

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE IÔNICA DE
ELETRÓLITOS SÓLIDOS À BASE DE $ZrO_2:3\%MOL Y_2O_3$
CODOPADA COM UM CONCENTRADO DE TERRAS
RARAS**

PAOLA CRISTINA CAJAS DAZA

ORIENTADOR: COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA
COORIENTADOR: RODRIGO ARBEY MUÑOZ MENESES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO: ENM.DM-181A/2012
BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO – 2012

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

**DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE IÔNICA DE
ELETRÓLITOS SÓLIDOS À BASE DE $ZrO_2:3\%MOL Y_2O_3$
CODOPADA COM UM CONCENTRADO DE TERRAS RARAS**

PAOLA CRISTINA CAJAS DAZA

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA
DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.**

APROVADA POR:

**Prof. COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA, PhD (ENM-UnB)
(Orientador)**

**Prof. PALLOMA VIEIRA MUTERLLE (ENM-UnB)
(Examinador Interno)**

**Prof. EDSON PAULO DA SILVA
(Examinador Externo)**

BRASÍLIA/DF, 20 DE DEZEMBRO DE 2012.

FICHA CATALOGRÁFICA

PAOLA CRISTINA CAJAS DAZA

Determinação da Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos à Base de $ZrO_2:3\%mol Y_2O_3$ Co-dopada com um Concentrado de Terras Raras. [Distrito Federal] 2012.

xxi, 87 p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2012).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia mecânica

- | | |
|---|--------------------------|
| 1. Concentrado de óxidos mistos de terras raras | 2. Zircônia estabilizada |
| 3. Precipitação controlada | 4. Condutividade Iônica |
| I. ENC/FT/UnB | II. Título (Serie) |

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA:

CAJAS D., P.C (2012) Determinação da Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos à Base de $ZrO_2:3\%mol Y_2O_3$ Co-dopada com um Concentrado de Terras Raras. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas. Publicação ENM.DM-181A/2012 Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Brasília. Brasília DF, 108p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Paola Cristina Cajas Daza.

TÍTULO: Determinação da Condutividade Iônica de Eletrólitos Sólidos à Base de $ZrO_2:3\%mol Y_2O_3$ Co-dopada com um Concentrado de Terras Raras.

GRAU: Mestre

ANO: 2012

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

Paola Cristina Cajas Daza.
SCRN 704/705 Bloco G, entrada 34, Apto 300.
Brasília-DF-Brasil.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

A Deus pelas oportunidades;

Ao Professor Cosme Roberto Moreira da Silva, pelo interesse, e pela sua orientação no transcurso da pesquisa;

Ao instituto de pesquisas energéticas e nucleares (IPEN), pelo fornecimento do concentrado de terras raras $\text{Re}_2(\text{CO}_3)_3$, empregadas na obtenção dos sistemas de interesse;

Ao professor Jorge Enrique Rodriguez Paez pela sua amizade e seus ensinamentos;

À Dra. Ana Cândida Martins Rodriguez, pelo seu tempo, disponibilidade e orientação na realização das caracterizações elétricas;

Especialmente ao Rodrigo Muñoz, pelos seus conselhos fundamentais no análises dos resultados, pela sua paciência e confiança durante estes anos;

A o pessoal do Laboratório de Materiais Vítreos LAMAV (UFSCAR), por disponibilizar a infraestrutura do departamento neste trabalho;

À minha família, pelo grande apoio e compreensão em todos os momentos;

A os meus amigos;

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida;

“Aos meus filhos Miguel e Luciana

Ao Rodrigo.

com carinho”

RESUMO

DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE IÔNICA DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS À BASE DE $ZrO_2:3\%MOL Y_2O_3$ CODOPADA COM UM CONCENTRADO DE TERRAS RARAS

Neste trabalho foram obtidos os sistemas $ZrO_2:3\% Mol Y_2O_3:\eta \% Mol Re_2O_3$ ($\eta=3,4,5,6$) utilizando a zircônia comercial da Tosoh (TZ-3YB-E) e um concentrado de óxidos mistos de terras raras $Re_2(CO_3)_3$ (onde majoritariamente $Re= Y, Er, Ho$) utilizando como método de síntese a precipitação controlada. O objetivo desta codopagem foi favorecer a formação da fase cúbica da zircônia que possui melhor condutividade iônica em temperaturas altas, quando comparada à fase tetragonal, após a sinterização. A justificativa da codopagem foi aprimorar as propriedades elétricas das amostras, concretamente a condutividade iônica, visando possíveis aplicações como eletrólito sólido em sensores de oxigênio e/ou células combustíveis. Os pós sintetizados foram tratados termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora e caracterizados por difração de raios X, espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinação das fases cristalinas presentes, grupos funcionais, tamanho e forma de partículas. Os pós obtidos, após desaglomeração por moagem manual em almofariz de ágata e paralelamente por moagem mecânica por moinho de atrição, foram compactados por prensagem uniaxial a frio e sinterizados a 1500°C durante duas horas. A caracterização dos corpos de prova sinterizados foi efetuada usando difratometria de raios-x para identificação das fases e seu percentual, microscopia eletrônica de varredura para observação microestrutural e finalmente a análise do comportamento elétrico com espectroscopia de impedância complexa. Quando comparada com a moagem manual em almofariz de ágata, a moagem de atrição favoreceu uma maior densidade após sinterização, beneficiando sua aplicação como eletrólitos sólidos. Foi possível, com o uso do refinamento de Rietveld do difratogramas, obter análises quantitativas e qualitativas das fases presentes nas amostras sinterizadas. Observou-se mistura das fases cúbica e tetragonal da zircônia em todas as amostras, registrando-se maior percentagem da fase cúbica na amostra A: $ZrO_2:3\% mol Y_2O_3: 6 mol\% Re_2O_3$, de maior codopagem. A condutividade da amostra sem aditivo de terras raras, para temperatura de ensaio de 514°C com valor $7,33870968E-4 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ foi melhorada para $13,4612903E-4 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ com adição de 6%

de concentrado de terras raras, indicando que o aditivo usado permite a estabilização da fase cúbica e conseqüentemente a condutividade iônica da Zircônia, favorecendo seu uso como eletrólito sólido para sensor de oxigênio e/ou célula combustível.

ABSTRACT

In this work systems $\text{ZrO}_2:3\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3:\eta \%$ Mol Re_2O_3 ($\eta=3,4,5,6$) were obtained with commercial Tosoh (TZ-3YB-E) and a mixture of mixed oxides of rare earth $\text{Re}_2(\text{CO}_3)_3$, using controlled precipitation synthesis method. The main objective was to favor cubic zirconia formation with better ionic conductivity at intermediate temperatures. Electric properties were improved, mainly ionic conductivity, aiming future applications as solid electrolytes at oxygen sensors or fuel cells. Sintetized powders were thermally treated at 600°C during 1h and characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy, aiming determination of, respectively, crystalline phases, functional groups and particle form and size. Powders obtained by manual and mechanical grinding were uniaxial cold pressed and sintered at 1500°C for 2h. Characterization of sintered sample were carried out using x-ray diffraction for phase identification and its amount, scanning electron microscopy for microstructural observation and finally evaluation of electric behavior via complex spectroscopy impedance. Compared to manual grinding, the mechanical attrition grinding favored higher densities after sintering. Using Rietveld refinement, qualitative and quantitative analysis were obtained of existing phases at sintered samples. Mixture of cubic and tetragonal phases of zirconia was identified for all samples, with higher amount of cubic phase for sample A, co-doped with 6% mol of Re_2O_3 . The ionic conductivity of sample without additive was $7,33870968\text{E}^{-4} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ at 514°C , and increased to $13,4612903\text{E}^{-4} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ with 6% addition of rare earth concentrate.

SUMARIO	Pág.
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	2
1.1.1. Objetivo geral	2
1.1.2. Objetivos específicos	2
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Zircônio.....	5
2.2. Óxido de zircônio (ZrO_2)	5
2.3. Fases cristalinas do Óxido de Zircônio.....	6
2.3.1. Fase Monoclínica ($m-ZrO_2$).....	6
2.3.2. Fase Tetragonal ($t-ZrO_2$)	6
2.3.3. Fase Cúbica ($c-ZrO_2$).....	6
2.4. Transformações de Fase.....	7
2.4.1. Transformação martensítica.....	7
2.4.2. Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ)	9
2.4.3. Zircônia Totalmente Estabilizada	9
2.4.4. Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP)	10
2.5. Diagrama de Fases	14
2.6. Aplicações da Zircônia Totalmente Estabilizada	15
2.6.1. Zircônia estabilizada para aplicações como célula combustível.....	16
2.6.2. Zircônia estabilizada para aplicações como sensor de oxigênio.....	16
2.7. Medições de Resistividade.....	19
2.7.1. Medição da resistividade pelo método das quatro pontas.....	19
2.7.2. Espectroscopia de impedância ou método das duas pontas.....	20
2.8. Métodos de Obtenção do Óxido de Zircônio.....	26
2.8.1. Sol- Gel	26
2.8.2. Precursor Polimérico (Pechini).....	27
2.8.3. Precipitação Controlada.....	27

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1. Materiais.....	31
3.2. Procedimento Experimental	31
3.3. Aspectos do Método de síntese.....	33
3.3.1. Avaliação potenciométrica	33
3.3.2. Procedimento do Método de Síntese	35
3.4. Tratamento Térmico a 600 °C	36
3.5. Desaglomeração dos Pós	36
3.6. Caracterização dos Pós do $ZrO_2:3\%moly_2O_3:\eta\%$ Mol Re_2O_3	38
3.6.1. Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier.....	38
3.6.2. Difratomia de Raios-X	39
3.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	40
3.6.4. Análises Granulométrico a Laser.....	40
3.7. Mecanismos de Moagem.....	41
3.8. Compactação dos Pós.....	41
3.9. Dilatação Térmica.....	43
3.10. Sinterização.....	43
3.11. Caracterização dos Corpos de Prova Sinterizados de $ZrO_2:3\%mol Y_2O_3:\eta mol$ $\%Re_2O_3$	44
3.11.1. Fases cristalinas presentes.....	44
3.11.2. Determinação da densidade	46
3.11.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
3.11.4. Caracterização Elétrica.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1. Caracterizações dos Pós	51
4.1.1. Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier.....	51
4.1.2. Difratomia de Raios- X.....	54
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
4.1.4. Análises Granulométricas.....	58
4.1.5. Dilatometria.....	59

4.2. Caracterização dos Corpos de Prova Sinterizados.....	60
4.2.1. Difratometria de raios-X.....	60
4.2.2. Determinação da Densidade	64
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	66
4.2.4. Espectroscopia de Impedância.....	69
5. CONCLUSÕES.....	78
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	82

LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 Algumas propriedades químicas importantes do Zr.....	5
Tabela 2.2. Condutividade iônica em função da quantidade de dopante nas isothermas de 800, 1000 e 1200°C (Freitas, 2000).)	12
Tabela 2.3. Energias de ativação da amostra $ZrO_2 + 8mol\%Y_2O_3$ a diferentes temperaturas de sinterização (Fonseca, 2001).	12
Tabela 2.4. Condutividade ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) da melhor amostra obtida na pesquisa de Maeland (2009).	12
Tabela 2.5. Condutividade iônica obtida experimentalmente, em função da composição de OTR para algumas temperaturas (Freitas, 2000).	13
Tabela 2.6. Valores de lambda utilizados no sensor de oxigênio, para misturas de Ar e de combustível.	19
Tabela 2.7. Valores típicos de capacitância dos processos do material cerâmico (Irvine, 1990).	26
Tabela 3.1. Composição do carbonato de terras raras.	31
Tabela 3.2. Teores de aditivos das terras raras nas amostras.	32
Tabela 3.3. Ligações vibracionais associados aos grupos funcionais (Campo, 2010).	39
Tabela 3.4. Dados da zircônia nas suas fases cubica e tetragonal.	46
Tabela 4.1. Resumo das deconvoluções do infravermelho.	54
Tabela 4.2 Tamanho médio de partícula das amostras moídas com moinho de	

	atrição.....	59
Tabela 4.3	Informação obtida do refinamento Rietveld das amostras.....	64
Tabela 4.4.	Densidade das amostras onde se utilizou moagem manual, em almofariz de ágata.....	65
Tabela 4.5	Densidade dos corpos de prova das amostras moídas mecanicamente, com moinho de atrição.....	65
Tabela 4.6.	Tamanhos dos grãos das amostras A, B, C e D.....	69
Tabela 4.7	Energias de ativação encontradas na zircônia comercial $ZrO_2:3\% molY_2O_3$ e nas amostras sintetizadas, A,B,C e D.....	74
Tabela 4.8	Energias de ativação obtidas em outras pesquisas.....	75
Tabela 4.9	Alguns resultados do trabalho de Muñoz, (2010).....	76

LISTA DE FIGURAS	Pag.
Figura 2.1 Estruturas cristalinas do óxido de zircônio nas suas fases (a) Monoclínica (b) Tetragonal (c) Cúbica . (Pinheiro, 2008).....	7
Figura 2.2 (a) ZrO ₂ (b) Re ₂ O ₃ (c) Substituição do cátion Zr ⁴⁺ pelos cátions de Re ³⁺ (d) vazios gerados pela substituição.....	8
Figura 2.3 Condução elétrica a 1000°C de ZrO ₂ com diferentes óxidos estabilizadores (Peters, 2008).....	11
Figura 2.4. Diagrama de fases completo do ZrO ₂ dopado com Y ₂ O ₃ (Stubican, 1978).....	14
..	
Figura 2.5. Diagrama de fases resumido do ZrO ₂ dopado com Y ₂ O ₃	15
Figura 2.6. Esquema de funcionamento da célula combustível.....	16
Figura 2.7. Sensor de oxigênio de sonda lambda.....	17
Figura 2.8. Funcionamento do sensor de oxigênio (sonda lambda).....	17
Figura 2.9 Método das quatro pontas.....	18
Figura 2.10. Representação da impedância no plano complexo, com sua parte real e imaginária.....	21
Figura 2.11 Composição de uma resistência r em serie com o circuito RC em paralelo.....	22
Figura 2.12 Representação da impedância no plano complexo, diagrama de Nyquist	

	característico de um circuito composto por uma resistência r em serie com um circuito RC ligado em paralelo.....	24
Figura 2.13.	Diagrama de Nyquits dos materiais policristalinos evidenciando as diferentes contribuições de impedância.....	25
Figura 2.15.	Esquema dos processos do método de precipitação controlada.....	28
Figura 3.1.	Fluxograma das etapas do trabalho.....	32
Figura 3.2.	Equipamento usado para obter a avaliação potenciométrica dos sistemas de Zircônio-íttria.....	33
Figura 3.3.	Curva de avaliação potenciométrica obtida e sua derivada para o sistema de zircônia – ítrio.....	34
Figura 3.4	Esquema do processo experimental da obtenção da curva de valoração	35
Figura 3.5.	Esquema do método de sínteses utilizado para da obtenção pós $ZrO_2:3\%:Y_2O_3 \eta: Re_2O_3$ com $\eta=3,4,5,6$	35
Figura 3.6.	Almofariz de ágata usado na moagem manual.....	37
Figura 3.7	Câmara de moagem e haste de agitação do moinho de atrição.....	37
Figura 3.8.	Forças atuantes no moinho de atrição.....	41
Figura 3.9.	Prensa hidráulica uniaxial.....	42
Figura 3.10.	Etapas do processo de compactação.....	44
Figura 3.11.	Processo de sinterização dos corpos de prova.....	44

Figura 3.12.	Corpos de prova sinterizados.....	44
Figura 3.13.	Montagem experimental próprio da balança, para medir o peso da amostra imersa (m_{AP}^P).....	48
Figura 3.14.	Equipamento de impedância complexa usado neste trabalho.....	49
Figura 3.15.	Esquema da amostra pronta para ser testada.....	49
Figura 4.1.	Espectros do infravermelho das amostras na faixa de 400 ate 4500 cm^{-1} (a) A-ZrO ₂ :9% mol Y ₂ O ₃ (b) B-ZrO ₂ :8% mol Y ₂ O ₃	51
Figura 4.2.	Espectros do infravermelho das amostras na faixa de 400 ate 4500 cm^{-1} (a) C-ZrO ₂ :7% mol Y ₂ O ₃ e (b)D-ZrO ₂ :6% mol Y ₂ O ₃	52
Figura 4.3.	Deconvolução em absorvência na faixa 400 a 800 cm^{-1} do espectro de infravermelho após o tratamento térmico de 600°C para as amostras (a) A-ZrO ₂ :9% mol Y ₂ O ₃ (b) B-ZrO ₂ :8% mol Y ₂ O ₃ (c) C-ZrO ₂ :7% mol Y ₂ O ₃ e (d) D-ZrO ₂ :6% mol Y ₂ O ₃	53
Figura 4.4.	Difractogramas de raios X de pós das amostras A-9%, B-8%, C-7% e D-6% do sistema zircônia-ítria, após tratamento térmico a 600°C, na faixa de 2 θ de 20 a 70.	55
Figura 4.5.	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras zircônia-ítria, (a) A-ZrO ₂ :9% mol Y ₂ O ₃ e (b) D-ZrO ₂ :6% mol Y ₂ O ₃ com moagem com almofariz de ágata.....	56
Figura 4.6.	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) A-ZrO ₂ :9% mol Y ₂ O ₃ e (b) D-ZrO ₂ :6% mol Y ₂ O ₃ com moagem com moinho de atrição.....	57

Figura 4.7.	Distribuição granulométrica das amostras (a) A-ZrO ₂ :9% mol Y ₂ O ₃ , (b) B-ZrO ₂ :8% mol Y ₂ O ₃ (c) C-ZrO ₂ :7% mol Y ₂ O ₃ e (d) D-ZrO ₂ :6% mol Y ₂ O ₃	58
Figura 4.8.	Ensaio de dilatométrica da amostra A:ZrO ₂ :3%molY ₂ O ₃ :6% molReO ₂	59
Figura 4.9.	Difratogramas das amostras de ZrO ₂ :3% molY ₂ O ₃ : η mol%Re ₂ O ₃ com η: 3,4,5,6 sinterizadas a 1500°C durante duas horas.....	61
Figura 4.10	Refinamento Rietveld das amostras A-ZrO ₂ :9% mol Y ₂ O ₃ e B-ZrO ₂ :8% mol Y ₂ O ₃ sinterizadas a 1500°C por duas horas. (a) padrão experimental e observado (b) fases cristalinas presentes no padrão experimental, no pico de 2θ=60°.....	62
Figura 4.11.	Refinamento Rietveld da amostra C-ZrO ₂ :7% mol Y ₂ O ₃ e D-ZrO ₂ :6% mol Y ₂ O ₃ sinterizadas a 1500°C por duas horas. (a) padrão experimental e observado (b) fases cristalinas presentes no padrão experimental, no pico de 2θ=60°.....	63
Figura 4.12.	Microscopia eletrônica de varredura, para as amostras com moagem em almofariz de ágata (a) A-ZrO ₂ :9% mol Y ₂ O ₃ e e (b) D -ZrO ₂ :6% mol Y ₂ O ₃	66
Figura 4.13.	Microscopia eletrônica de varredura para as amostras moídas com moinho de atrição. (a) A-ZrO ₂ :9% molY ₂ O ₃ e (b) D -ZrO ₂ :6% mol Y ₂ O ₃	67
Figura 4.14.	Microscopia eletrônica de varredura, para a amostra A-ZrO ₂ :9% molY ₂ O ₃	68
Figura 4.15.	Análises estatística para a amostra A-ZrO ₂ :9% molY ₂ O ₃ com grãos atribuídas à (a) fase cubica e a (b) fase tetragonal.....	69

Figura 4.16.	Resistividade das amostras (a) A-9%, (b) B-8%, (c) C-7% e (d) D-6% para temperaturas de 302°C, 333,4°C, e 364,5°C.....	70
Figura 4.17.	Condutividade total das amostras $ZrO_2:3\%molY_2O_3:\eta Re_2O_3$ η : 3,6,7,8 e 9 com variação da temperatura.....	71
Figura 4.18.	Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão amostras $ZrO_2:3\% molY_2O_3: \eta mol\%Re_2O_3$ com η : 0,3,4,5,6, nas faixas de temperatura (a) 276 ate 550 C° (b) 276°C até 340°C.....	72
Figura 4.19.	Gráficos de Arrhenius da condutividade do contorno de grão das amostras $ZrO_2:3\% molY_2O_3: \eta mol\%ReO_3$ com η : 0,3,4,5, na faixa de temperatura 276 ate 550 °C.....	73
Figura 4.20	Gráficos de Arrhenius da condutividade total das amostras $ZrO_2:3\% molY_2O_3: \eta mol\%Re_2O_3$ com η : 3,4,5,6.....	74
Figura 4.21.	Arrhenius total comparativo do melhor resultado de Muñoz, (2010), amostra (J6) com o presente trabalho (amostra A-9%).....	77

LISTA DE SIMBOLOS

- Zr^{4+} - Cátion da Zircônia com carga +4
- Re'_{Zr} - Cátion Re^{3+} substituindo o cátion Zr^{4+} (com carga +)
- O_o - Oxigênio tomando o valor do oxigênio
- V_o° - Vazio de oxigênio gerado para o balanço de carga
- R - Constante dos gases (8,31439 J/K mol)
- F - Constante de Faraday (96485,3 J/V eq.g)
- T - Temperatura de operação (K)
- $PO_2(1)$ - Pressão parcial do oxigênio no gás de exaustão (% em volume)
- $PO_2(2)$ - Pressão parcial do oxigênio no ambiente (~21% em volume)
- λ - Lambda
- I - Corrente elétrica
- V - Diferencia de potencial
- Σ - Condutividade
- C - Constante relacionada com a geometria da amostra e a distribuição dos contatos elétricos
- L - Espessura da amostra
- $V(\omega)$ - Diferencia de potencial em frequência variável
- V_o - Amplitude do valor do tensão
- ω - Frequência angular
- θ - Diferença de fase entre tensão e corrente
- $I(\omega)$ - Corrente de frequência variável
- I_o - Amplitude do sinal de corrente
- $Z(\omega)$ - Impedância em função da frequência
- R - Resistência
- $|Z|$ - Módulo do valor de impedância
- Z' - Parte real do valor de impedância
- Z'' - Parte imaginária do valor da impedância
- C - Capacitância
- Q - Carga armazenada no capacitor
- Z_C - Impedância do capacitor

Z_{RC}	- Impedância do circuito RC
P	- Resistividade
A	- Área da amostra
M	- Cátion
X	- Grupo H ou o grupo aquilo R.
λ	- Comprimento da onda
d_{hkl}	- Distância interatômica
ϕ	- Ângulo de incidência da faixa difratada.
d_C^P	- Densidade do corpo de prova em estudo
d_L	- Densidade da água
m_C^P	- Peso do corpo de prova seco
m_U	- Peso do corpo de prova úmido
m_{AP}^P	- Peso do corpo de prova imerso na água
ρ_{rm}	- Densidade teórica por regra das misturas
W_c	- Percentual em peso da fase cúbica
W_T	- Percentual em peso da fase tetragonal
d_{ma}	- Densidade aparente
$A-9\%$	- Amostra de ZrO_2 com 9% de dopagem total de Y_2O_3
$B-8\%$	- Amostra de ZrO_2 com 8% de dopagem total de Y_2O_3
$C-7\%$	- Amostra de ZrO_2 com 7% de dopagem total de Y_2O_3
$D-6\%$	- Amostra de ZrO_2 com 6% de dopagem total de Y_2O_3
E_a	- Energia de ativação
O_2	- Moléculas de Oxigênio
O^{-2}	- Íons de Oxigênio
CO	- Monóxido de Carbono

LISTA DE ABREVIATURAS

CTR	- Concentrado de terras raras
OTR	- Óxidos mistos de terras raras
m-ZrO ₂	- Óxido de Zircônia na sua fase Monoclínica
t-ZrO ₂	- Óxido de Zircônia na sua fase Tetragonal
c-ZrO ₂	- Óxido de Zircônia na sua fase Cúbica
PSZ	- Zircônia Parcialmente Estabilizada
YSZ	- Zircônia Totalmente Estabilizada
TZP	- Zircônia Tetragonal Policristalina
IPEN	- Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares
A-9%	- Amostra de ZrO ₂ com 9% de dopagem total de Y ₂ O ₃
B-8%	- Amostra de ZrO ₂ com 8% de dopagem total de Y ₂ O ₃
C-7%	- Amostra de ZrO ₂ com 7% de dopagem total de Y ₂ O ₃
D-6%	- Amostra de ZrO ₂ com 6% de dopagem total de Y ₂ O ₃
DRX	- Difractometria de Raios - X
FTIR	- Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
LaMav	- Laboratório de Materiais Vítreos
GSAS	- General Structure Analysis System
EMF	- Força Eletromotriz Gerada(V)

1- INTRODUÇÃO:

Atualmente, a pesquisa de materiais baseia-se na obtenção dos produtos com características específicas, razão pela qual é dedicado mais tempo e recursos econômicos para investigação dos métodos de sínteses, que permitem obter os materiais com as características desejadas, garantindo sua reprodutibilidade. (Rodríguez, 2001).

