ceramic Society**, 26, 3133, 2006.

M. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor," **US Patent** (1967)