Os materiais cerâmicos podem ser classificados em materiais cerâmicos tradicionais e materiais cerâmicos avançados, encontrando-se nos materiais tradicionais as argilas e os feldspatos, utilizados principalmente na fabricação de porcelanas, tijolos e louça sanitária. Dentre os materiais cerâmicos avançados, caracterizados pela sua elevada pureza, encontram-se a alumina (Al_2O_3), o carbetto de silício (SiC), o nitreto de silício (Si_3N_4), a Zircônia (ZrO_2), entre outros (Díaz, 1999). Estes materiais têm larga aplicação industrial, destacando-se pela sua elevada dureza, estabilidade térmica, resistência ao desgaste, resistência mecânica, resistência à corrosão e comportamento magnético e/ou ótico que possibilita diversas aplicações em diferentes áreas, principalmente em usos elétricos.

As propriedades do óxido de zircônio (ZrO_2) dependerão das fases cristalizadas. Por exemplo, a fase monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$), estável à temperatura ambiente, é usada na fabricação de recobrimentos abrasivos e pigmentos inorgânicos (Carda, 1992). As fases tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) e cúbica ($c\text{-ZrO}_2$) não são estáveis à temperatura ambiente, fazendo-se necessária a adição de óxidos estabilizantes (Mineiro, 2007). A zircônia tetragonal é utilizada na fabricação de próteses dentárias pela elevada dureza. A fase cúbica é comumente empregada na fabricação de eletrólitos sólidos nos sensores de oxigênio e células combustíveis, pela adequada resposta elétrica que apresenta. Os óxidos estabilizantes vão substituir o cátion principal da zircônia (Zr^{+4}) por um cátion de valência menor e raio atômico e eletronegatividade semelhantes, para favorecer a formação de defeitos pontuais conhecidos como vazios de oxigênio (Mineiro, 2007).

Os óxidos estabilizantes comumente usados são MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , CaO , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 . Estes óxidos usualmente são de alto custo, pela elevada pureza que apresentam, devido aos processos complexos de síntese. Para reduzir os custos nas matérias primas, podem ser usados materiais alternativos tais como óxidos mistos de

terras raras *OTR* (Re_2O_3), os quais são obtidos a partir do carbonato de terras raras *CTR* ($Re_2(CO_3)_3$) extraído de areias monazíticas, cujo processo de obtenção é mais simples, conseqüentemente, de menor custo que a de óxidos individuais com alto grau de pureza, obtidos a partir da separação de terras raras. Estes óxidos alternativos, além de estabilizar a fase de interesse à temperatura ambiente, permitem obter resultados similares aos obtidos com os óxidos convencionais, fazendo de grande interesse a investigação dos OTR como estabilizante das fases cúbica e tetragonal da Zircônia. Na pesquisa de Freitas (2000) foi utilizado um OTR contendo 45% em massa de Y_2O_3 , para estabilizar a fase cúbica da zircônia. Foram reportados pelo autor valores crescentes na condutividade das amostras contendo adições de até 8,45 % em mol de OTR, encontrando uma condutividade de $3,48 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ a $500^\circ C$. Na pesquisa de Muñoz (2010), foram co-dopados os sistemas de zircônia-íttria ($ZrO_2:3\% \text{ Mol } Y_2O_3$ da TOSOH), por médio de mistura de óxidos, com CTR (~76 % em massa de Y_2O_3), obtendo valores máximos na condutividade na amostra contendo 3% mol de aditivo, sendo $9,12 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ a $520^\circ C$.

No presente trabalho é utilizada a precipitação controlada para co-dopar o sistema zircônia-íttria ($ZrO_2:3\% \text{ Mol } Y_2O_3$ -ref da TOSOH), com um concentrado de terras raras, contendo como componente majoritário o óxido de ítrio (~76 % em massa), com o objetivo de determinar a quantidade de dopagem adequada para obter o valor máximo de condutividade iônica e visar sua possível aplicação como eletrólito sólido em sensores de oxigênio. O principal resultado deste trabalho, obtido por espectroscopia de impedância, revelou um aumento na condutividade de $8,05 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ (amostra sem aditivo) para $1,6 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ (amostra contendo 6% mol de aditivo), valores tomados em $520^\circ C$.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Obter o sistema $ZrO_2:3\% \text{ mol } Y_2O_3:\eta\% \text{ Mol } Re_2O_3$, $\eta=3,4,5,6$, onde Re_2O_3 é um concentrado de óxidos mistos de terras raras composto principalmente por 75% de óxido de ítrio (Y_2O_3), 12% de óxido de disprósio (Dy_2O_3), 4% de óxido de érbio (Er_2O_3), e 2% de óxido de hólmio (Ho_2O_3) e estudar suas características morfológicas, elétricas e sua possível aplicação como sensor de oxigênio.

1.1.2. Objetivos específicos

- 1.1.2.1.** Obter nanopartículas do sistema $ZrO_2:3\% \text{ mol } Y_2O_3:\eta\% \text{ Mol } Re_2O_3$ utilizando o método de precipitação controlada, tomando como parâmetros de estudo a concentração de dopante, para favorecer estabilização na fase cúbica da zircônia, e determinar a influência destes nas suas propriedades elétricas.
- 1.1.2.2.** Determinar suas características microestruturais, tais como tamanho e forma de partícula, fases cristalinas presentes e grupos funcionais existentes no material obtido.
- 1.1.2.3.** Obter eletrólitos sólidos densos, com ajuda da prensagem uniaxial e sinterização.
- 1.1.2.4.** Determinar as características elétricas mediante a técnica de impedância complexa.

No capítulo dois apresenta uma breve revisão da literatura do óxido de zircônio, da estabilização das suas fases cúbica e tetragonal a temperatura ambiente, dos óxidos utilizados como estabilizantes do óxido de zircônio, das aplicações da zircônia totalmente estabilizada, dos métodos utilizados para medições da resistividade, e finalmente dos métodos de obtenção do óxido de zircônio.

No capítulo três é exposta a metodologia empregada para a obtenção dos sistemas de zircônia-ítria, $ZrO_2:3\%mol Y_2O_3$ (TOSOH) co-dopados com um concentrado de terras raras $Re_2(CO_3)_3$ (IPEN) com percentagens 3, 4, 5 e 6% mol. Destacando-se o método de síntese, a precipitação controlada, seus aspectos, posteriormente são apresentados os métodos de caracterização morfológica das amostras em pó e finalmente os métodos usados na caracterizações morfológicas e elétricas dos corpos de prova compactados com prensagem uniaxial e sinterizados a $1500^\circ C$ por duas horas.

No capítulo quatro apresenta os resultados das caracterizações das amostras obtidas $ZrO_2:3\% mol Y_2O_3: \eta mol\% Re_2O_3$ com $\eta: 3,4,5,6$. Primeiramente são analisadas as caracterizações das amostras em pó, posteriormente a compactação dos corpos de prova e finalmente caracterizações das amostras sinterizadas, analisando principalmente sua densidade, fases presentes e resposta elétrica.

E finalmente no capítulo cinco são apresentadas as conclusões obtidas com o análises dos resultados das caracterizações das amostras em pó e após a sinterização.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. ZIRCÔNIO

O Zircônio (Zr), metal de transição, foi descoberto como óxido em 1789 em Berlim, Alemanha, pelo químico Martin Klaproth (Hochscheidt, 2010). Encontra-se no grupo IVB da tabela periódica, sendo amplamente estudado por apresentar uma elevada dureza, elevados pontos de ebulição e fusão. Algumas propriedades são listadas na tabela 2.1 Este elemento não é encontrado na natureza na forma de metal livre. Um dos principais compostos de interesse é a Zircônia, ou óxido de zircônio (ZrO₂), pelas suas múltiplas aplicações.

Tabela 2.1. Algumas propriedades químicas importantes do Zr. (adaptado de: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/zr.htm>).

Propriedades	Valor
Eletronegatividade de Pauling	1,4
Ponto de fusão	1852 °C
Ponto de ebulição	3580 °C
Entalpia de vaporização	58,2 Kj/mol
Entalpia de fusão	16,9 Kj/mol
Dureza (mohs)	5
Estado de oxidação	+4
Número atômico	40
Raio covalente (Å)	1,48
Raio iônico (Å)	0,80
Densidade (g/ml)	6,98
Massa atômica (g/mol)	91,22
Configuração eletrônica	[Kr]4d ² 5s ²

2.2. ÓXIDO DE ZIRCÔNIO (ZrO₂)

As fontes principais do óxido de zircônio são o Zircão (ZrSiO₄) e a *baddeleyita* (ZrO₂). Suas reservas encontram-se principalmente na Austrália, Brasil, Índia, Rússia e

Estados Unidos. O ZrO_2 é um material de grande interesse industrial, caracterizado pelas suas diversas aplicações na área de pigmentos cerâmicos, próteses dentárias, na fabricação de aparelhos químicos e instrumentos cirúrgicos, sensores de oxigênio e células combustíveis (Farhikhtet, 2010); (Cabrera, 2009); (Diaz, 2011).

2.3. FASES CRISTALINAS DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

O óxido de zircônio puro apresenta polimorfos na sua estrutura cristalina dependendo das pressões e temperaturas nas quais ele se encontre, podendo ser principalmente: monoclinica (m- ZrO_2), tetragonal (t- ZrO_2) e cúbica (c- ZrO_2), (Campo, 2011).

2.3.1. Fase Monoclinica (m- ZrO_2)

O óxido de zircônio puro encontra-se na fase monoclinica (*Badeleyita*), estado mais comum, desde temperatura ambiente até aproximadamente 1170°C. Apresenta estrutura fluorita distorcida (Arato, 1995). Na sua estrutura cada íon Zr^{4+} está envolvido por sete íons de oxigênio, sendo 2,07Å a distância de separação para três dos sete íons de oxigênio e de 2,21Å para os outros quatro íons de oxigênio (Moraes, 2004). Tem aplicações na fabricação de pigmentos cerâmicos (Carda, 1992), e catalisador sólido (Hernandez, 2009).

2.3.2. Fase Tetragonal (t- ZrO_2)

A fase tetragonal do óxido de zircônio puro é estável, para temperaturas na faixa de 1170°C até 2370°C. Na sua estrutura existem oito íons de oxigênio para cada íon do Zr^{4+} ; quatro com distância de 2,455 Å e os outros quatro a uma distância de 2,064 Å. Sua estrutura é similar a uma distorção da estrutura fluorita de face centrada, conhecida como fluorita distorcida (Arato, 1995). Suas aplicações são baseadas na dureza que apresenta, sendo usada na fabricação de próteses dentárias (Allahkarami, 2011).

2.3.3. Fase Cúbica (c- ZrO_2)

A fase cúbica é estável para temperaturas entre 2370°C e sua temperatura de fusão, aproximadamente 2680°C, apresentando estrutura tipo fluorita (Arato, 1995). Na

sua estrutura cada íon de Zr^{4+} tem oito íons de oxigênio a 5.124 Å (Aguila, 1998). Os íons formam uma sub-rede cúbica centrada nas faces, e os íons de oxigênio formam uma sub-rede cúbica simples.

2.4. TRANSFORMAÇÕES DE FASE

A estrutura do óxido de Zircônio (ZrO_2) apresenta três transformações reversíveis de fase, como é mostrado na figura 2.1. Estas transformações vão depender da temperatura e pressão à que o óxido seja submetido, envolvendo assim alterações no volume da sua célula unitária, influenciando diretamente as aplicações do material (Arato, 1995).

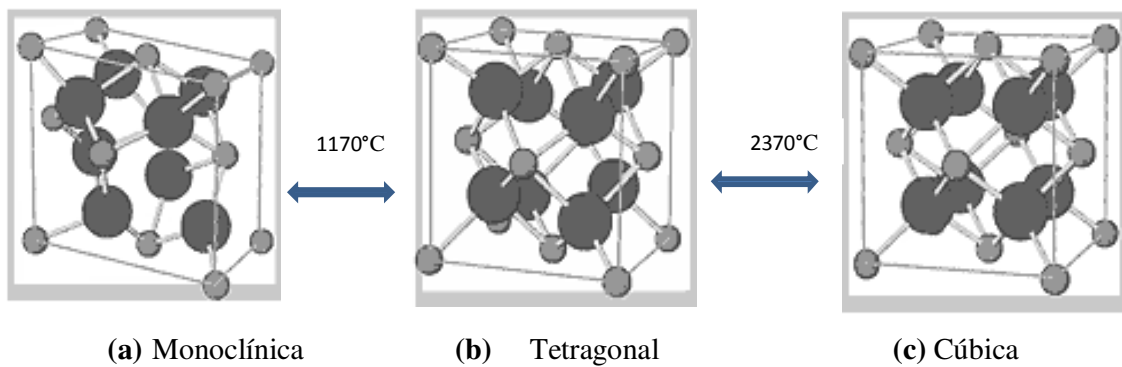


Figura 2.1. Estruturas cristalinas do óxido de zircônio nas suas fases (a) Monoclínica (b) Tetragonal (c) Cúbica (Pinheiro, 2008).

2.4.1 Transformação martensítica

A transformação martensítica ocorre no momento que a $t-ZrO_2$ é resfriado a temperaturas menores de 1170°C, favorecendo assim a formação da fase $m-ZrO_2$, ocasionando um aumento no volume da célula em aproximadamente 3 a 5% (Pinheiro, 2008). Este aumento promove trincas no material promovendo danos. Por essa razão a fabricação de componentes refratários de zircônia pura não é viável para temperaturas acima de 1170°C (Arato, 1995).

Com a finalidade de manter estável a fase de interesse, seja a tetragonal ou cúbica, à temperatura ambiente, são necessárias adições de óxidos estabilizantes à estrutura da

zircônia. A finalidade desta adição é substituir o cátion Zr^{4+} por um cátion de valência menor, além de raio atômico e eletronegatividade semelhantes (Mineiro, 2007), para favorecer a formação de defeitos pontuais conhecidos como vazios de oxigênio. Os óxidos estabilizantes comumente usados são MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , CaO , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 e Gd_2O_3 (Yamagata, 2004); (Aguila, 1998). Para os sistemas contendo Re_2O_3 , onde Re são: Sc, Yb, Er, Gd, Y (Muñoz, 2010) a criação de defeitos poderia ocorrer da forma apresentada na figura 2.2:

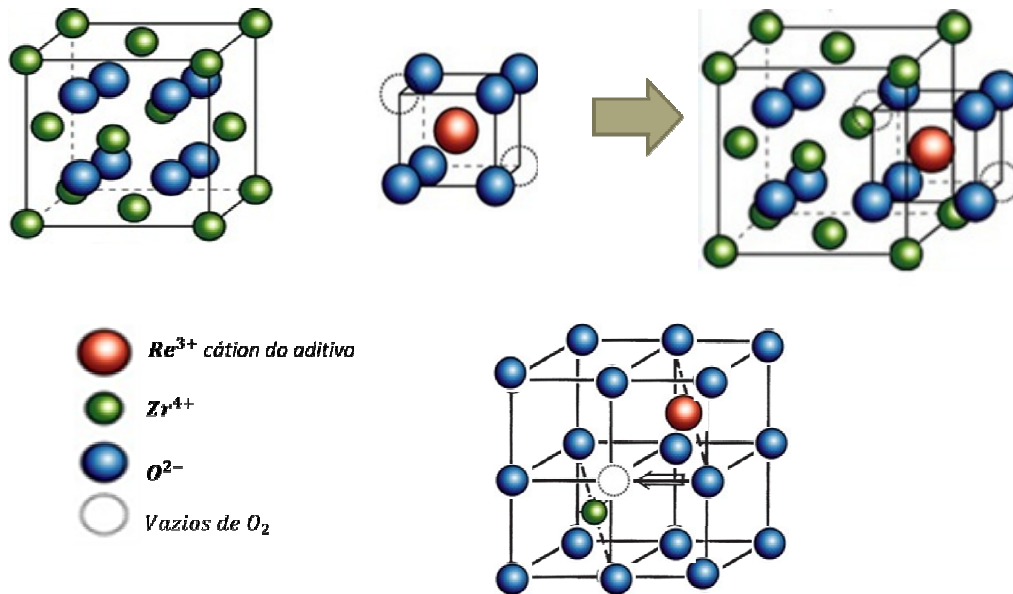
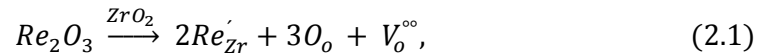


Figura 2.2.(a) ZrO_2 (b) Re_2O_3 (c) Substituição do cátion Zr^{4+} pelos cátions de Re^{3+} (d) vazios gerados pela substituição (adaptado de <http://dióxidodecirconio.blogspot.com.br/2011/05/óxido-de-circonio-propiedades-y.html>).

Na figura 2.2 é apresentada a incorporação dos íons dos óxidos da forma Re_2O_3 na estrutura da zircônia, no momento da substituição, sendo possível observar que cada átomo de Re^{3+} gera vazios de oxigênio. Os vazios de oxigênio são criados para garantir a eletroneutralidade do composto, como pode ser visto na notação de Kroger Vink (Freitas, 2000):



onde:

Re'_{Zr} : Cátion Re^{3+} substituindo o cátion Zr^{4+} (com carga +);

O_o : Oxigênio tomando o valor do oxigênio;

V_o° : Vazio de oxigênio gerado para o balanço de carga;

A quantidade de fase estabilizada dependerá do teor de óxido estabilizante utilizado, como descrito do item 2.4.2 ao 2.4.4.

2.4.2. Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ)

A zircônia parcialmente estabilizada usualmente é obtida com dopagens $\geq 8\%$ mol de MgO (Yoshimura et al, 2007); $\geq 8\%$ mol CaO e de 3 a 4% mol com óxidos de ítrio (Moraes, 2004). Com a possibilidade de alcançar mistura das fases cúbica e tetragonal metaestável à temperatura ambiente, estes materiais são de grande interesse pela sua alta resistência ao desgaste (Fernandez et al, 1999), com aplicações em anéis de trefilação e próteses dentárias (da Silva, 2010). A zircônia PSZ típica apresenta uma microestrutura de grãos cúbicos cujo tamanho está na faixa de 40 μm - 60 μm com precipitados submicrométricos tetragonais e monocínicos, finamente dispersos (Moraes, 2004).

2.4.3. Zircônia Totalmente Estabilizada (YSZ)

A zircônia totalmente estabilizada na sua fase cúbica a temperatura ambiente é obtida com 16 % mol de CaO, 16 % mol de MgO (Moraes, 2004), 8-9% mol de Y_2O_3 (Badwal 1992), entre outros. Adequada para aplicações como sensor de oxigênio e célula combustível, pela apropriada resposta elétrica que apresenta. Sua estrutura se torna uma solução sólida cúbica, a qual não apresenta transformação de fase da temperatura ambiente até 2500 °C (Moraes, 2004).

2.4.4. Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP)

Na zircônia tetragonal policristalina é obtida a fase tetragonal estabilizada, utilizando baixas percentagens de dopagens com óxidos estabilizadores, como por exemplo, 4 % - 5 % em peso de Y_2O_3 . Suas diversas aplicações são baseadas nas propriedades termomecânicas (Tadokoro e Mucillo, 2000). A zircônia TZP típica apresenta uma microestrutura de grãos de zircônia predominantemente tetragonais na faixa de 1 μm a 5 μm (Moraes, 2004).

Neste trabalho, busca-se a zircônia estabilizada na sua fase cúbica, porque esta apresenta adequadas propriedades condutoras, com possíveis aplicações na fabricação de eletrólito sólido utilizado em sensor de oxigênio.

No trabalho de Peters (2008) é analisada a condutividade iônica na temperatura de 1000 °C de corpos de prova de zircônia estabilizada, utilizando diferentes teores de óxidos estabilizadores da forma Re_2O_3 , tais como o Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Y_2O_3 e Gd_2O_3 , como é apresentado na figura 2.3. Neste caso, é possível observar que a condutividade iônica do corpo de prova apresenta um valor máximo, dependente do teor de aditivo e do cátion usado para sua estabilização, sendo estabelecido que este máximo seja apresentado com o teor mínimo necessário para a estabilização da fase cúbica da zircônia. Logo após este valor máximo de condutividade é observada para todas as amostras uma diminuição desta grandeza, efeito atribuído à influência das interações de Coulomb que ocorrem entre as vacâncias e os cátions $[Y''_{Zr} - V_o^{\bullet\bullet}]^x$, $[V'_{Zr} - Y_o^{\bullet\bullet}]$, $[V''_{Zr} - V_o^{\bullet\bullet} - Y'_{Zr}]^x$ produzindo uma diminuição na mobilidade dos íons oxigênio, causando assim, a diminuição na condutividade com o aumento dos cátions de dopagem na estrutura (Peters, 2008).

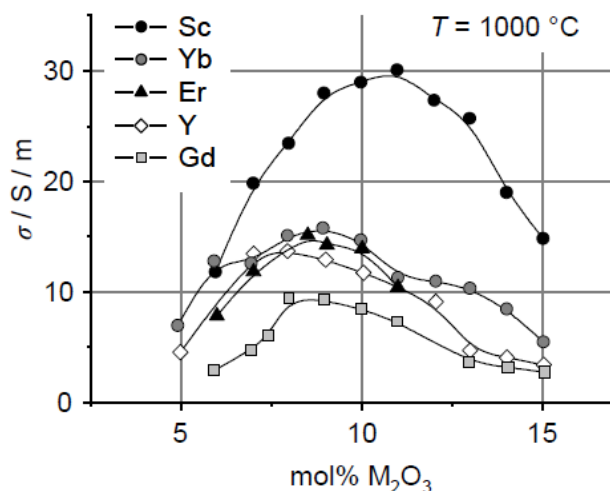


Figura 2.3. Condução elétrica a 1000°C de ZrO₂ com diferentes óxidos estabilizadores, (Peters, 2008).

Na figura 2.3 pode-se observar que a condutividade máxima é obtida com dopagem de 11% em moles utilizando Sc₂O₃. No entanto, a desvantagem do uso deste óxido é o envelhecimento térmico acelerado com conseqüente redução na condutividade iônica a altas temperaturas (Florío et al, 2004), além do seu alto custo. Pelos resultados obtidos, os sistemas ZrO₂-Yb₂O₃ apresentam melhor resposta elétrica que os sistemas ZrO₂-Y₂O₃. Todavia, a relação custo-benefício justifica utilizar os eletrólitos sólidos dos sistemas de zircônia-ítria em aplicações como sensor de oxigênio (Freitas, 2000).

O químico alemão Nerst, no ano de 1890, observou a condutividade iônica a altas temperaturas em alguns materiais cerâmicos, como a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), que age como isolante elétrico à temperatura ambiente (Mayén, 2011). A condução deste sistema é causada pelos vazios de oxigênio gerados após a adição do dopante (Y₂O₃), sendo esta condutividade dependente da quantidade de aditivo (Rivera, 2003).

Strickler e Carlson (1964) obtiverem o sistema zircônia-ítria, misturados via úmida, posteriormente prensados e sinterizados a 1800°C por 3 horas em atmosfera controlada e composta por oxigênio propano, apresentando corpos de prova com densidades aparentes na faixa de 90 a 95%. Na tabela 2.2 são apresentados os valores de condutividade iônica, encontrados por Strickler e Carlson (1964), na sua pesquisa, observando-se melhores resultados na amostra de zircônia contendo 10% em mol Y₂O₃.

Tabela 2.2. Condutividade iônica em função da quantidade de dopante nas isotermas de 800, 1000 e 1200°C (Freitas, 2000).

(% em mol) Y ₂ O ₃	Condutividade (Ω ⁻¹ . cm ⁻¹)		
	800°C	1000°	1200°C
5	8x10 ⁻³	5x10 ⁻²	1,8x10 ⁻¹
10	3x10 ⁻²	1x10 ⁻¹	3,2x10 ⁻¹
15	4x10 ⁻³	3,5x10 ⁻²	1,5x10 ⁻¹

Fonseca (2001), utilizando mistura de óxidos, obteve o sistema ZrO₂ + 8mol%Y₂O₃, sinterizado a 1350, 1400 e 1450 °C. Na difratometria de raios X foi encontrada mistura das fases monoclinica e cúbica, além do óxido de ítrio. Os valores de energia de ativação do trabalho de Fonseca (2001) são encontrados na tabela 2.3 observando os valores próprios para sistemas ZrO₂-Y₂O₃.

Tabela 2.3. Energias de ativação da amostra ZrO₂ + 8mol%Y₂O₃ a diferentes temperaturas de sinterização (Fonseca, 2001).

Energia de ativação (eV)	(1,13 +/- 0,04)	(1,07 +/- 0,12)	(1,10 +/- 0,05)
Temperatura de sinterização (°C)	1350	1400	1450

Maeland (2009), mediante o método de síntese Sol-gel, e utilizando materiais orgânicos, sintetizou o sistema 4YSZ (ZrO₂ + 4 mol% Y₂O₃), obtendo corpos de prova com densidade entre 87 e 97% da densidade teórica. Os valores de condutividade obtidos a diferentes temperaturas são encontrados na tabela 2.4.

Tabela 2.4. Condutividade (Ω⁻¹. cm⁻¹) da melhor amostra obtida na pesquisa de Maeland (2009).

Temperatura °C	497.8	596.7	799.8	850	899.3	989.8
Condutividade (Ω ⁻¹ . cm ⁻¹)	7.450E ⁻⁴	3.315E ⁻³	0.0257	0.037*	0.0512	0.0881

Com o objetivo de reduzir os custos no método de síntese, são utilizadas misturas de óxidos de terras raras, para estabilizar as fases da zircônia a temperaturas menores, obtendo-se resultados similares aos da zircônia dopada com os materiais estabilizadores descritos anteriormente (Kuranaga et al, 2005).

Freitas (2000), por meio de precipitação controlada, estabilizou a zircônia na sua fase cúbica utilizando como óxido estabilizador um concentrado de terras raras (OTR) ricas em ítrio (45% em peso) variando a concentração entre 10 e 35% em massa, obtendo-se corpos de prova com 97% da densidade teórica. Na tabela 2.5 são apresentados os valores da condutividade com a variação da temperatura, para as diferentes amostras.

Tabela 2.5. Condutividade iônica obtida experimentalmente, em função da composição de OTR para algumas temperaturas (Freitas, 2000).

CERAMICAS	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
2ZTR13	$3,42 \times 10^{-4}$	$1,42 \times 10^{-3}$	$5,50 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-2}$	$4,18 \times 10^{-2}$	$7,66 \times 10^{-2}$
2ZTR15	$9,79 \times 10^{-4}$	$2,59 \times 10^{-3}$	$8,17 \times 10^{-3}$	$2,57 \times 10^{-2}$	$5,78 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-1}$
2ZTR17	$1,95 \times 10^{-3}$	$4,47 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$3,11 \times 10^{-2}$	$7,29 \times 10^{-2}$	$1,32 \times 10^{-1}$
2ZTR17,5	$1,67 \times 10^{-3}$	$3,76 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-3}$	$3,34 \times 10^{-2}$	$7,60 \times 10^{-2}$	$1,34 \times 10^{-1}$
2ZTR18	$1,83 \times 10^{-3}$	$4,10 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-2}$	$3,45 \times 10^{-2}$	$7,88 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-1}$
2ZTR18,5	$1,71 \times 10^{-3}$	$3,48 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$3,19 \times 10^{-2}$	$7,71 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-1}$
2ZTR19	$1,66 \times 10^{-3}$	$2,96 \times 10^{-3}$	$9,82 \times 10^{-3}$	$2,87 \times 10^{-2}$	$6,99 \times 10^{-2}$	$1,28 \times 10^{-1}$
2ZTR21	$1,04 \times 10^{-3}$	$2,32 \times 10^{-3}$	$7,32 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-2}$	$5,36 \times 10^{-2}$	$9,67 \times 10^{-2}$
2ZTR23	$5,3 \times 10^{-4}$	$9,32 \times 10^{-4}$	$2,63 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-2}$	$3,92 \times 10^{-2}$	$7,38 \times 10^{-2}$

Segundo Freitas (2000), observando a tabela 2.5, a isoterma em 900°C mostra que o melhor valor para a condutividade foi alcançado pela cerâmica 2ZTR18 (18% em massa) e foi de $1,38 \times 10^{-1} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$, indicando que o sistema estudado OTR-ZrO₂ mostrou ser bastante promissor para eletrólitos sólidos dos sensores de oxigênio.

Muñoz (2010), preparou pelo método de mistura de óxidos o sistema ZrO₂:3mol%Y₂O₃: n wt% OTR (n= 5.39, 10.54, 15.45), obtendo mistura das fases tetragonal e cúbica da zircônia em todas as amostras. Após a conformação e a sinterização a 1500 °C por duas horas, as densidades encontradas foram de aproximadamente 95% da teórica. Os melhores resultados de condução elétrica foram

obtidos para a amostra contendo 3% mol de aditivo de terras raras, sendo $9,12 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 520°C .

2.5. DIAGRAMA DE FASES

No diagrama de fases do sistema zircônia-ítria, apresentado na figura 2.4, é mostrada a influência da adição do óxido de ítria na estrutura cristalina da zircônia, indicando que é favorecida a transformação de fases, dependendo da quantidade de óxido de ítria que seja adicionado e da temperatura.

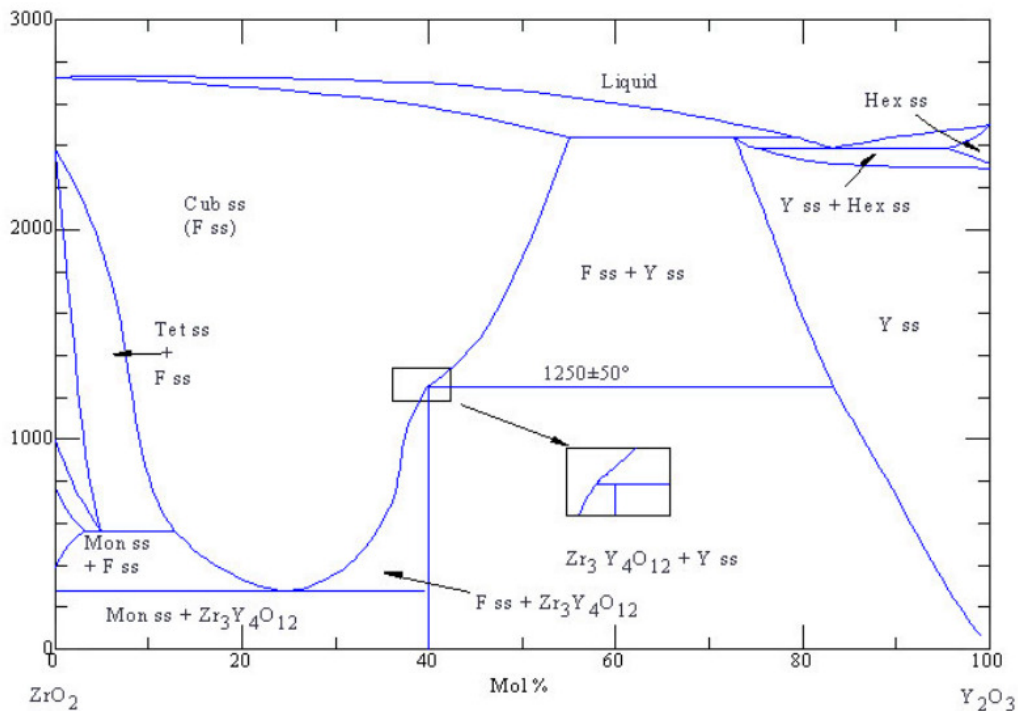


Figura 2.4. Diagrama de fases completo do ZrO_2 dopado com Y_2O_3 (Stubican, 1978).

Do diagrama de fases podemos ver que, a zircônia pura transforma-se na sua fase cúbica a temperaturas maiores do que 2400°C aproximadamente. Todavia, com adições controladas de ítria, é possível obter esta transformação de fase a temperaturas mais baixas. Adições excessivas, na faixa de 40% mol, vão favorecer a formação de uma nova fase estável, a $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$, que não tem interesse tecnológico por atuar como isolante elétrico. Na figura 2.5 é apresentado o diagrama binário de fases Zircônia- Ítria até uma adição de aproximadamente 12% Mol de Ítria.

Particularmente, no diagrama de fases parcial da figura 2.5, pode-se observar que a zircônia pura tratada termicamente a 1500°C é encontrada na sua fase tetragonal, fase

que permanece estável com adições de ítrio de até 4% mol. Entretanto, com adições maiores, é encontrada uma mistura das fases tetragonal e cúbica, até alcançar sua completa estabilização da fase cúbica com aproximadamente 9% mol de ítrio.

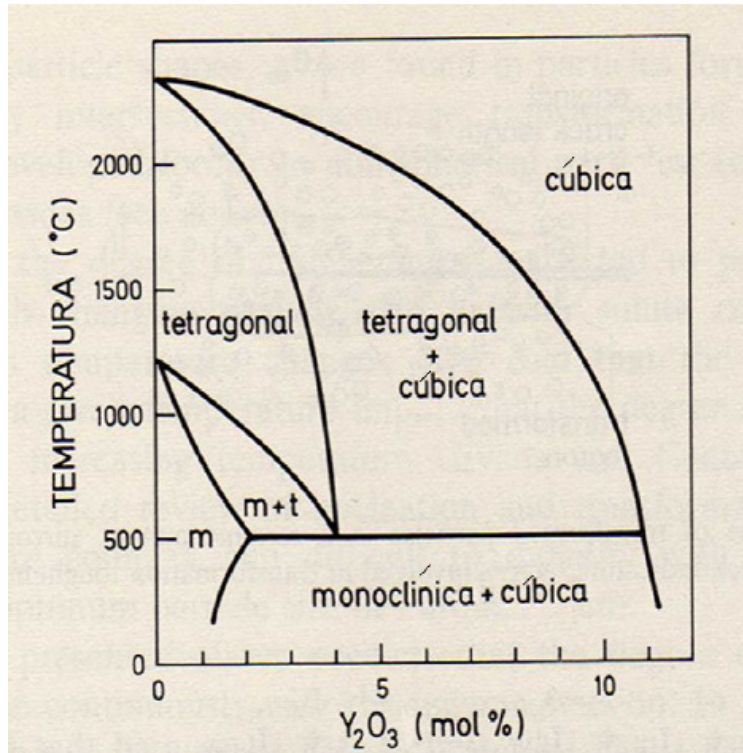


Figura 2.5. Diagrama de fases resumido do ZrO_2 dopado com Y_2O_3 (Zhuiykov, 2008).

2.6 APLICAÇÕES DA ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA

Sabe-se que a fase cúbica da zircônia tem melhores propriedades elétricas, quando comparada com a zircônia tetragonal e monoclinica (Grosso, 2012). Entretanto a temperatura de obtenção, no óxido puro, é aproximadamente de $2360^{\circ}C$, impossibilitando sua utilização. Contudo, substituindo alguns cátions Zr^{+4} com óxidos estabilizadores, faz-se possível obter a fase cúbica, estável à temperatura ambiente, facilitando aplicações como eletrólitos sólidos na fabricação de sensores de oxigênio, células o combustível de óxido sólido, entre outros (Muccillo, 2008).

2.6.1 Zircônia estabilizada para aplicações como célula combustível

A célula combustível é encarregada de transformar a energia química diretamente em energia elétrica com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot (Minh,1993), usando como possível combustível o hidrogênio e como oxidante o oxigênio, que são abundantes na crosta terrestre. A célula combustível é constituída basicamente por um eletrólito separando dois eletrodos (ânodo e cátodo). O eletrólito deve facilitar a condução dos íons (H^+ , OH^- , O_2^- , CO_3^{2-}) entre os eletrodos. Uma disposição resumida da célula combustível é apresentada na figura 2.6.

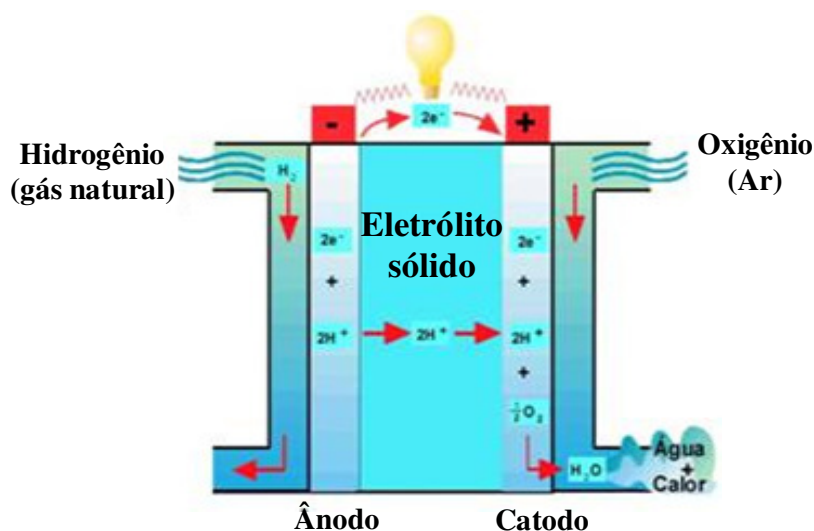


Figura 2.6. Esquema de funcionamento da célula combustível,

(<http://cienciasexatas2010.blogspot.com.br/2010/09/como-fisica-pode-ajudar-com-o.html>).

Geralmente o eletrólito sólido é fabricado utilizando materiais cerâmicos. Dentre os materiais cerâmicos mais pesquisados pelas suas capacidades de facilitar a condução iônica destacam-se cerâmicas a base de zircônia dopada com ítria (Florio, 2004), e Céria dopada com Gadolínia (Souza et al, 2006) ou Ítria (Pei Fu, 2008). As células combustíveis de óxido sólido alcançam altas temperaturas de operação ($1000^{\circ}C$) (Attia, 1997).

2.6.2. Zircônia estabilizada para aplicações como sensor de oxigênio

O sensor de oxigênio (sonda lambda) apresentado na figura 2.7 é utilizado no tubo de escapamento dos automóveis para medir as concentrações de oxigênio nos gases de exaustão. É composto por um eletrólito sólido de forma tubular, fechado num dos seus

extremos, composto de zircônia estabilizada com ítrio, tendo as faces, tanto a externa como interna, recobertas por uma camada fina do eletrodo de platina, da forma apresentada na figura 2.8 (Freitas, 2000).



Figura 2.7. Sensor de oxigênio de sonda lambda.

<http://www.dicasmecanicas.com/2010/05/sonda-lambda-sensor-oxigenio/>.

O eletrólito sólido deve permitir o transporte dos íons de oxigênio entre os eletrodos. Por essa razão deve cumprir com as algumas condições (Weppner, 1983):

- Alta condutividade iônica;
- Alta densidade;
- Alta resistência ao choque térmico.

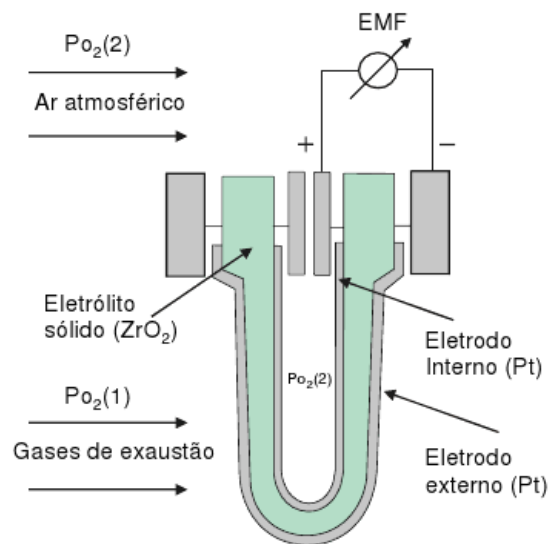
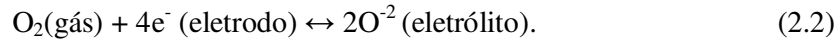
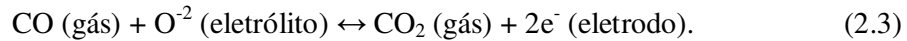


Figura 2.8. Funcionamento do sensor de oxigênio (sonda lambda).

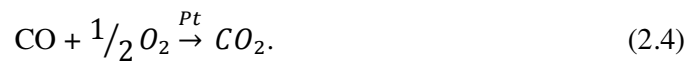
O eletrodo externo deve favorecer a transformação das moléculas de oxigênio (O_2) em íons de oxigênio (O^{2-}), por meio da seguinte reação (Freitas, 2000):



se o monóxido de carbono (CO) estiver presente, outra reação eletroquímica também é possível:



por tanto, a reação catalítica deverá ocorrer na superfície do eletrodo de platina:



O elétrodo interno está exposto à pressão parcial de oxigênio do ambiente, e o externo, ao gás de exaustão, fazendo que estejam submetidos a pressões parciais de oxigênio diferentes. O eletrodo interno está submetido à pressão parcial PO_2 (2) e o eletrodo externo a PO_2 (1), gerando a condução dos íons O^{2-} , pelos vazios do eletrólito, causando assim uma corrente iônica e uma força eletromotriz entre os eletrodos. A força eletromotriz (*EMF*) depende das pressões parciais de oxigênio e da temperatura de operação do sensor, sendo representada pela equação de Nerst (Freitas, 2000):

$$EMF = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{PO_2(1)}{PO_2(2)} \right) \quad (2.5)$$

onde:

EMF: força eletromotriz gerada(V);

R: Constante dos gases (8,31439 J/K mol);

F: Constante de Faraday (96485,3 J/V eq.g);

T: Temperatura de operação (K);

PO_2 (1): Pressão parcial do oxigênio no gás de exaustão (% em volume);

PO_2 (2): Pressão parcial do oxigênio no ambiente (~21% em volume).

Para a correta combustão é necessário que o ar e o combustível estejam misturados numa determinada proporção ou relação estequiométrica. Num motor à gasolina a relação ideal de ar-combustível é 14,7:1gr. (Freitas, 2000) Na prática, essa proporção varia, alcançando valores entre de 12 a 16, sendo os limites de funcionamento da

combustão no motor. Para uma relação de ar-gasolina 12:1 a mistura é denominada “rica”, mas para uma relação 16:1 o motor tem escassez do combustível, sendo chamada de “mistura pobre”. A relação entre a quantidade de ar necessária para produzir uma combustão completa e a quantidade de ar real é chamada de Fator lambda, apresentada na tabela 2.2 e dada pela equação 2.6 (Cabrera, 2009):

$$\text{Lambda } (\lambda) = \frac{\text{Massa de ar proporcionado}}{\text{Massa de ar necessaria}} . \quad (2.6)$$

Tabela 2.6. Valores de lambda utilizados no sensor de oxigênio, para misturas de Ar e de combustível.

Valor de lambda (λ)	Ar na mistura	Combustível na mistura	mV
=1	Ideal	Ideal	450-500
<1	Escassez de ar	Mescla rica	800-1000
>1	Excesso de ar	Mescla pobre	100

2.7. MEDIÇÕES DE RESISTIVIDADE

Os métodos de caracterização comumente usados para medição da resistividade elétrica de eletrólitos sólidos são o método de quatro pontas e espectroscopia de impedância. A seguir é apresentada uma breve descrição de cada método.

2.7.1. Medição da resistividade pelo método das quatro pontas

O método das quatro pontas é amplamente utilizado na medição da resistividade elétrica de eletrólitos sólidos para aplicações como sensor de oxigênio (Freitas, 2000), (Strickler e Carlson, 1964). No corpo de prova, com os contatos elétricos confeccionados previamente, são colocadas quatro pontas, duas no interior e duas externas, como mostrado na figura 2.9. O método consiste em aplicar à amostra uma corrente elétrica I , nas pontas externas e medir a diferença de potencial V nos terminais internos.

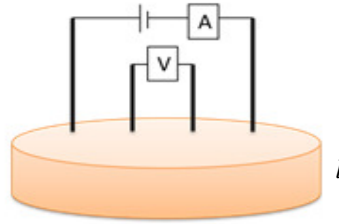


Figura 2.9. Método das quatro pontas.

A condutividade σ é calculada pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{l}{V} \cdot \frac{C}{l}, \quad (2.7)$$

onde C é uma constante relacionada com a geometria da amostra e a distribuição dos contatos elétricos e l é a espessura da amostra.

2.7.2. Espectroscopia de impedância ou método das duas pontas

Esta técnica não destrutiva é comumente utilizada nas análises da resposta elétrica de diversos materiais, sejam sólidos ou líquidos, sendo de grande utilização para aplicações biomédicas (Othman e Sacristán, 2001), caracterizações de sensores de oxigênio e células combustíveis (Aviles, 2006), entre outras.

Para os testes de impedância complexa é necessário que nos corpos de prova sejam depositados eletrodos de um material condutor, como por exemplo, a platina. O método consiste em submeter o corpo de prova a um estímulo elétrico alternado, $V(\omega) = V_0 e^{i\omega t}$, de frequência variável ω , (comumente na faixa de 10^{-2} a 10^7 Hz) proporcionando sua resposta, também alternada, $I(\omega) = I_0 e^{i(\omega t + \theta)}$, em fase diferente, sendo θ a diferença de fase entre a tensão e a corrente.

A impedância complexa $Z(\omega_i)$ indica a oposição que o dispositivo oferece ao fluxo de corrente aplicado, sendo o quociente entre o estímulo e a resposta medida, dado por:

$$Z(\omega_i) = \frac{V(\omega_i)}{I(\omega_i)} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \theta)}} = \frac{V_0}{I_0} e^{-i\theta}, \quad (2.8)$$

onde ω é a frequência angular do sinal aplicado. A impedância $Z(\omega)$ é uma grandeza imaginária e a representação no plano complexo, em termos das partes real e imaginária da impedância está apresentada na figura 2.10.

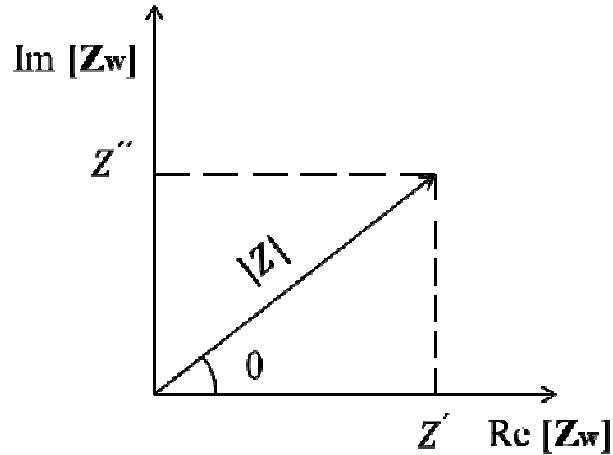


Figura 2.10. Representação da impedância no plano complexo, com sua parte real e imaginária.

A impedância elétrica (Z) é um conceito mais geral que a resistência (R) porque inclui os efeitos indutivos e capacitivos e assim considera a diferença de fase no tratamento matemático. Utilizando a equação de Euler para escrever $Z(\omega)$ na forma retangular, e representá-la no plano complexo, tem-se (Muñoz, 2010):

$$Z = Z' + jZ'', \quad (2.9)$$

$$Z' = \text{Re}[Z] = Z \cos \theta, \quad (2.10)$$

$$Z'' = \text{Im}[Z] = |Z| \sin \theta, \quad (2.11)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right). \quad (2.12)$$

onde a parte real (Z') é denominada resistência (R) e a parte imaginária (Z'') reatância.

A amostra a ser analisada é colocada entre dois eletrodos, podendo-se modelar como um circuito RC em paralelo como é indicado na figura 2.11. Neste caso, R representa a resistência do material e C a capacitância do capacitor que é formada entre as placas paralelas (eletrodos separados por o material a ser analisado):

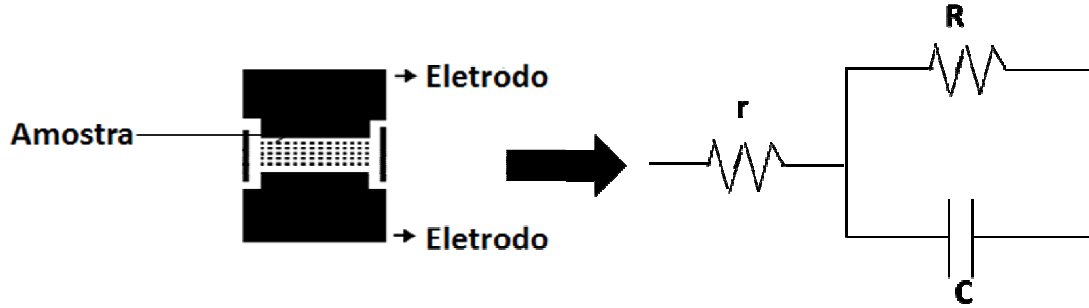


Figura 2.11 Composição de uma resistência r em série com o circuito RC em paralelo, (adaptado de Álbisson, 1994).

A impedância de um elemento resistivo é a própria resistência $Z_R=R$. Para um capacitor ideal, tem-se que a capacitância é dada por $C = \frac{Q}{V}$, onde Q é a carga armazenada no capacitor e V a tensão entre suas placas.

Como a corrente I pode ser descrita da forma $I = \frac{dQ}{dt}$, e a tensão: $V=V_0 e^{i\omega t}$, tem-se:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega CV_0 e^{i\omega t} . \quad (2.13)$$

A impedância do capacitor é dada da seguinte forma:

$$Z_C = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{i\omega CV_0 e^{i\omega t}} = \frac{1}{i\omega C} . \quad (2.14)$$

Para o circuito da figura 2.11 a impedância equivalente é:

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} , \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{R} + i\omega C = \frac{1+i\omega RC}{R} , \quad (2.16)$$

$$Z_{RC} = \frac{R}{1+i\omega RC} . \quad (2.17)$$

A impedância total do circuito é:

$$Z = Z_r + Z_{RC} , \quad (2.18)$$

$$Z = r + \frac{R}{1+i\omega RC} . \quad (2.19)$$

Multiplicando o numerador e denominador do segundo termo da equação 2.19 por $(1 - i\omega RC)$ tem-se:

$$Z = r + \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{(\omega R^2 C)}{1 + (\omega RC)^2}. \quad (2.20)$$

A resposta em frequência do circuito equivalente pode-se expressar, com uma parte real e uma imaginária tal que Muñoz, (2010):

$$\text{Re}[Z(\omega)] = Z' = r + \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2}, \quad (2.21)$$

$$\text{Im}[Z(\omega)] = Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}. \quad (2.22)$$

A parte imaginária (Z'') em função da parte real (Z'):

$$Z' = r + Z'' \frac{1}{-\omega RC} \rightarrow (Z' - r) \omega RC = -Z''.$$

Finalmente da forma:

$$\omega RC = \frac{-Z''}{Z' - r}, \quad (2.23)$$

e substituindo ωRC na parte real:

$$Z' = r + \frac{R}{1 + \left(\frac{-Z''}{Z' - r}\right)^2}. \quad (2.24)$$

Desenvolvendo matematicamente:

$$(Z' - r)^2 - R(Z' - r) + (Z'')^2 = 0. \quad (2.25)$$

Escrita na forma de quadrado perfeito, após a adicionar $\frac{R^2}{4}$ em ambos os lados:

$$\left[Z' - \left(\frac{R}{2} + r\right)\right]^2 + [Z'']^2 = \left[\frac{R}{2}\right]^2. \quad (2.26)$$

Comparando a equação 2.27 com equação da circunferência, o centro C é dado da seguinte forma:

$$C = \left(-\frac{R}{2} + r, 0\right). \quad (2.27)$$

A expressão anterior pode ser representada no plano complexo pelo diagrama de Nyquist, (figura 2.12), sendo o diâmetro do semicírculo a informação da resistência R . A frequência angular aumenta da direita para a esquerda. Para altas frequências o vetor é igual a zero, e para baixos valores de frequência o vetor adquire valores de $Z' = R$ e $Z''=0$ (Muñoz, 2010).

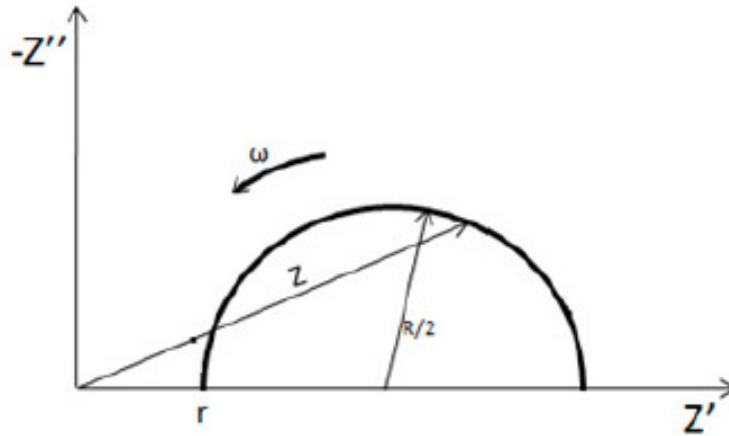


Figura 2.12 Representação da impedância no plano complexo, diagrama de Nyquist característico de um circuito composto por uma resistência r em série com um circuito RC ligado em paralelo.

Para materiais policristalinos, cada um dos processos resistivo-capacitivo do material manifesta-se como um semicírculo no diagrama de Nyquist, aparecendo vários arcos relacionados com o transporte da carga através do material (Muñoz, 2010). O primeiro semicírculo é encontrado em alta frequência, associado ao interior do grão (*bulk*). Em frequências intermediárias, o semicírculo está relacionado ao contorno de grão. Os demais arcos são associados a outros processos em baixas frequências, como, por exemplo, os fenômenos de transporte de massa e de transferência de carga que ocorrem na interfase eletrodo/eletrólito (processos do eletrodo), como está apresentado na figura 2.13.

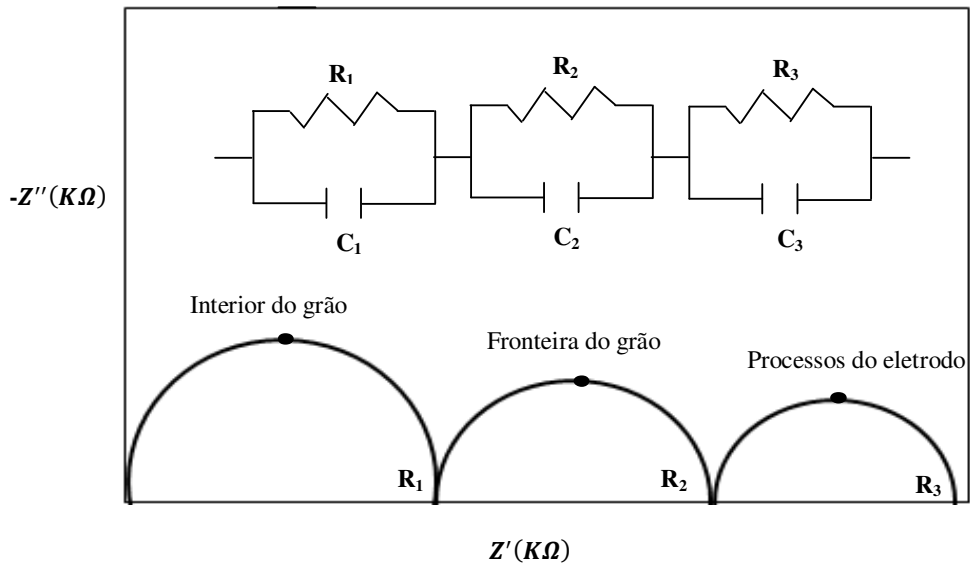


Figura 2.13. Diagrama de Nyquits dos materiais policristalinos evidenciando as diferentes contribuições de impedância.

A resistência de cada uma das contribuições é atribuída aos interceptos dos semicírculos, sendo do interior do grão R_1 , da fronteira do grão $R_2 - R_1$ e dos processos do eletrodo $R_3 - (R_1 + R_2)$, permitindo conhecer a condutividade usando alguns parâmetros geométricos da amostra, e relacionando-os com as equações 2.28 e 2.29.

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l}, \quad (2.28)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot A}, \quad (2.29)$$

onde:

ρ = Resistividade [$\Omega \cdot cm$]

A = área da amostra [cm^2]

R = resistência [Ω]

l = espessura da amostra [cm]

σ = Condutividade [$\frac{1}{\Omega \cdot cm}$]

Alem disso, pode-se conhecer a capacitância C de cada uma das contribuições, utilizando a frequência dos máximos dos semicírculos do espectro de impedância, utilizando-se a seguinte relação:

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (2.30)$$

Os valores encontrados de C podem ser atribuídos às contribuições dos processos na resistividade, de acordo com a tabela 2.7.

Tabela 2.7. Valores típicos de capacitância dos processos do material cerâmico (Irvine, et al, 1990).

Processo	Capacitância [$F \cdot cm^{-1}$]
Interior do grão	$1 \cdot 10^{-12}$
Fronteira do grão	$1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-11}$
Interfase amostra-eletrodo	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-7}$

Comparando os valores de capacitância da tabela 2.3 com os obtidos em cada semicírculo, pode-se determinar ao processo que contribui na resistência. (Gusso, 2008)

2.8. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Em trabalhos prévios (Caprioni, 2007), (Farhikhteh, et al, 2010), (Kato, et al, 1987) foram obtidos os sistemas $ZrO_2-Y_2O_3$, utilizando diferentes métodos químicos para aprimorar algumas propriedades da zircônia, estabilizando a fase de interesse dependendo da aplicação desejada. Os métodos comumente empregados são Sol-Gel, o Precursor Polimérico (Pechini), a sínteses hidrotermais, precipitação controlada e mistura de óxidos.

2.8.1. Sol-Gel

Esta técnica é utilizada para se obter materiais de composição de alta pureza, procurando-se obter nano partículas de óxidos de uma forma controlada, mediante uma suspensão coloidal das partículas solidas em uma fase líquida chamada sol, onde as partículas dispersas são muito pequenas e se mantém suspensas devido ao movimento

Browniano. Por em quanto é formado um gel, que favorece a formação de uma rede de material sólido que contém em seu interior uma fase líquida, estando os dois componentes altamente dispersos. A estrutura do gel previne a migração ou segregação dos átomos durante a secagem, assegurando homogeneidade a nível molecular. (Leitão, 2002).

Díaz, et al (2011), por meio do método sol-gel, obtiveram a zircônia estabilizada com ítria (3YSZ).

2.8.2. Precursor Polimérico (Pechini)

O método é realizado em um ambiente líquido composto de poliálcool e ácido carboxílico, geralmente ácido cítrico. A presença simultânea dos dois componentes facilita o processo de poliesterificação. A técnica favorece a formação dos complexos metálicos a partir das dissoluções concentradas dos ácidos orgânicos polifuncionais que contém sais ou óxidos dos cátions requeridos para a formação dos óxidos mistos (Ochoa et al, 2008).

O processo consiste em adicionar os sais que contem os cátions de interesse à solução viscosa do ácido cítrico com etileno glicol. A agitação constante deverá levar à conformação de uma dissolução líquida transparente. Como no sistema encontram-se presentes os cátions, podem formar-se quelatos polibásicos que experimentam a polimerização por meio do aquecimento, dando origem a uma resina viscosa. A decomposição da resina amorfa se realiza com um tratamento térmico a temperaturas menores do que 450 °C, até que o solvente seja eliminado (Ochoa et al, 2008).

2.8.3. Precipitação Controlada

No presente trabalho foi utilizado o método de precipitação controlada para sintetizar os pós de $ZrO_2:3\%mol:Y_2O_3:\eta\%molRe_2O_3$, com $\eta=3,4,5$ e 6. Este método foi escolhido porque permite reproduzir o processo e controlar as características desejadas do óxido, através dos processos de nucleação e crescimento. Na figura 2.15 pode-se observar o esquema geral do processo, destacando-se três etapas importantes: obtenção coloidal, tratamentos químicos e térmicos (Cobo, 2005).

Com o método de precipitação controlada se permite obter uma suspensão coloidal onde pode ser analisada quimicamente nas seguintes reações:

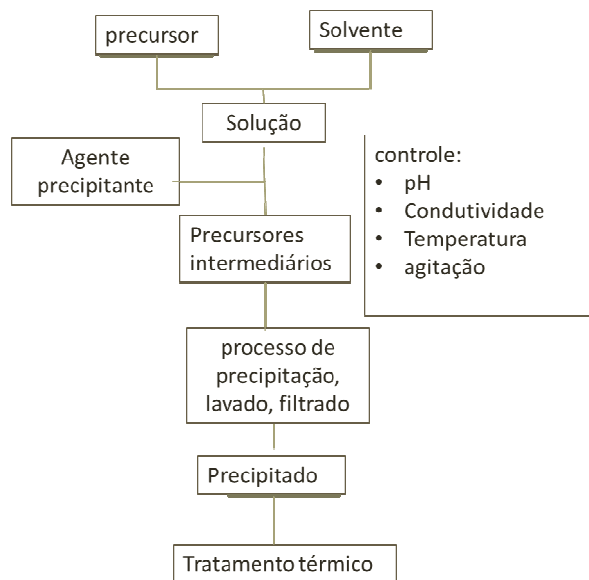
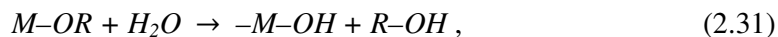


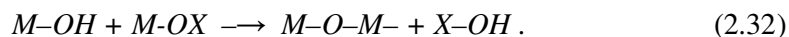
Figura 2.15. Esquema dos processos do método de precipitação controlada.

Hidrólise: Nesta etapa ocorre uma reação ácido-base entre o cátion ou anion com a água. Baseia-se no desprendimento dos prótons das moléculas de água que envolve o metal que está na primeira esfera de solvatação, como descrito na seguinte reação:



sendo M o cátion, X é o grupo H ou grupo aquilo R .

Condensação: A reação de condensação dos complexos metálicos ocorre depois da hidrólise, sendo equivalente à polimerização orgânica, formando a seguinte reação:



Nesta reação ocorre a formação de um único produto a partir da combinação de duas moléculas favorecendo a formação de uma molécula de água.

Formação da fase sólida: No processo de precipitação é formada a fase sólida partindo de uma fase líquida homogênea, iniciando-se com a formação dos “embriões”,

que posteriormente dão origem aos núcleos das partículas. O processo somente é possível quando for alcançada a condição de saturação.

Etapas do processo:

1. **Obtenção da suspensão coloidal:** Nesta etapa são formados os compostos do cátion de interesse, mediante a adição de uma base (hidróxido de amônio), à dissolução das terras raras, $Re_2(CO_3)_3$. Os complexos metaestáveis do cátion de interesse são controlados usando a informação obtida da avaliação potenciométrica do sistema e das características das fases sólida e líquida na suspensão coloidal obtida.
2. **Tratamentos químicos:** Nesta etapa ocorre a transformação dos compostos previamente obtidos, a fases mais estáveis ou a formação de novas fases, favorecendo a liberação do cátion de interesse Y^{3+} , com a redispersão das terras raras no solvente, 0.3 mol de ácido nítrico.
3. **Tratamentos térmicos:** Após a obtenção do pó através do calcinado da suspensão coloidal inicial, é necessário o tratamento térmico das amostras para a eliminação dos nitratos adquiridos no processo de síntese, visando à obtenção do produto desejado.

3-MATÉRIAS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica dos métodos de caracterização utilizados neste trabalho e a metodologia utilizada para obter os sistemas de zircônia, $\text{ZrO}_2:3\% \text{mol Y}_2\text{O}_3$ (TOSOH) co-dopados, com o concentrado de terras raras ricas em Ítria, $\text{Re}_2(\text{CO}_3)_3$ (IPEN) com percentagens 3, 4, 5 e 6% mol. Emprega-se o método de precipitação controlada, analisando-se os aspectos do método de síntese, os equipamentos e as condições requeridas nas caracterizações morfológicas e elétricas das amostras em pó e dos corpos de prova compactados com prensagem uniaxial e sinterizados a 1500°C por duas horas.

3.1. MATERIAIS

Para o presente trabalho foram utilizadas as seguintes matérias primas:

- Agente precipitante: Hidróxido de amônio (NH_4OH), VETEC;
- Solvente: solução 0,3 molar de ácido nítrico (*Cinética*);
- Zircônia parcialmente estabilizada com óxido de ítrio comercial ($ZrO_2:3\%mol Y_2O_3$) (TOSOH);
- Carbonato de terras raras ($Re_2(CO_3)_3$) (IPEN), com composição química apresentada na tabela 4.1.

Tabela 3.1. Composição do carbonato de terras raras (Hwang, 2006).

Composto	Quantidade (% massa)
Y_2O_3	75,88
Dy_2O_3	12,10
Er_2O_3	4,04
Ho_2O_3	1,94
Tb_4O_7	1,32
Yb_2O_3	0,97
Gd_2O_3	0,86
Ce_2O_3	0,46
Tm_2O_3	0,32

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No presente trabalho foi co-dopado o sistema $ZrO_2:3\%mol Y_2O_3$, um concentrado de terras raras rico em ítria (Re_2O_3), mediante o método de precipitação controlada, para aprimorar suas propriedades condutoras utilizando um material de baixo custo. Na figura 3.1 é apresentado o fluxograma seguido para o desenvolvimento do trabalho.

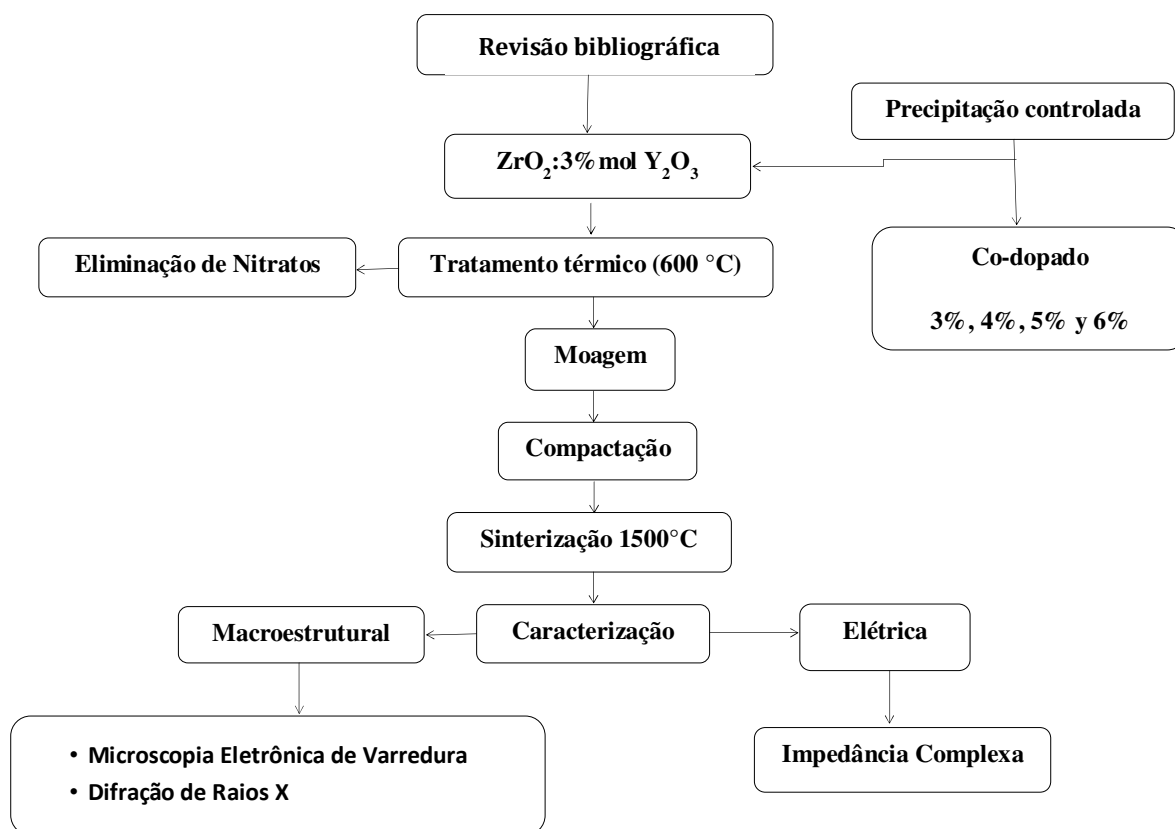


Figura 3.1. Fluxograma das etapas do trabalho.

Para efeito de distinção das amostras obtidas neste trabalho, as mesmas foram identificadas por nomes diferenciados. As quatro amostras estão nomeadas em ordem alfabética, A, B, C e D, seguido de um número que indica a quantidade em moles de dopante total de Y_2O_3 , conforme apresentado na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Teores de aditivos das terras raras nas amostras.

Nome da amostra	Porcentagem da adição	Dopagem total com Y_2O_3
	Re_2O_3 (moles)	(moles)
A-9%	6%	9%
B-8%	5%	8%
C-7%	4%	7%
D-6%	3%	6%

Os pós co-dopados foram caracterizados por difratometria de raios x (DRX), espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os pós foram compactados utilizando-se prensagem uniaxial a frio e sinterização na temperatura de 1500°C durante duas horas. Os corpos de prova sinterizados foram caracterizados por DRX, refinamento Rietveld, densidade pelo método de Arquimedes e microscopia eletrônica de varredura. As propriedades elétricas foram determinadas pela técnica da espectroscopia de impedância. O detalhamento das etapas definidas no fluxograma da figura 3.1 é apresentado no item 3.3.

3.3. ASPECTOS DO MÉTODO DE SÍNTESE

3.3.1. Avaliação potenciométrica

Para a obtenção dos pós de zircônia co-dopada pelo método de precipitação controlada, é necessário conhecer o pH ótimo de trabalho, por meio do estudo da curva de avaliação potenciométrica. Esta curva é obtida efetuando-se a adição controlada de hidróxido de amônio (0,050 ml cada 15 segundos a uma solução homogênea, 0,3 molar de ácido nítrico), contendo os cátions de interesse. Mediante esta curva foi possível identificar as diferentes etapas do processo de síntese, como a nucleação, crescimento e saturação. Para este procedimento foi usado um pH-metrohm 744 com eletrodo de vidro de referência 60259100 apresentado na figura 3.2.



Figura 3.2. Equipamento usado para obtenção da avaliação potenciométrica dos sistemas de Zircônia-íttria.

Na figura 3.3 é apresentada a curva de valoração potenciométrica onde podem ser observadas as três regiões diferenciadas: AB, BC e CD. A região AB experimenta uma pequena variação de pH com alto consumo do hidróxido, efeito denominado processo de nucleação (Rodríguez, 2001), caracterizado pela formação de pequenas partículas de cor branca, dando início à formação da fase sólida do sistema. Na segunda região, BC, o sistema apresenta uma variação significativa de pH com baixo consumo do hidróxido, onde fisicamente a parte sólida está se dissolvendo, formando uma solução homogênea, de cor branca, conhecida como crescimento dos núcleos (Rodríguez, 2001). Na última região, CD, é observada a saturação do sistema, indicando que todas as reações terão ocorrido, com pH aproximado de 7,5, mantendo-se a cor e a homogeneidade no sistema.

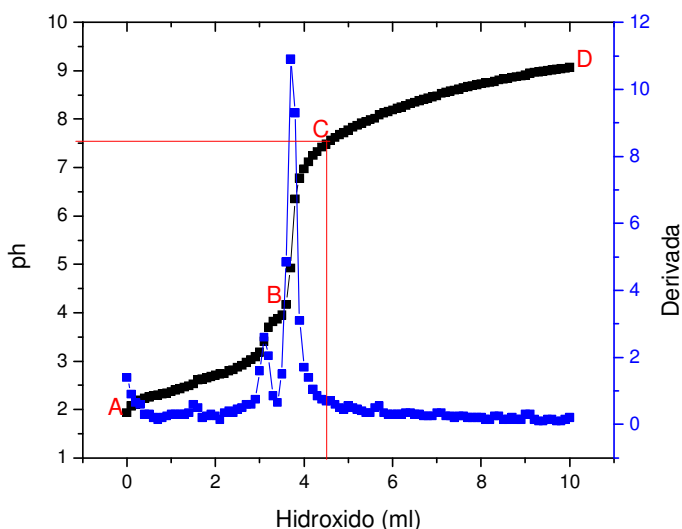


Figura 3.3. Curva de avaliação potenciométrica obtida e sua derivada para o sistema de zircônia – ítria.

Com a avaliação potenciométrica apresentada na figura 3.3 observa-se que o pH ótimo para obtenção dos sistemas de interesse é maior que 7,5. Consequentemente, usa-se neste trabalho o pH 8,5. O fluxograma da figura 3.4 indica o processo de obtenção da avaliação potenciométrica.

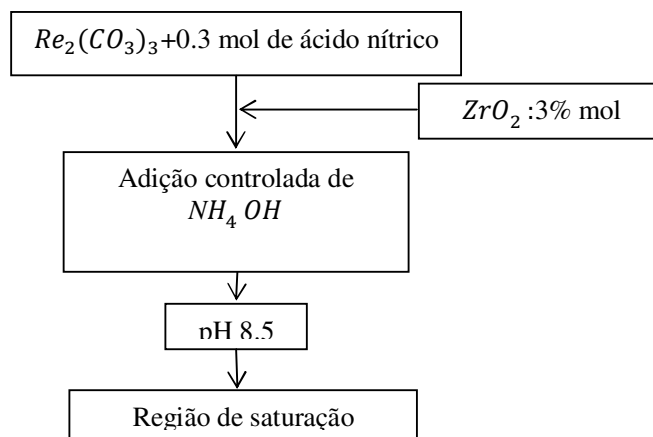


Figura 3.4. Esquema do processo experimental da obtenção da curva de valoração.

3.3.2. Procedimento do Método de síntese

O esquema da figura 3.5 apresenta resumidamente a sequencia do método de síntese utilizado.

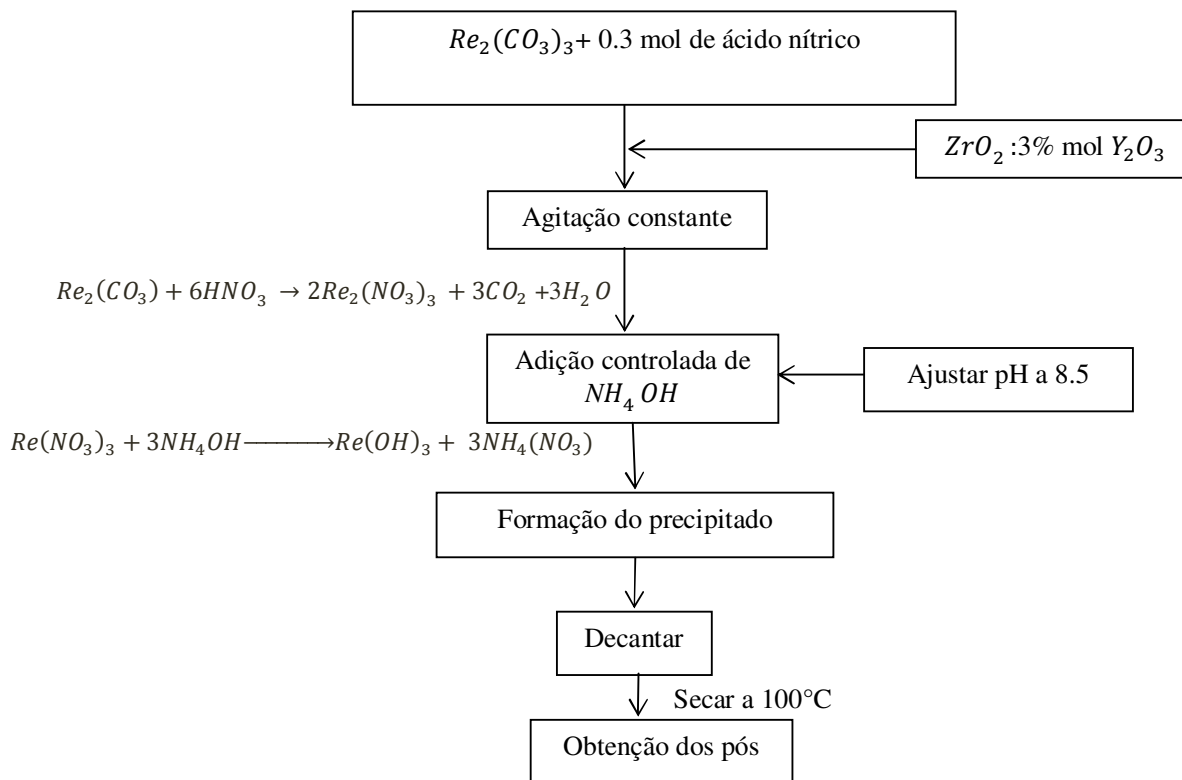
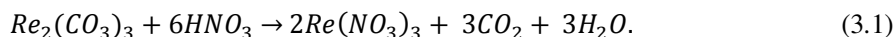


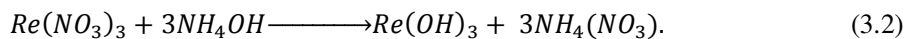
Figura 3.5. Esquema do método de sínteses utilizado para da obtenção pós

$ZrO_2:3\%:Y_2O_3 \eta: Re_2O_3$ com $\eta=3,4,5,6$.

Para obtenção dos sistemas $ZrO_2:3 \text{ \%mol } Y_2O_3:\eta \text{ \%mol } Re_2O_3$ com $\eta = 3,4,5,6$, primeiramente foi adicionado o carbonato de terras raras $Re_2(CO_3)_3$ na percentagem desejada numa solução 0,3 Mol de ácido nítrico em agitação constante de 100 r.p.m. Utiliza-se esta agitação mecânica até que o pó esteja completamente dissolvido, com uma solução homogênea de cor amarelo transparente. As possíveis reações que estão envolvidas nesse processo estão descritas a seguir:



Em seguida foi adicionado o $ZrO_2:3\%mol Y_2O_3$, insolúvel, e posteriormente foi ajustado o pH do sistema a 8.5, valor obtido na avaliação potenciométrica, mediante a adição controlada de hidróxido de amônio até a formação completa do precipitado. Com este processo inferimos uma mistura homogênea. A reação que descreve este processo está descrita na equação 3.2:



Finalmente é obtida a suspensão coloidal desejada, deixando-a sedimentar durante 3 horas, tempo suficiente para que o resultado da síntese precipite no *beaker* facilitando a sua separação. O pó resultante foi submetido a um tratamento térmico a $100^\circ C$ para obter os pós completamente secos.

3.4 - TRATAMENTO TÉRMICO A $600^\circ C$

No método de síntese utilizado neste trabalho foram obtidas as amostras de interesse além de compostos contendo nitratos, como pode ser visto na equação 3.2 e que têm que ser eliminados porque possivelmente poderiam atuar de forma negativa favorecendo a criação de porosidade no processo de sinterização. Com o objetivo de eliminar esses compostos de nitratos, o pó obtido foi tratado termicamente a $600^\circ C$ durante 2 horas.

3.5 - DESAGLOMERAÇÃO DOS PÓS

Para conformar corpos de prova densos, que levam à obtenção de eletrólitos sólidos com uma adequada condução elétrica, foram usadas a moagem manual e a moagem mecânica, com o intuito de favorecer a desaglomeração dos pós. A moagem manual foi efetuada utilizando-se o almofariz de ágata e na moagem mecânica, o moinho de

atrição. A desaglomeração dos pós foi feita usando um almofariz de ágata, figura 3.6, durante 15 minutos, suficientes para uma completa homogeneização.

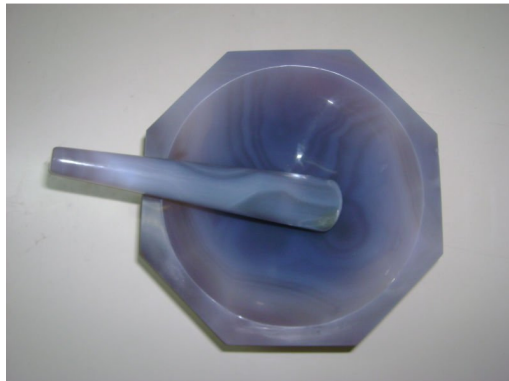


Figura 3.6. Almofariz de ágata usado na moagem manual.

A moagem mecânica, com moinho de atrição da figura 3.7, foi efetuada com o objetivo de reduzir o tamanho dos aglomerados que foram observados por microscopia eletrônica de varredura. Foi usado meio líquido, para favorecer o transporte do material através dos meios moedores, utilizando etanol na relação 1:1 com o pó. As bolas de moagem foram de zircônia de diâmetro aproximado de 2mm, para evitar contaminação, em razão bola-pó de 4:1, empregando-se ácido cítrico como desaglomerante. Foi utilizado um moinho de atrito projetado no laboratório com capacidade de 100 ml. A câmara de moagem e haste de agitação foram fabricados em polipropileno, para evitar contaminação (figura 3.7).

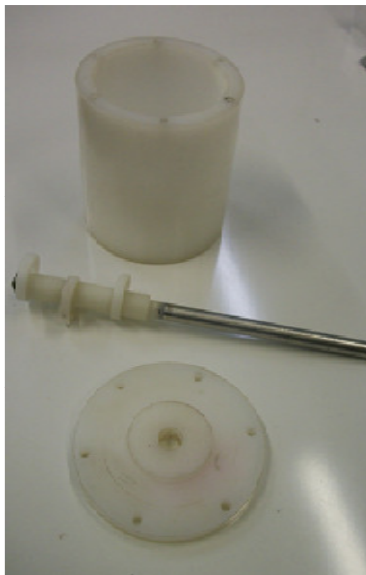


Figura 3.7. Câmara de moagem e haste de agitação do moinho de atrição.

3.6 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS $ZrO_2:3\% \text{ Mol } Y_2O_3:\eta\% \text{ Mol } Re_2O_3$

Após a moagem pelos dois métodos, os pós foram devidamente secados, desaglomerados em almofariz de ágata e peneirados, para posterior caracterização.

3.6.1 - Espectroscopia infravermelha com Transformada de Fourier

A espectroscopia infravermelha é uma espectroscopia vibracional de análise qualitativa, usada para determinar as vibrações moleculares do material sintetizado. Na presente pesquisa, esta espectroscopia foi usada para avaliar o efeito do tratamento térmico na eliminação de nitratos formados no processo de síntese e para conhecer as bandas associadas aos enlaces vibracionais das fases da zircônia.

A espectroscopia no Infravermelho é o estudo da interação da radiação infravermelha com a matéria. A absorção no IR ocorre quando uma das frequências da radiação incidente é igual a uma das transições entre níveis vibracionais da molécula. Porém, esta interação deve gerar uma modificação no momento de dipolo da molécula. Se isso não ocorrer a molécula não absorverá a radiação e não será detectada no IR. Em função disso, nem todas as moléculas têm vibrações no infravermelho (Almeida, 2012).

O equipamento utilizado foi o espectrômetro Nicolet IR 2000 do laboratório de física, grupo CYTEMAC da universidade do Cauca – Colômbia, coletando os dados em transmitância, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Para as medições é necessária uma preparação prévia da amostra, onde o pó a analisar é misturado com Brometo de potássio (KBr) e prensado, conformando-se uma pastilha muito fina.

Na tabela 3.2 são apresentados os grupos funcionais associados às bandas de interesse encontradas na literatura (Campo, 2010).

Tabela 3.3. Ligações vibracionais associados aos grupos funcionais (Campo, 2010).

Ligação (cm ⁻¹)	Grupos funcionais
3440, 3100	Molécula de água
2925, 2865	C-H
1600, 1500	C-O
1384	Nitratos, NH ₄ NO ₃
1630	Flexão da água, associado ao KBr
865, 451, 540 e 705	Zr-O (cúbica)
500 e 580	Zr-O (Tetragonal)
415 e 750	Zr-O (Monoclínica)

3.6.2 - Difratomia de Raios-X

Esta técnica foi usada para conhecer de forma qualitativa as fases cristalinas presentes no pó obtido $ZrO_2:3\%molY_2O_3:\eta:Re_2O_3$, após o tratamento térmico a 600 °C.

Os raios x são uma radiação eletromagnética de elevada energia e pequeno comprimento de onda, igual à ordem dos espaços interatômicos dos sólidos. Quando os raios X atingem o material sólido a testar, interage com as capas eletrônicas dos átomos e um fóton de raios X após a colisão com os elétrons muda sua trajetória, mantendo porém, a mesma fase a energia do fóton incidente. A onda eletromagnética é absorvida instantaneamente pelo elétron e reemitida, cada elétron atua como centro de emissão de raios x. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra difração de raios x vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios x e o comprimento de onda de radiação incidente, onde se expressa pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\phi, \quad \text{onde } n=1,2,3,\dots \quad (3.3)$$

A lei de Bragg fornece uma relação entre o comprimento da onda (λ) dos raios-X e a distância interatômica (d_{hkl}), com o ângulo de incidência (ϕ) da faixa difratada.

3.6.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Mediante microscopia eletrônica de varredura pode-se conhecer a morfologia e analisar os aglomerados das amostras em pó após a moagem, além de permitir observar a densificação nos corpos de prova sinterizados. As amostras de pós para análise foram previamente metalizadas com um filme fino de ouro, para garantir boa condutividade elétrica superficial. O equipamento usado de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi (JSM-7001F Scanning Electron Microscope, Japão) do instituto de Biologia da UnB.

A técnica baseia-se na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide sobre a amostra provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe de elétrons incidentes e a amostra. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons (secundários, retro espalhados, absorvidos, transmitidos, difratados, etc.) e de fótons (fotoluminescentes e raios X), os quais são captados por detectores apropriados, amplificados e processados num sistema analisador específico para cada tipo de sinal (Costa, 2006).

3.6.4 – Análise Granulométrica a Laser

A distribuição granulométrica foi utilizada para conhecer o tamanho das partículas dos pós $ZrO_2:3\%molY_2O_3:\eta:Re_2O_3$ com $\eta=3,4,5$ e 6. O equipamento usado foi o analisador granulométrico a laser Horiba Laser Scattering da serie particle size and distribuição analyzer LA-930 do Laboratório de Materiais vítreos, LaMav, da Universidade Federal de São Carlos.

O Método é conhecido como espalhamento de Luz Laser, também chamado de Difração Fraunhofer, onde é utilizada a interação de um feixe de luz com partículas em um meio fluido. Quando um feixe de luz monocromático e colimado de gás He-Ne atinge uma quantidade de partículas, parte desta luz é submetida a um espalhamento,

parte é absorvida e parte é transmitida (Florêncio e Selmo, 2006). No espalhamento, a luz pode ser difratada, refratada e refletida. Neste método, um conjunto de lentes, detectores fotoelétricos e um microprocessador irão captar a intensidade da energia espalhada e transformá-la em distribuição volumétrica das partículas, assumindo-se, em princípio, que as partículas têm formato esférico (Florêncio e Selmo, 2006).

3.7. MECANISMOS DE MOAGEM

A moagem é um processo físico que utiliza forças mecânicas para reduzir os tamanhos das partículas e dos aglomerados dos pós-cerâmicos. Os métodos de moagem mais usados em materiais cerâmicos são moinho de bolas, moinho planetário, moinho de atrito entre outros. No presente trabalho, para moagem mecânica, foi usado o moinho de atrição pela disposição do laboratório, além, facilita o acomodamento das partículas na compactação, (Carretero, et al, 2003), pois ele produz no processo de moagem duas forças, uma de impacto e outra de cisalhamento, como mostrado na figura 3.8.

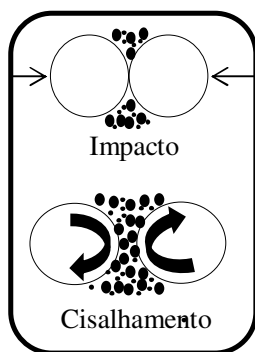


Figura 3.8. Forças atuantes no moinho de atrição.

3.8 - COMPACTAÇÃO DOS PÓS

A preparação das amostras sem aglomerados é importante para obter, neste trabalho, uma zircônia com microestrutura homogênea (Pinheiro, 2008). Para a conformação dos corpos de prova, primeiramente os pós passaram por um processo de peneiração utilizando uma peneira de 0,106 mm de abertura para fazer uma redispersão das partículas. Os métodos de compactação mais usados na conformação de corpos de prova de zircônia são as prensagens uniaxial, isostática e extrusão, (Pinheiro, 2008), sendo utilizado no presente trabalho a prensagem uniaxial porque é o método que

apresenta menores custos. Para a compactação dos pós foi utilizada a prensa hidráulica, Marcon MPH-10, com capacidade de 10 toneladas, mostrada na figura 3.9.



Figura 3.9. Prensa hidráulica uniaxial.

No processo de prensagem uniaxial para a compactação dos corpos de prova foram utilizados 0,4 g do pó. O processo foi desenvolvido em três etapas (figura 3.10), efetuando-se primeiramente o preenchimento da matriz, seguindo-se a pré compactação para um ordenamento às partículas a 62 MPa durante 30 segundos e por último a prensagem durante 30 segundos a 187 MPa.

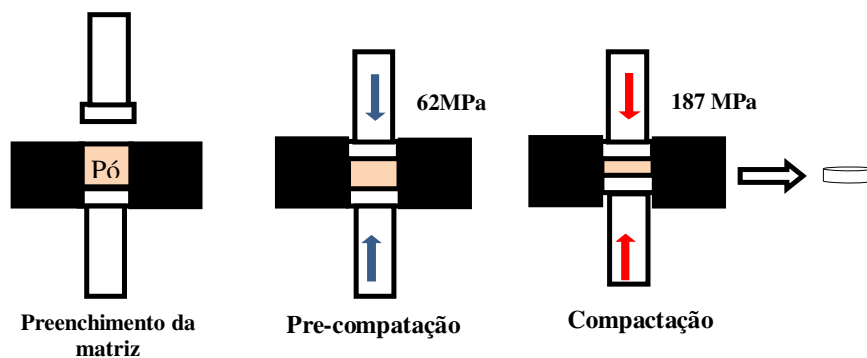


Figura 3.10. Etapas do processo de compactação.

3.9 - DILATAÇÃO TÉRMICA

Visando avaliar as etapas de sinterização dos compactados, foi realizado o ensaio de dilatométrica nas amostras. Para sua realização foi necessário compactar uma pequena quantidade dos pós, produzindo-se corpos de prova em forma de barra com extremidades planas, paralelas entre si e perpendiculares ao comprimento, com dimensões adequadas a o equipamento utilizado do laboratório de materiais vítreos, LaMav, da universidade federal de São Carlos.

3.10 - SINTERIZAÇÃO

A sinterização é o processo onde as partículas do material vão se manter unidas por difusão em estado sólido. Ele tem três estágios: inicial, intermediária e final. O estágio inicial é caracterizado pela formação de pescoços entre partículas vizinhas, no estágio intermediário ocorre a densificação, dada pela contração dos poros abertos pela interseção dos limites de grão, o crescimento dos pescoços e os grãos, e no estágio final a porosidade vão-se fechando (Telles, 2008) transformando assim o compactado poroso num corpo de prova denso. Além disso, as altas temperaturas (1500°C) promovem a formação de novas fases.

Na sinterização, os corpos de prova foram aquecidos primeiramente a 1000°C numa taxa de aquecimento de 10 °C/min, com patamar de 10 minutos nesta temperatura. A temperatura e taxa de aquecimento foram selecionadas em função dos resultados do ensaio de dilatométrica, onde foi demonstrado que nesta faixa de aquecimento as amostras não sofrem transformações dimensionais significativas. Procedeu-se em seguida ao aquecimento a uma taxa 3°C/min até a temperatura final de sinterização, 1500°C, com patamar de duas horas. A taxa de resfriamento foi de 10 °C/min. O cronograma de aquecimento e resfriamento é indicado na figura 4.10.

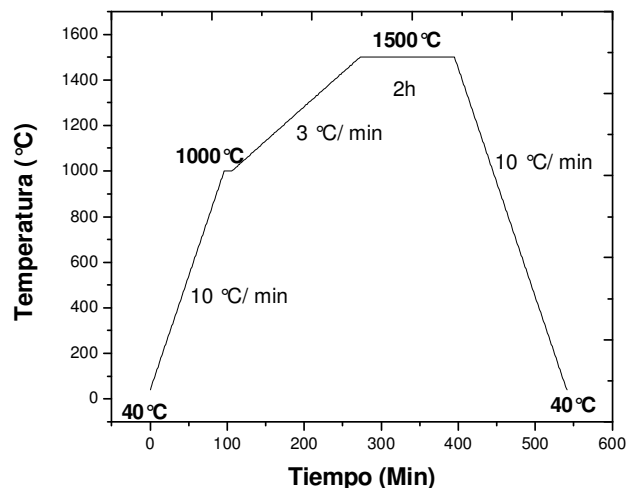


Figura 3.11. Processo de sinterização dos corpos de prova.

Finalmente são obtidos os corpos de prova sinterizados (figura 3.12) com diâmetro aproximado de 7,7 mm e espessura de 1,25 mm.



Figura 3.12. Corpos de prova sinterizados.

É de grande importância obter eletrólitos sólidos com densidade > 92% da teórica para aplicações de eletrólito sólido na fabricação de sensores de oxigênio (Caprioni, 2007), porque a porosidade comporta-se como uma fase isolante bloqueando a mobilidade dos portadores de carga.

3.11 - CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS ZrO₂:3% mol Y₂O₃:η mol % Re₂O₃.

Os corpos de prova compactados e sinterizados foram posteriormente caracterizados por difratometria, densidade, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância.

3.11.1 Fases cristalinas presentes

Segundo o diagrama de fases apresentado no capítulo dois, as amostras compactadas e sinterizadas 1500°C apresentam mistura de fases da zircônia, acarretando na superposição de picos na difratometria de Raios-X (Muñoz, 2010). Para obter uma melhor análise dos dados de raios X, foi utilizado o método de refinamento Rietveld, que permitiu uma identificação qualitativa e quantitativa das fases presentes, assim como as densidades teóricas de cada uma delas.

O método de Rietveld permite construir um padrão de difração calculado de acordo com o modelo estrutural, mediante ajustes matemáticos, introduzindo previamente os seguintes dados cristalográficos do material:

- Parâmetros de rede;
- Posições atômicas;
- Grupo espacial;
- Simetria do grupo espacial.

Para obter o padrão de difração calculado o programa de refinamento faz um ajuste, utilizando o método de mínimos quadrados, modificando os parâmetros do material para construir o modelo que seja o mais próximo ao observado. Existem diversos programas de refinamento Rietveld, tais como *DBWS 9144*, *FullProf*, *Rietan*, *JANA2000*, *Maud*, entre outros, sendo usado neste trabalho o *software GSAS (General Structure Analysis System)* por ser uma ferramenta de livre acesso e de fácil manuseio.

Os refinamentos das amostras sinterizadas a 1500°C foram feitos incluindo as fases, tetragonal e cúbica da Zircônia, utilizando os dados fornecidos na tabela 3.4. A fase monoclinica não está incluída por que não foram observados os picos principais desta fase nos difratogramas, localizados em 2θ : 28.2, 31.34, 34.68.

Tabela 3.4. Dados da zircônia nas suas fases cúbica e tetragonal.

Fases da zircônia	Parâmetros de rede (Å)	Posições atômicas	Grupo espacial
Cúbica	a=b=c=5.1520	Zr=0, 0, 0 O= 0.25, 0.25, 0.25	Fm-3m
Tetragonal	a=b=3,5920,c=5.180	Zr= 0.75, 0.25, 0.25 O= 0.25, 0.25, 0.9546	p 42/n m c

3.11.2 Determinação da Densidade

A massa específica das amostras foi calculada segundo a norma *ASTM-C744-74*, que se baseia no princípio de Arquimedes. O princípio de Arquimedes é baseado na teoria que o corpo imerso num líquido experimenta um empuxo vertical e para cima, igual ao peso do líquido deslocado no momento de imersão. Quando o sólido está imerso num líquido, o sólido experimenta diferença de pressões na sua superfície, exercidas na parte superior e inferior, sendo maiores na parte inferior e levando a uma força resultante vertical para cima. Pode ser demonstrado matematicamente que a densidade do sólido é calculada fazendo uso da seguinte relação (Pinheiro, 2008):

$$d_C^P = \left(\frac{m_C^P}{m_U - m_{AP}^P} \right) \cdot d_L, \quad (3.4)$$

onde d_C^P é a densidade do corpo de prova em estudo, d_L a densidade da água, m_C^P , é o peso em seco, m_U o peso do corpo de prova úmido e m_{AP}^P é o peso do corpo de prova imerso na água .

Conforme o diagrama de fases apresentado na figura 2.5 para misturas é possível observar que todas as amostras apresentaram mistura de fases, sendo necessário o cálculo da densidade teórica por meio da regra das misturas (Moraes, 2004):

$$\rho_{rm} = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}}. \quad (3.5)$$

A regra das misturas para os sistemas $ZrO_2:3\%Mol Y_2O_3:\eta \text{ mol } \%Re_2O_3$ obtidos ficaria assim:

$$\rho_{rm} = \frac{1}{\frac{W_c}{\rho_c} + \frac{W_T}{\rho_T}} \quad (3.6)$$

sendo W_c e W_T o percentual em peso das fases cúbica e tetragonal respectivamente ρ_c e ρ_T as densidades das fases cúbica e tetragonal encontradas com o refinamento Rietveld.

Para calcular os valores da densidade relativa dos corpos de prova, utilizou-se o quociente da densidade aparente (dma) com a densidade teórica (ρ_{rm}) segundo a seguinte expressão (Muñoz, 2010):

$$densidade \text{ relativa} = \frac{dma}{\rho_{rm}} \quad (3.7)$$

A massa específica das amostras sinterizadas foi calculada segundo a norma ASTM-C744-74, que se baseia no princípio de Arquimedes descrito no capítulo três. Utilizou-se balança de precisão SHIMADZU AUY 220 para medições dos diferentes pesos dos corpos de prova sinterizados. Para determinação do peso da amostra imersa (m_{AP}^P) e do peso da amostra úmida (m_U), foi empregada água destilada. Para medir o (m_{AP}^P) usou-se a montagem experimental própria da balança mostrado na figura 3.13 onde a amostra encontra-se suspensa na água. Para estimar-se (m_U), foi retirada a água da superfície utilizando um pano úmido para não retirar a água contida na porosidade exterior. O peso do corpo de prova a seco (m_C^P) foi medido após a permanência da amostra em chapa de aquecimento até que fosse alcançado o peso constante.

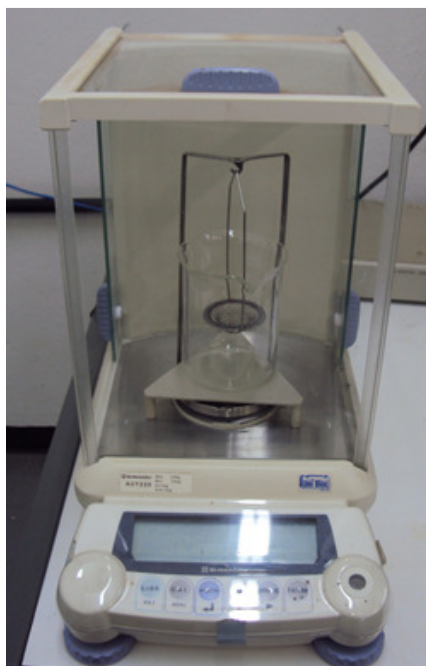


Figura 3.13. Montagem experimental próprio da balança, para medir o peso da amostra imersa (m_{AP}^P).

3.11.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para observar as microestruturas das amostras sinterizadas, efetuou-se a preparação ceramográfica com lixas 600, 800, 1200 e 2400, e polimento com alumina. Posteriormente, foi feito o recobrimento com uma fina capa de ouro utilizando o método *sputtering*. O equipamento está descrito no capítulo anterior.

3.11.4. Caracterização Elétrica

Os sensores de oxigênio baseiam seu funcionamento no transporte dos íons de oxigênio do gás a ser testado entre os eletrodos. É necessário que o eletrólito sólido, que está disposto entre os eletrodos, tenha uma adequada condução iônica. Conseqüentemente, torna-se extremamente importante conhecer a resposta elétrica do material obtido neste trabalho, visando suas possíveis aplicações como eletrólito sólido. Usou-se para este fim a técnica de espectroscopia de impedância, cuja teoria esta descrita no item 2.7.2. O equipamento empregado é o *Solartron* 1260 do Laboratório de

Materiais Vítreos (LaMav) da Universidade Federal de São Carlos apresentado na figura 3.14

As superfícies das amostras sinterizadas foram primeiramente lixadas. Em seguida efetuou-se a pintura das faces com pasta de platina (*Pt Paste Demetron 308 A*), seguindo-se a cura a 1100 0C por uma hora, formando os pares eletrodo de platina – eletrólito sólido, conforme observado na figura 3.15.



Figura 3.14. Equipamento de impedância complexa usado neste trabalho.

Como apresentado na pesquisa de Muñoz (2010), o sistema Zircônia – ítria tem um mecanismo termicamente ativado, sendo necessário realizar as medições da impedância complexa com variação de temperatura. Neste trabalho realizaram-se as medições de impedância em temperaturas na faixa de 273-550°C, com variações aproximadas de 30°C entre si.

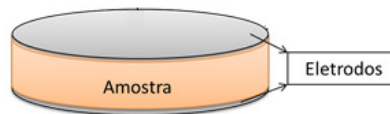


Figura 3.15. Esquema da amostra pronta para ser testada.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações físicas e químicas dos sistemas de $\text{ZrO}_2:3\% \text{ molY}_2\text{O}_3$ co-dopados com um concentrado de terras raras ricas em ítrio, obtidos pelo método de precipitação controlada. Primeiramente, são apresentadas as caracterizações das amostras em pó seguidas da compactação dos corpos de prova e finalmente caracterizações das amostras sinterizadas.

4.1. CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS

4.1.1. Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier

No processo de síntese, além dos pós-cerâmicos de interesse, são formados alguns compostos contendo nitratos, que devem ser eliminados porque favorecem a criação de porosidade nos corpos de prova na sinterização. Em função disso, as amostras foram tratadas termicamente a 600°C por duas horas. Para determinar a efetividade do tratamento térmico, foi utilizada a espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier. Esta técnica permitiu observar a diminuição das bandas associadas aos enlaces vibracionais pertencentes aos nitratos localizados em aproximadamente 1385 cm⁻¹ (Campo, 2010) como observado nas figuras 4.1. e 4.2.

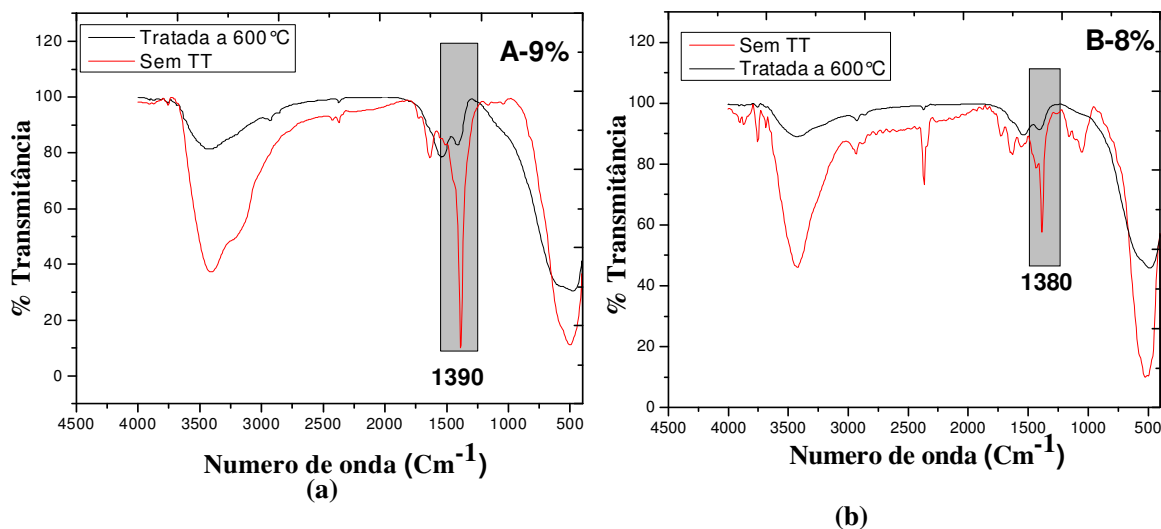


Figura 4.1. Espectros do infravermelho das amostras na faixa de 400 até 4500 cm⁻¹(a)

A-ZrO₂:9% mol Y₂O₃(b) B-ZrO₂:8% mol Y₂O₃.

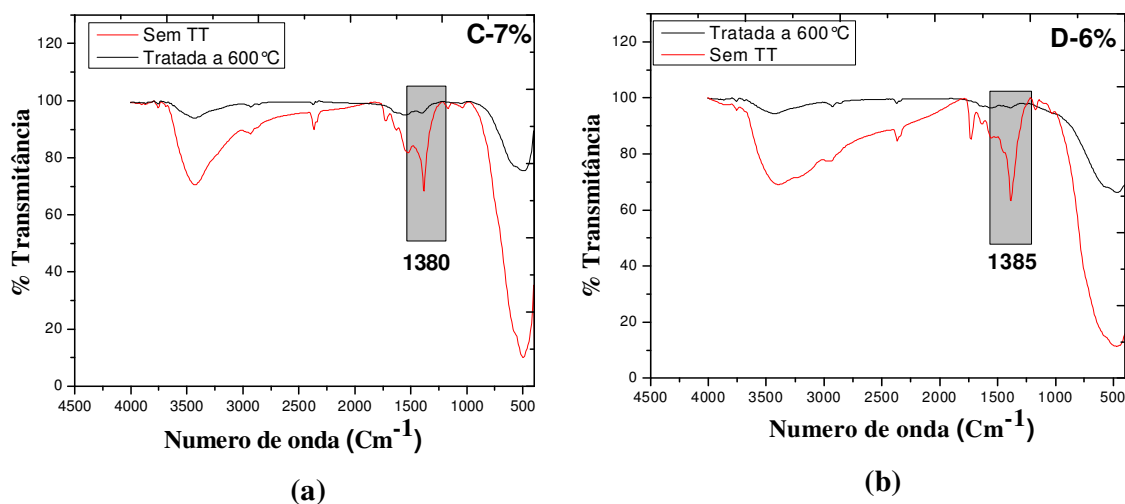


Figura 4.2. Espectros do infravermelho das amostras na faixa de 400 até 4500 cm^{-1} **(a)** C- ZrO_2 :7% mol Y_2O_3 e **(b)** D- ZrO_2 :6% mol Y_2O_3 .

Nas figuras 4.1 e 4.2, são observados os espectros de infravermelho das amostras ZrO_2 :3% mol Y_2O_3 : η mol% Re_2O_3 com η : 3,4,5,6, apresentando-se na cor vermelha o espectro das amostras sem tratamento térmico, onde é evidenciada uma banda em aproximadamente 1380 cm^{-1} associada aos enlaces vibracionais dos nitratos. No espectro apresentado de cor preta, pertencente às amostras tratadas termicamente, observa-se que esta banda apresenta uma grande diminuição de sua intensidade, efeito apreciável em todas as amostras, pondo em evidência a eficácia do tratamento térmico na eliminação de nitratos.

No espectro de infravermelho também se pode apreciar, em baixo numero de onda (400 a 800 cm^{-1}), as bandas características associadas aos enlaces vibracionais metal-oxigênio (M-O) pertencentes ao óxido de Zircônio. Estes enlaces vibracionais se encontram superpostos, dificultando sua identificação. Para facilitar a análise destas bandas, foi usado o *software Fitik* com a função *VoigtA*, o qual permite uma deconvolução na faixa de interesse, figuras 4.3.

As deconvoluções dos espectros do infravermelho em absorvência na faixa de interesse são apresentadas na figura 4.3, onde são observadas as bandas dos enlaces vibracionais associados aos grupos funcionais da Zircônia, identificando as fases monoclinica, tetragonal e cúbica, em todas as amostras de pó. A tabela 4.1 mostra os

enlaces vibracionais presentes em cada um dos pós co-dopados associados à tabela 3.3 do capítulo três.

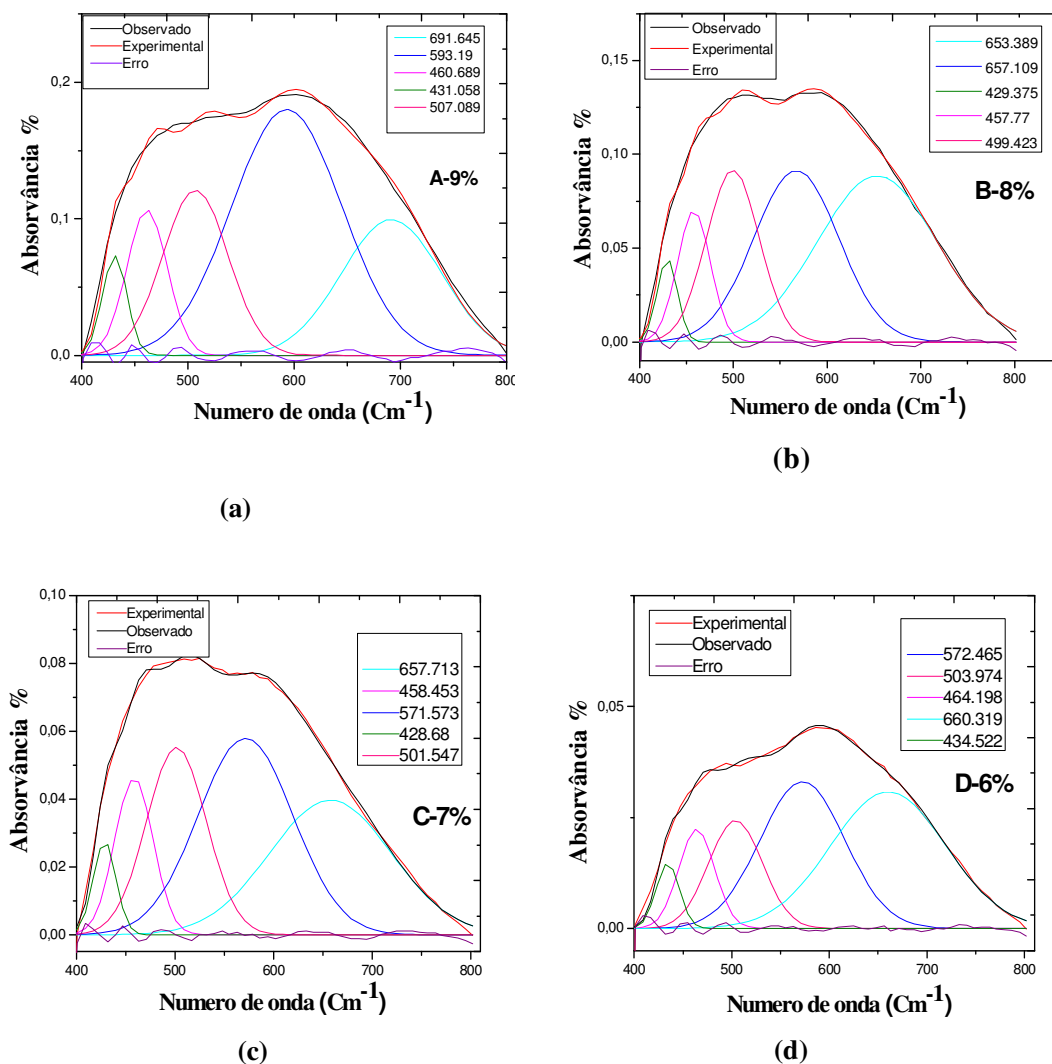


Figura 4.3. Deconvolução em absorvência na faixa 400 a 800 cm^{-1} do espectro de infravermelho após o tratamento térmico de 600 $^{\circ}\text{C}$ para as amostras **(a)** A-ZrO₂:9% mol Y₂O₃ **(b)** B-ZrO₂:8% mol Y₂O₃ **(c)** C-ZrO₂:7% mol Y₂O₃ e **(d)** D-ZrO₂:6% mol Y₂O₃.

Foi necessário usar difratometria de raios X como análise complementar à espectroscopia infravermelha, para confirmar a mistura de fases nos sistemas de zircônia.

Tabela 4.1. Resumo das deconvoluções do infravermelho.

Enlaces vibracionais				Grupos funcionais associados
A-9%	B-8%	C-7%	D-6%	
691,645	657,389	657,713	660,319	Zr-O Cúbica
593,19	567,109	571,573	572,465	Zr-O Tetragonal
507,089	499,423	501,547	503,974	Zr-O Tetragonal
460,689	457,77	458,453	469,198	Zr-O Cúbica
431,058	429,375	428,68	434,522	Zr-O Monoclínica

4.1.2. Difractometria de raios X

A difratometria de raios X foi realizada nos sistemas $ZrO_2:3\% \text{ mol}Y_2O_3: \eta$ $\text{mol}\%Re_2O_3$ com $\eta: 3,4,5,6$ para analisar as fases cristalinas presentes nos pós, após o tratamento térmico de $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante duas horas. Os difractogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas fornecidos pela *Crsystallographica Search-Mach*.

Pode-se observar na figura 4.4 que os difratogramas das amostras de pó A, B, C e D apresentam os picos principais de difração da fase monoclinica localizados em $2\theta: 28,2, 31,34, 34,68$, e da fase tetragonal localizados em $2\theta: 30,14$ e $50,24, 60,02$. Não foi possível observar os picos mais intensos da fase cúbica da zircônia, porque estão superpostos aos picos da fase tetragonal devido às semelhanças nos parâmetros de rede. Também não foram observados os picos principais do óxido de ítrio, mesmo com as amostras de pós contendo teores de 3, 4, 5 e 6% mol, sugerindo que o óxido de ítrio pode ter entrado em solução sólida na Zircônia.

Os resultados de difratometria de raios X dos pós estão coerentes com os obtidos por espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier, demonstrando que os sistemas de Zircônia co-dopados após o tratamento térmico apresentam mistura das fases cúbica, tetragonal e monoclinica da Zircônia.

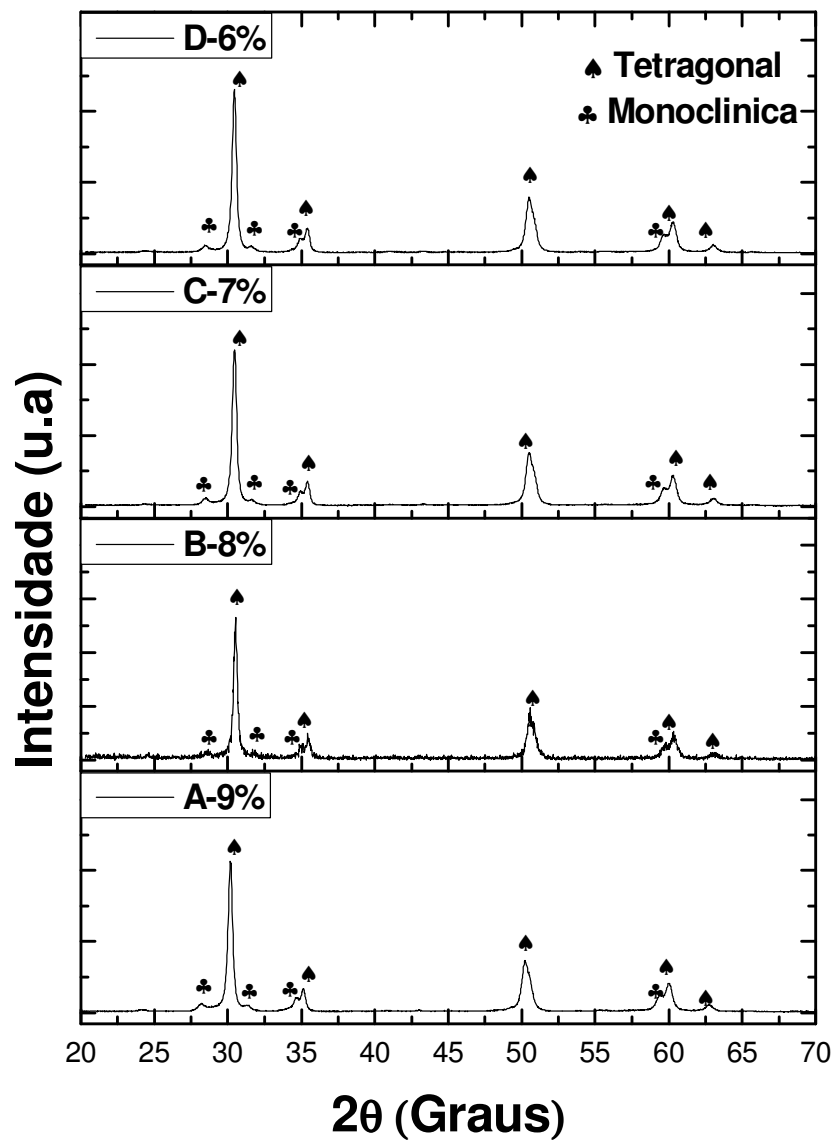
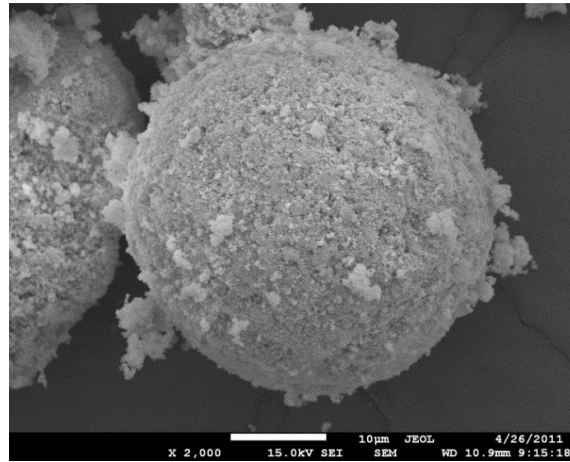


Figura 4.4. Difractogramas de raios X de pós das amostras A-9%, B-8%, C-7% e D-6% do sistema Zircônia-Ítria, após tratamento térmico a 600°C, na faixa de 2θ de 20 a 70.

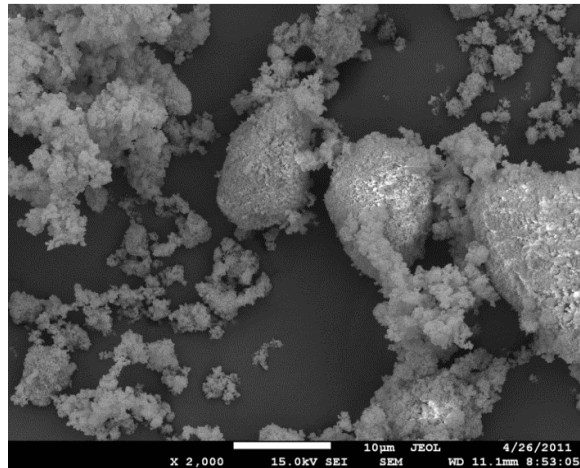
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura permitiu identificar a morfologia das amostras dos pós, após os a moagem com almofariz de ágata ou com moinho de atrição. A figura 4.5 apresenta as micrografias dos pós A e D: $\text{ZrO}_2:3\% \text{ molY}_2\text{O}_3: \eta$

mol%Re₂O₃ com η : 6 e 3 respectivamente, moídos com almofariz de ágata, onde são observados aglomerados de forma esférica de grande tamanho, superiores aos 10 μ m. Os referidos aglomerados influenciam negativamente no processo de compactação, gerando espaços entre partículas e favorecendo a formação da porosidade. Foi observada a mesma morfologia nas amostras B e C.



(a)

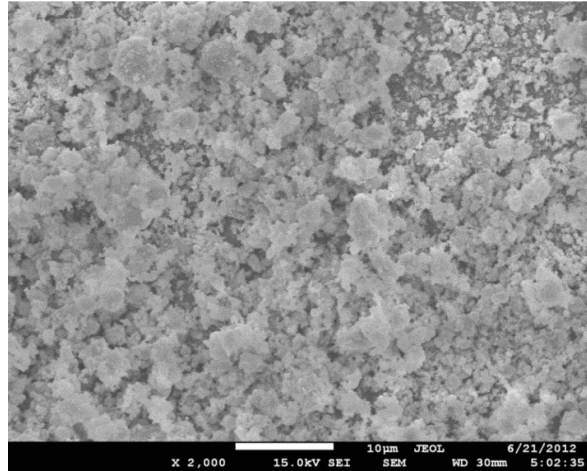


(b)

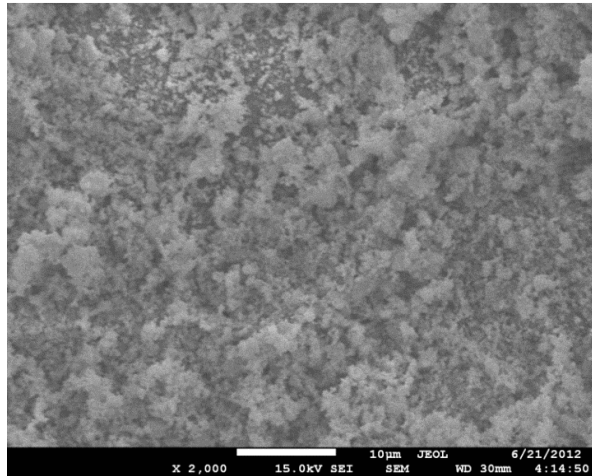
Figura 4.5. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de pós zircônia-ítria, (a) A-ZrO₂:9% mol Y₂O₃ e (b) D-ZrO₂:6% mol Y₂O₃ com moagem com almofariz de ágata.

Na figura 4.6, são apresentadas as micrografias das amostras de pós A e D: ZrO₂:3% mol Y₂O₃: η mol%Re₂O₃ com η : 0,6 respectivamente, após moagem com moinho de atrição, observando-se que os aglomerados dos pós têm um tamanho

pequeno, menor que 5 μm , e distribuição homogênea. Foi observada a mesma morfologia nas amostras B e C.



(a)



(b)

Figura 4.6. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de pós (a) A-ZrO₂:9% mol Y₂O₃ e (b) D-ZrO₂:6% mol Y₂O₃ com moagem com moinho de atrição.

Comparando-se as micrografias obtidas na figura 4.5 com as obtidas na figura 4.6, é observada uma evidente diminuição nos tamanhos dos aglomerados com a moagem com moinho de atrito, o que possivelmente vai favorecer uma redução de porosidade, gerando melhor acomodação e compactação das partículas.

4.1.4. Análises granulométricas

A análise granulométrica dos pós permitiu conhecer a distribuição granulométrica das diversas composições, indicando a possível formação de aglomerados. A figura 4.7 apresenta a distribuição granulométrica para as amostras $ZrO_2:3\% \text{ mol } Y_2O_3: \eta \text{ mol}\%Re_2O_3$ com $\eta: 3,4,5,6$ moídas no moinho de atrição.

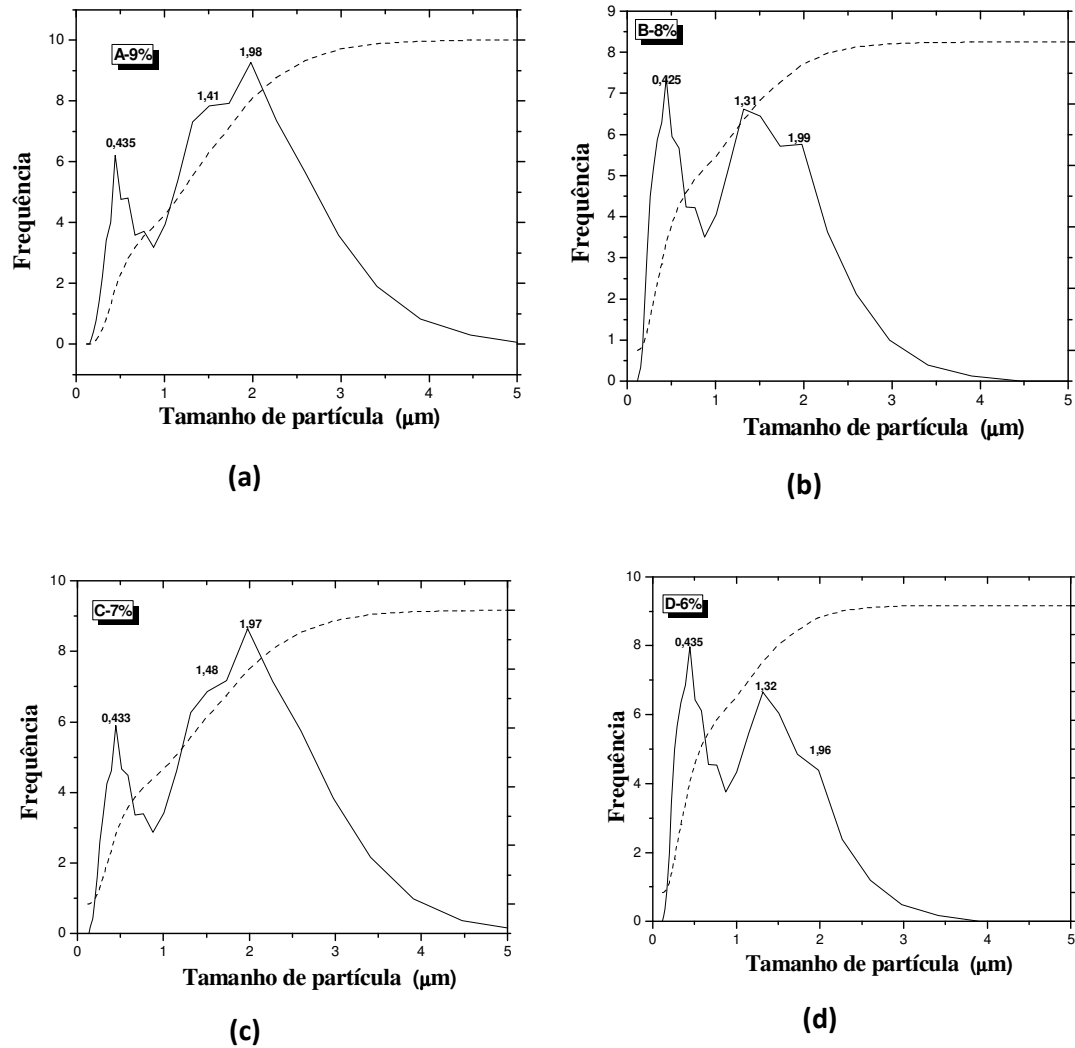


Figura 4.7. Distribuição granulométrica das amostras de pós (a) A- $ZrO_2:9\% \text{ mol } Y_2O_3$, (b) B- $ZrO_2:8\% \text{ mol } Y_2O_3$ (c) C- $ZrO_2:7\% \text{ mol } Y_2O_3$ e (d) D- $ZrO_2:6\% \text{ mol } Y_2O_3$.

A curva de distribuição granulométrica da figura 4.7 evidencia o comportamento bimodal das partículas, apresentando concentração nas regiões $\sim 0,445\mu\text{m}$ e $\sim 1,98\mu\text{m}$. Na tabela 4.2 são apresentados os tamanhos médios de partículas para cada uma das amostras.

Tabela 4.2. Tamanho médio de partícula das amostras moídas com moinho de atrição.

Amostra	Tamanho médio de partículas na primeira região (μm)	Tamanho médio de partículas da segunda região (μm)
A-9%	0,445	1,981
B-8%	0,445	1,310
C-7%	0,449	1,989
D-6%	0,449	1,320

4.1.5. Dilatometria

O Ensaio de dilatometria efetuado em temperaturas até 1300°C permitiu analisar a retração linear nos corpos de prova com a sinterização. A figura 4.8 apresenta o ensaio de dilatometria da amostra A:ZrO₂:3%molY₂O₃:6% molRe₂O₃, onde é observado que até aproximadamente 1148°C não ocorre variação de contração ou retração importante. Para temperaturas superiores observa-se retração apreciável, tornando efetivos os mecanismos de sinterização.

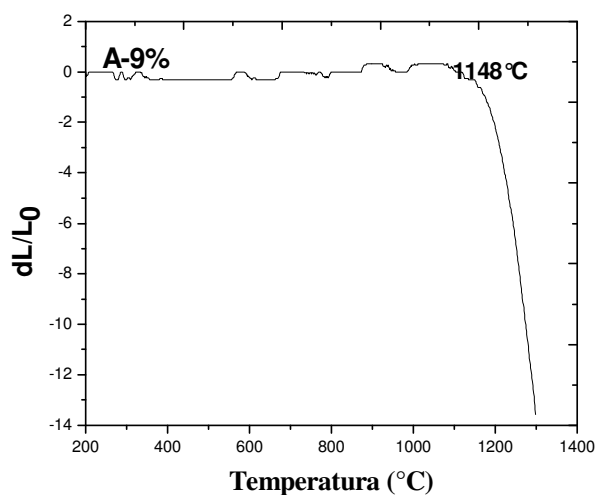


Figura 4.8. Ensaio de dilatometria da amostra A:ZrO₂:3%molY₂O₃:6% molRe₂O₃.

Considerando os resultados obtidos no ensaio de dilatométrica, foi elaborada a rampa de sinterização, utilizando-se velocidade de aquecimento de 10°/min, desde temperatura ambiente até 1000°C, devido a não ocorrência de variação dimensional nesta faixa de temperatura. Para temperaturas maiores de 1000°C até o patamar de sinterização foi reduzida a velocidade de aquecimento a 2°C/ min, visando garantir sinterizados livres de defeitos superficiais e sub-superficiais.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS

As amostras compactadas e sinterizadas a 1500°C por duas horas foram caracterizados visando identificar fases cristalinas, densidade, morfologia, e suas propriedades elétricas, para possíveis aplicações na fabricação de eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio.

4.2.1. Difratométrica de raios X

Mediante difratometria de raios X foram identificadas as fases cristalinas formadas na sinterização das amostras de $ZrO_2:3\%molY_2O_3$ co-dopados com η mol: $Re(CO_3)_3$, $\eta=3,4,5,6$, figura 4.9. Os difratogramas observados na figura 4.9 apresentam mistura das fases tetragonal e cúbica em todas as amostras. Este resultado também foi reportado por Muñoz (2010), que sintetizando os sistemas de Zircônia- Ítria pelo método Pechini, obteve coexistência destas fases cristalinas da zircônia.

As fases cúbica e tetragonal da zircônia apresentam severa superposição dos picos de difração, como reporta Putvinskis (2003), tornando difícil a identificação das fases presentes. Neste caso, utilizou-se refinamento Rietveld, já que esta técnica permite a identificação qualitativa e quantitativa de cada uma das fases superpostas presentes. O *software* usado para os refinamentos Rietveld neste trabalho foi **GSAS** (General Structure Analysis System) de livre acesso.

Nas figuras 4.10 e 4.11 são apresentados o padrão observado ou experimental e o padrão calculado pelo programa de refinamento Rietveld para as amostras sinterizadas a 1500°C por duas horas, permitindo a identificação e a quantificação das fases presentes.

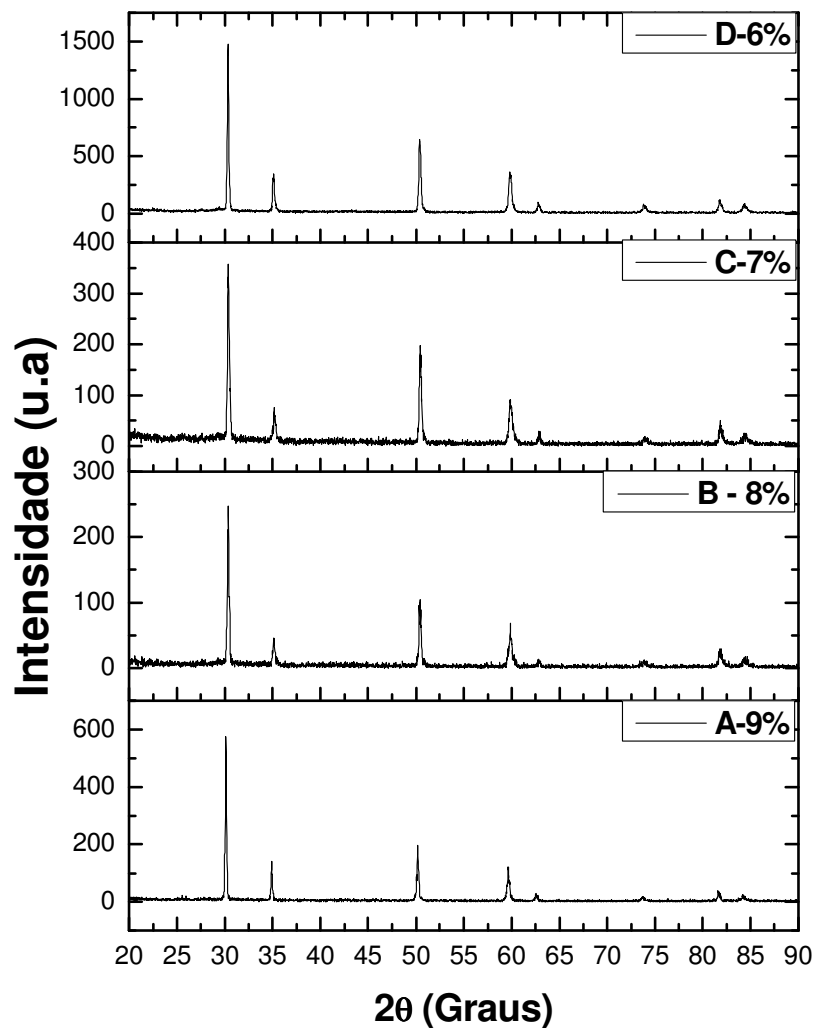


Figura 4.9 Difratomogramas das amostras de $ZrO_2:3\% molY_2O_3: \eta mol\%Re_2O_3$ com η : 3,4,5,6 sinterizadas a $1500^\circ C$ durante duas horas

A tabela 4.3 contém os resultados mais significativos do refinamento Rietveld, onde além da quantificação das fases é possível apreciar uma mudança nos parâmetros de rede atribuída ao fato que o óxido de ítrio formou solução sólida para estabilizar a fase cúbica da zircônia.

Para melhor compreensão da superposição das fases cúbica e tetragonal nas amostras, foi observada a ampliação do padrão calculado e do experimental, na faixa

$2\theta = 59^\circ - 60,5^\circ$, onde são evidenciados os picos pertencentes à fase tetragonal em $2\theta = 59,75^\circ$ e $60,45^\circ$ (PDF 50-1089) e da fase cúbica o pico em $2\theta = 60^\circ$.

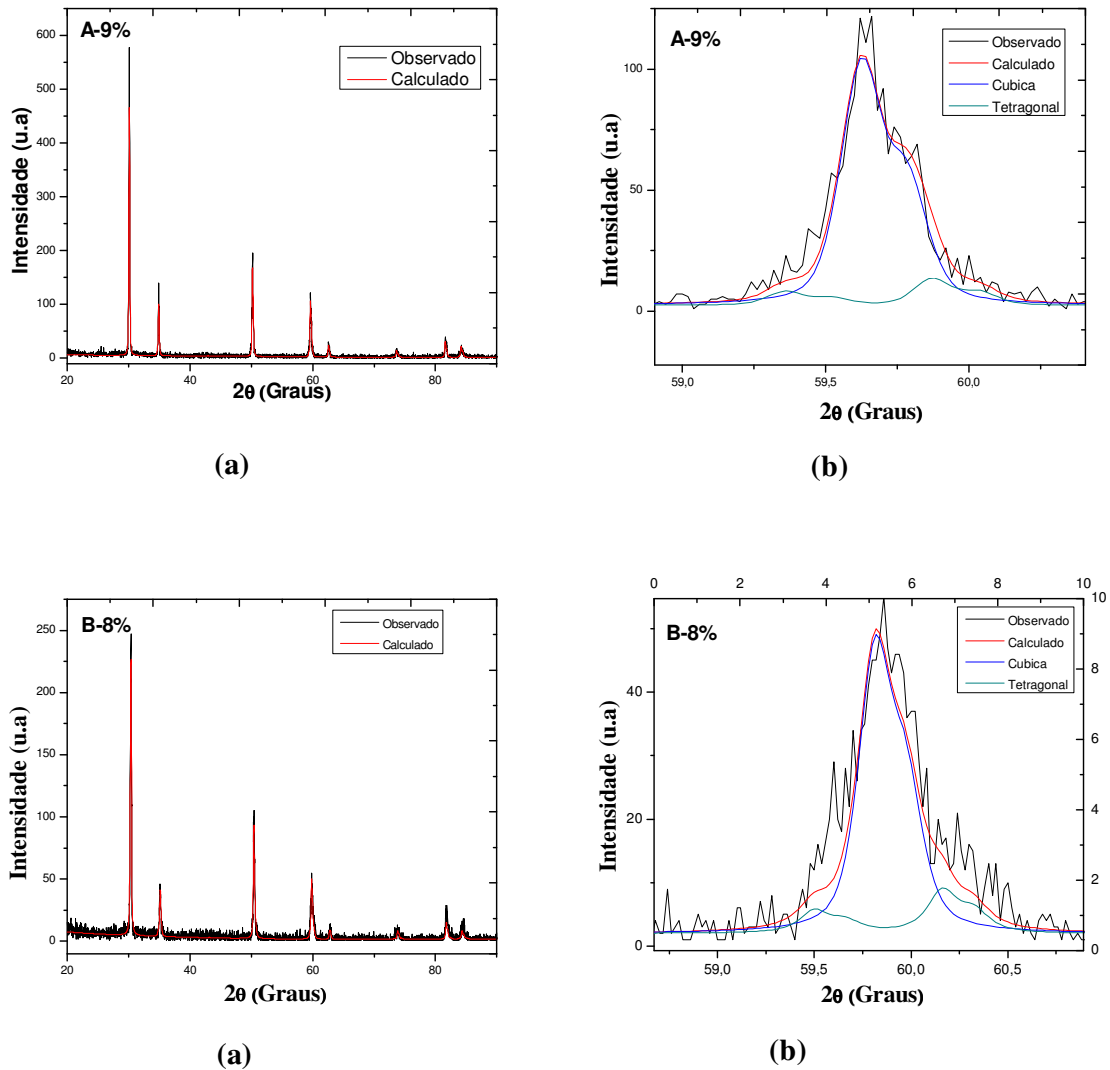


Figura 4.10. Refinamento Rietveld das amostras A-ZrO₂:9% mol Y₂O₃ e B-ZrO₂:8% mol Y₂O₃ sinterizadas a 1500°C por duas horas. (a) padrão experimental e observado (b) fases cristalinas presentes no padrão experimental, no pico de $2\theta = 60^\circ$.

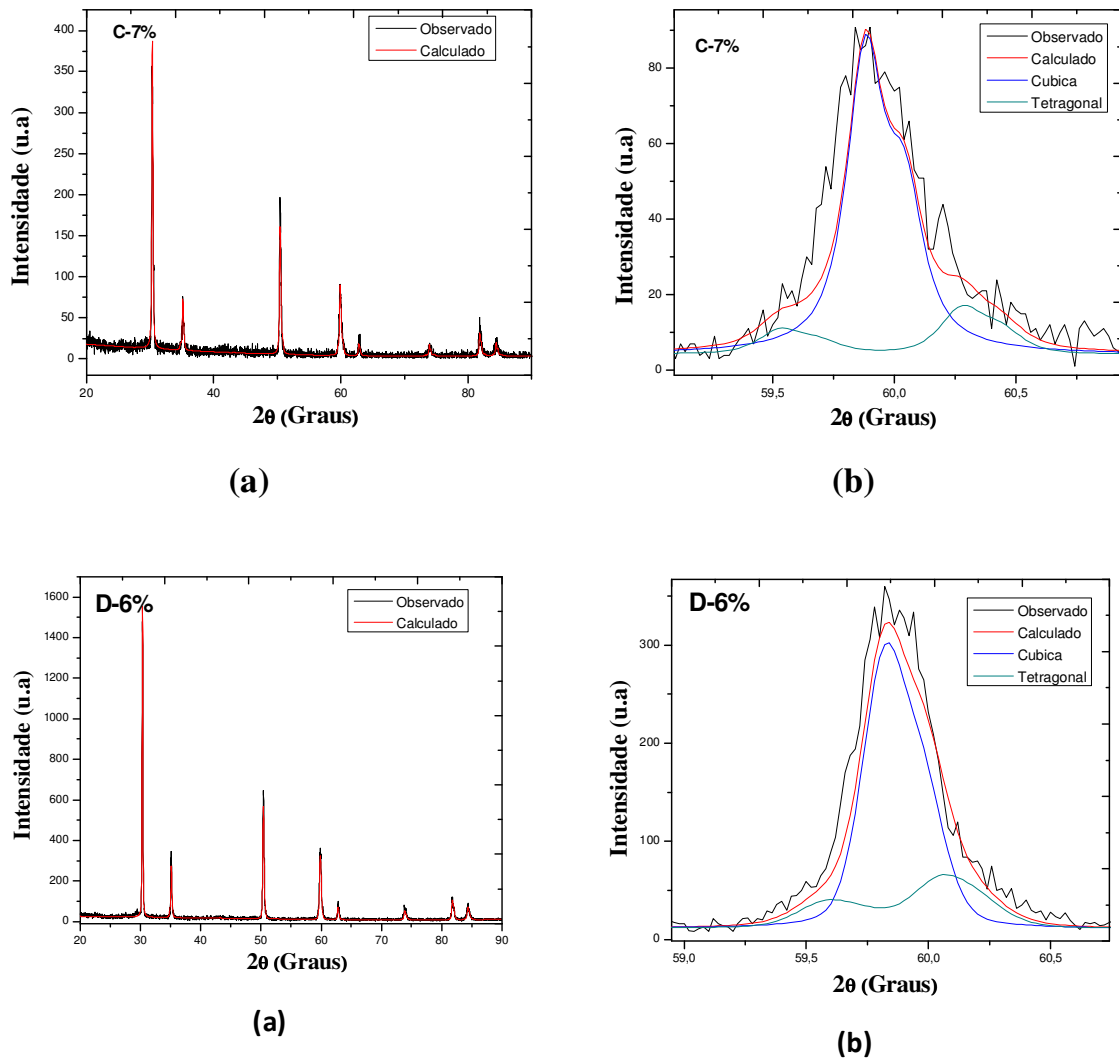


Figura 4.11. Refinamento Rietveld da amostra C-ZrO₂:7% mol Y₂O₃ e D-ZrO₂:6% mol Y₂O₃ sinterizadas a 1500°C por duas horas. (a) padrão experimental e observado (b) fases cristalinas presentes no padrão experimental, no pico de 2θ=60°.

Considerando os resultados da tabela 4.3 verifica-se que a codopagem com terras raras ricas em Ítrio promove a formação da fase cúbica na Zircônia comercial, ZrO₂:3% mol Y₂O₃, aumentando sua proporção com o aumento do teor de dopante. Neste caso, observa-se maior percentual da fase cúbica na amostra A-9 em comparação com a D-6.

Tabela 4.3. Informação obtida do refinamento Rietveld das amostras.

AMOSTRA	% fases da Zircônia		Densidade (g/cm ³)		Parâmetros de rede (Å)	
	c-ZrO ₂	t-ZrO ₂	c-ZrO ₂	t-ZrO ₂	c-ZrO ₂	t-ZrO ₂
A-9%	85,134	14,866	6,030	6,062	a=b=c=5,190	a=b=3,614 c=5,166
B-8%	80,855	19,145	6,018	6,078	a=b=c=5,125	a=b=3,607 c=5,173
C-7%	75,701	24,299	6,034	6,119	a=b=c=5,137	a=b=3,597 c=5,167
D-6%	66,166	33,834	6,029	6,057	a=b=c=5,139	a=b=3,616 c=5,165

4.2.2 - Determinação da Densidade

Para determinar a densidade dos corpos de prova obtidos no presente trabalho, foi utilizado o princípio de Arquimedes, comumente empregado em materiais cerâmicos (Caprioni, 2007). Os eletrólitos sólidos usados na fabricação de sensores de oxigênio devem ter uma densidade superior a 92% da teórica, para evitar a passagem de gases pelos poros (Brook, 1981).

A densidade teórica para cada uma das amostras foi calculada usando a regra das misturas, utilizando-se os resultados fornecidos pelo refinamento Rietveld indexados na tabela 4.3. Nas tabelas 4.4 e 4.5, são apresentados os valores das densidades obtidas pelo princípio de Arquimedes e as percentagens da densidade teórica calculada para os corpos de prova sinterizados.

Tabela 4.4 Densidade das amostras onde se utilizou moagem manual, em almofariz de ágata.

Amostra	Densidade Arquimedes (g/cm³)	% da densidade teórica
A	5,24	86,53
B	5,46	90,16
C	5,40	89,21
D	5,58	92,30

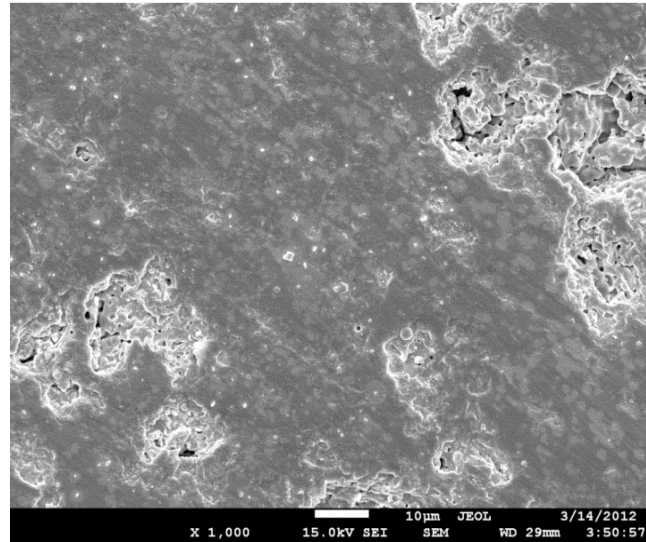
Tabela 4.5 Densidade dos corpos de prova das amostras moídas mecanicamente, com moinho de atrição.

Amostra	Densidade Arquimedes (g/cm³)	% da densidade teórica
A	5,85	96,71
B	5,82	96,21
C	5,97	98,64
D	5,96	98,57

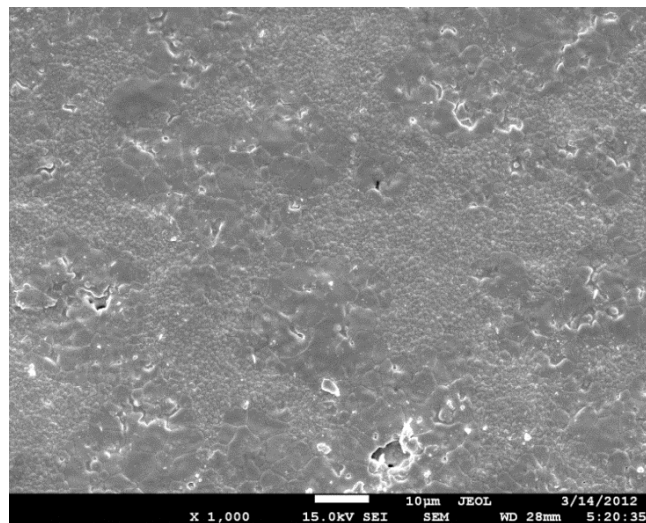
Conforme observado na tabela 5.4, as amostras moídas manualmente com almofariz de ágata apresentam densidades inferiores aos 92%, porcentagem inferior ao mínimo necessário para aplicações em sensores de oxigênio (Caprioni, 2007). A tabela 4.5 apresenta as densidades das amostras moídas mecanicamente com moinho de atrição, obtendo-se neste caso valores acima de 96%, resultado de interesse para possíveis aplicações na fabricação de eletrólitos sólidos. Comparando os dados de densidade obtidos nas tabelas 4.4 e 4.5, observa-se que a moagem com moinho de atrição favorece à densificação, efeito atribuído neste caso à atuação nas partículas das forças de impacto e a de cisalhamento.

4.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Visando a avaliação da densificação nos corpos de prova sinterizados foi utilizada microscopia eletrônica de varredura. Na figura 4.12 são apresentadas as micrografias para as amostras A e D, moídas manualmente com almofariz de ágata, assinalando-se porosidade elevada, fazendo uso do método de intercepção linear, usando o *software Imagej* foram encontrados tamanhos de porosidade desde 1 até 50 μm .

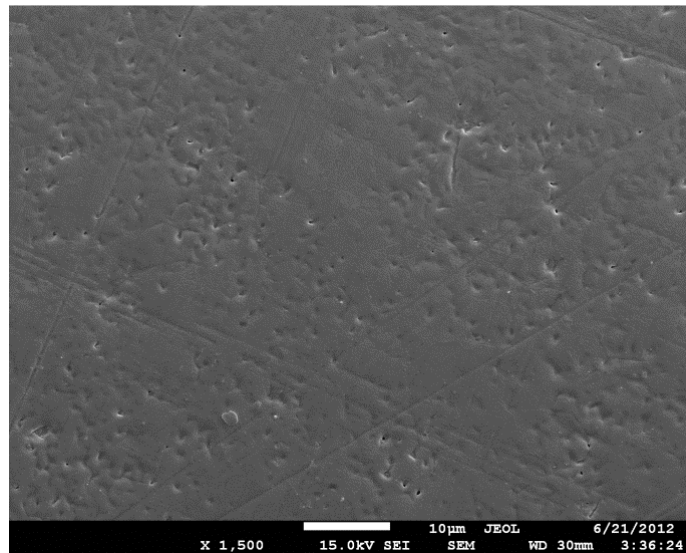


(a)

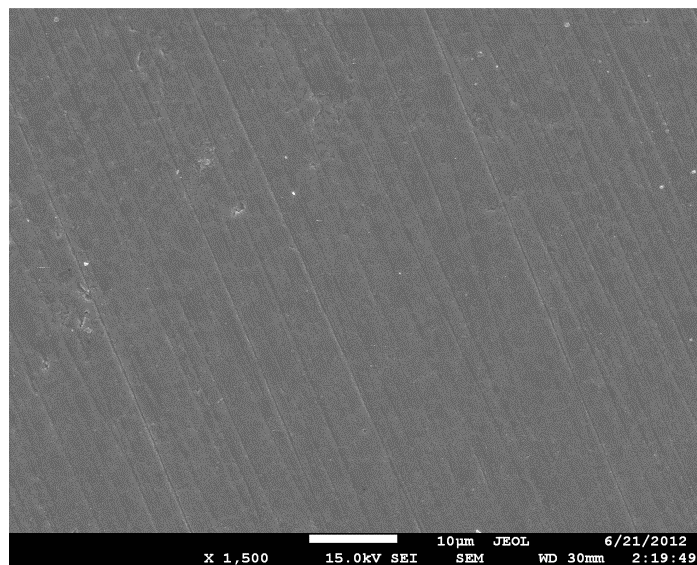


(b)

Figura 4.12. Microscopia eletrônica de varredura, para as amostras moídas com almofariz de ágata (a) A-ZrO₂:9% mol Y₂O₃e e (b) D-ZrO₂:6% mol Y₂O₃.



(a)



(b)

Figura 4.13. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras moídas com moinho de atrição. **(a)** A-ZrO₂:9% molY₂O₃ e **(b)** D -ZrO₂:6% mol Y₂O₃.

Na figura 4.13 são apresentadas as micrografias para as amostras A e D moídas mecanicamente com moinho de atrição, observando que os compactados apresentam uma adequada densificação com baixa quantidade de porosidade, encontrando tamanhos de porosidade de até 2 µm.

Comparando as micrografias das figuras 5.12 com as da figura 5.13 conclui-se que a moagem de atrição favoreceu à densificação, resultados coerentes com os obtidos na densidade encontrada com o princípio de Arquimedes. Para determinação do tamanho dos grãos nas amostras foi efetuada análise estatística dos diâmetros dos grãos obtidos com *software imagej*.

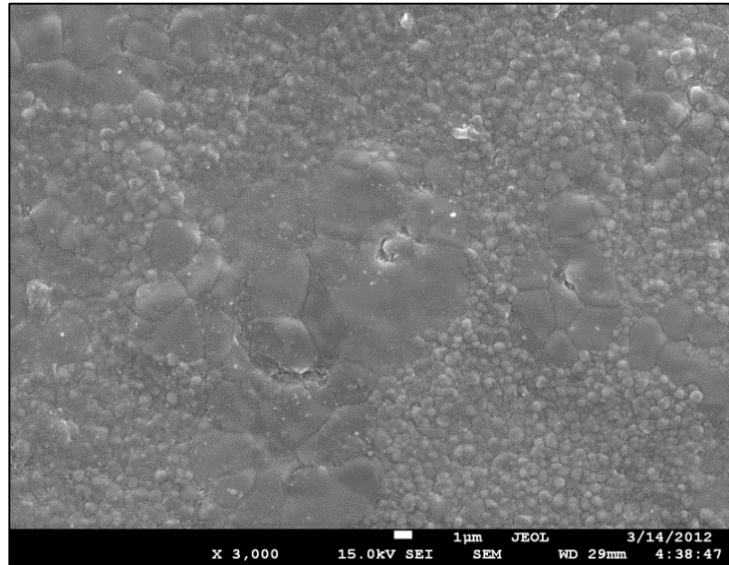


Figura 4.14. Microscopia eletrônica de varredura, para a amostra A-ZrO₂:9% molY₂O₃.

Na figura 4.14 são evidenciados para a amostra A dois tamanhos de grãos diferentes, apresentando regiões de grãos grandes, possivelmente atribuídos à fase cúbica e regiões de grãos de tamanhos pequenos, relacionados aos encontrados na fase tetragonal da zircônia (Strickler e Carlson, 1964). Micrografias semelhantes foram observadas em todas as amostras.

A medição dos diâmetros dos grãos foi analisada para cada uma das fases separadamente, com subsequente tratamento estatístico dos dados, conforme apresentado na figura 4.15. O resumo dos tamanhos dos grãos em todas as amostras esta na tabela 4.6.

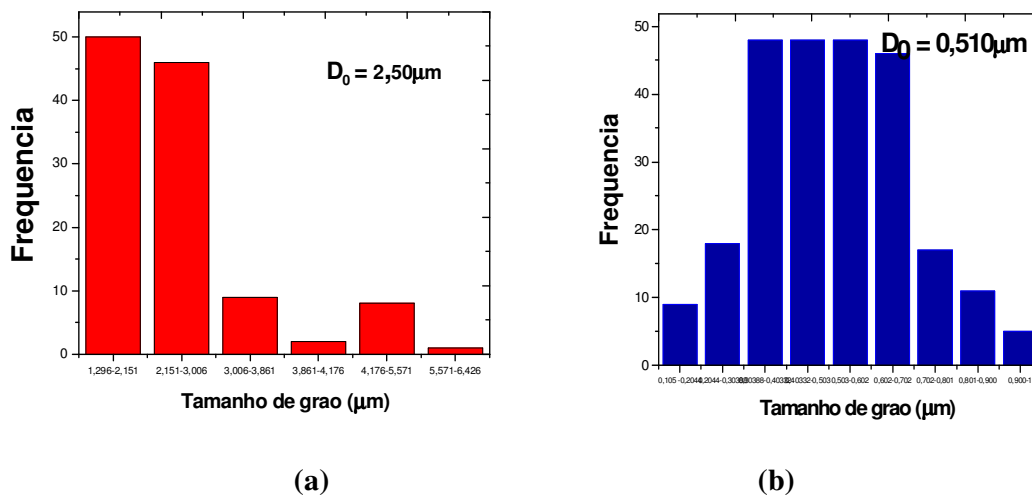


Figura 4.15 Análise estatística para a amostra A-ZrO₂:9% molY₂O₃ com grãos atribuídos a (a) fase cúbica e (b) fase tetragonal.

Tabela 4.6. Tamanhos dos grãos das amostras A, B, C e D.

Amostra	Tamanho (μm)			
	Cúbica	Desvio padrão	Tetragonal	Desvio padrão
A-9%	2,50	0,93	0,540	0,18
B-8%	2,63	0,71	0,510	0,15
C-7%	2,83	0,85	0,590	0,17
D-6%	2,72	0,79	0,610	0,13

4.2.4 - Espectroscopia de Impedância

Para conhecer o comportamento elétrico das amostras em estudo, foi utilizada a espectroscopia de impedância complexa. Esta técnica permite separar a resistividade do grão e do contorno de grão. Como o sistema Zircônia – Ítria possui mecanismo termicamente ativado as medidas foram realizadas na faixa de temperatura de 273-550 °C.

A resistividade foi encontrada usando a equação 4.1,

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} [\Omega \cdot \text{cm}], \quad (4.1)$$

sendo A [cm^2] a área, L [cm] a espessura da amostra e R [Ω] os valores da resistência encontrados nos semicírculos da Nyquits para cada uma das amostras. A figura 4.16 apresenta os diagramas típicos de impedância mostrando variação da resistividade com o aumento da temperatura de ensaio para as amostras A-9%, B-8%, C-7% e D-6%, evidenciando o comportamento termicamente ativado.

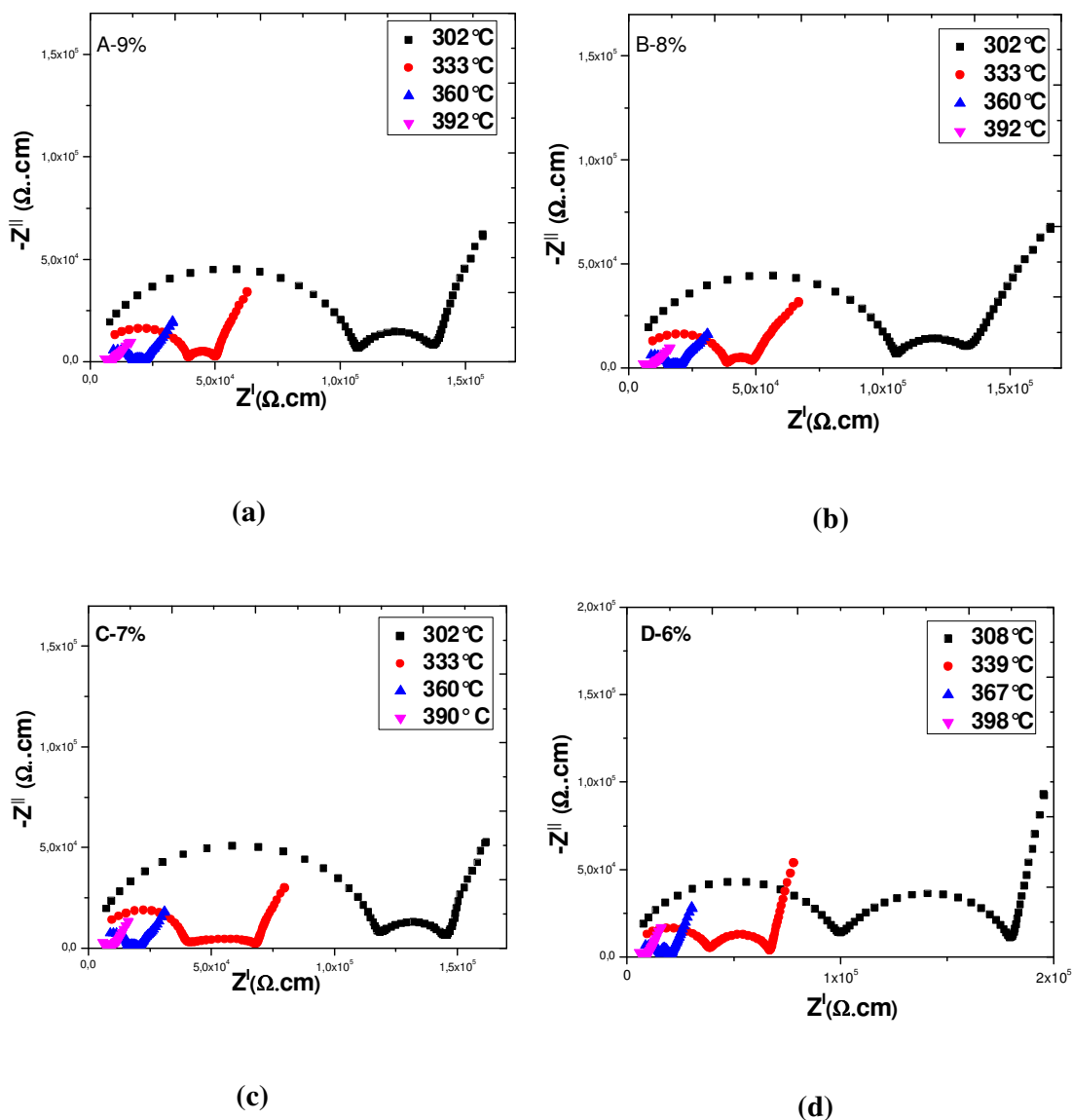


Figura 4.16. Resistividade das amostras (a) A-9%, (b) B-8%, (c) C-7% e (d) D-6% para temperaturas de 302°C, 333,4°C, e 364,5°C.

Analisando estas figuras é possível destacar a presença de dois semicírculos, que geralmente no estudo de eletrocerâmicas, são atribuídos às resistências do grão, para altas frequências, e a resistividade dos contornos de grão, em frequências intermediárias. Em baixas frequências é encontrada a contribuição do bloqueio dos eletrodos caracterizado por uma reta com ângulo de 45° com o eixo real. A condutividade iônica (σ) de grão, de contorno de grão e a total, foram calculadas usando a seguinte relação:

$$\sigma = \frac{L}{RA} [\Omega \cdot cm]^{-1}, \quad (4.2)$$

Na figura 4.17 são apresentadas as condutividades totais das amostras em função da temperatura de ensaio. A condutividade das amostras apresenta um comportamento semelhante na faixa de 273-400°C. Para temperaturas acima de 400°C é observado que as amostras A-9% e B-8% apresentam maiores condutividades. Este efeito pode ser atribuído à proporção da fase cúbica que estas amostras apresentam. Trabalhos anteriores reportam maior condutividade da fase cúbica em comparação com a tetragonal, nesta faixa de medida, considerando que os sistemas em estudo, zircônia – ítria, apresentam o mesmo mecanismo de condução.

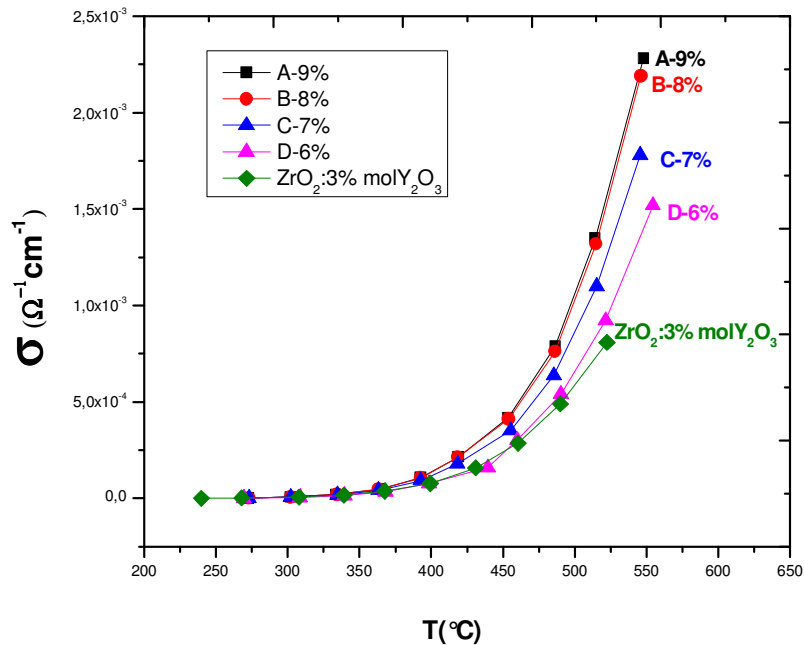
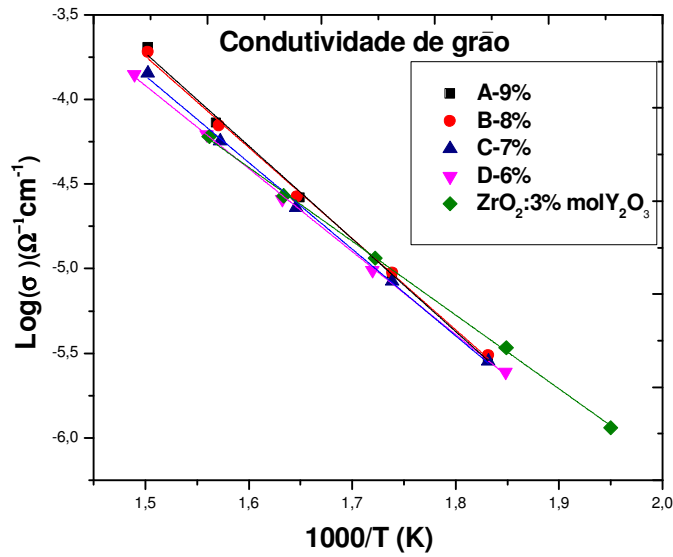
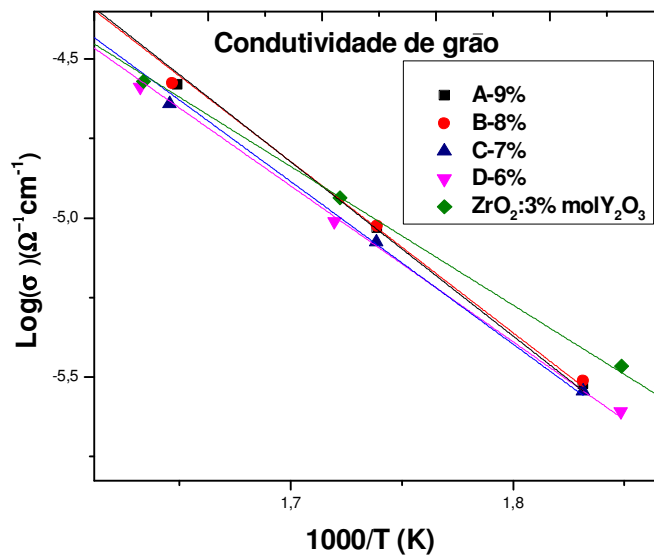


Figura 4.17. Condutividade total das amostras $ZrO_2:3\%molY_2O_3;\eta Re_2O_3 \eta:3,6,7,8$ e 9 com variação da temperatura.

Os gráficos de Arrhenius foram construídos plotando-se o logaritmo decimal da condutividade em função do inverso da temperatura absoluta.



(a)



(b)

Figura 4.18. Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão amostras ZrO₂:3% molY₂O₃: η mol%Re₂O₃ com η: 0,3,4,5,6, nas faixas de temperatura (a) 276 até 550 C° (b) 276°C até 340 °C.

Na figura 4.18 são apresentados os gráficos de Arrhenius da contribuição do grão, onde é evidenciado que a temperaturas próximas a 550 °C as amostras A e B têm uma melhor condutividade. Análises em temperaturas menores que 310°C (figura 4.18.a) demonstram que o material comercial utilizado, ($ZrO_2:3\%molY_2O_3$) com 100% de fase tetragonal, tem uma maior condutividade do que as amostras co-dopadas. Resultado esperado e atribuído às diferentes energias de ativação que as fases tetragonal (0,9 eV) e cúbica (0,966eV) apresentam, indicando que para baixas temperaturas, no caso menores de 310 °C, a fase tetragonal forneceu melhores resultados de condutividade, estando em completa concordância com a literatura (Muccillo, 2008); (Cachadiña, 1995).

Na figura 4.19 são apresentados os graficos de Arrhenius dos contornos de grão, observando-se uma condutividade maior nas amostras A e B. Este efeito possivelmente está relacionado com o grande tamanho de grão da fase cúbica gerando uma baixa densidade dos contornos de grão, evidenciado nas micrografias obtidas anteriormente com MEV.

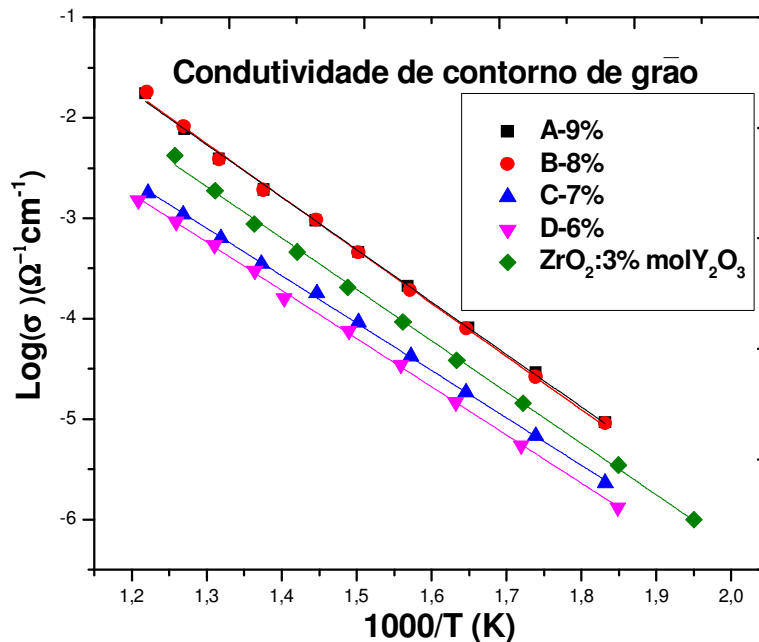


Figura 4.19. Gráficos de Arrhenius da condutividade do contorno de grão das amostras $ZrO_2:3\% molY_2O_3; \eta mol\%ReO_3$ com $\eta: 0,3,4,5$, na faixa de temperatura 276 até 550°C.

A condutividade total, apresentada na figura 4.20, mostra que os sistemas de zircônia, A e B, $ZrO_2:3\%molY_2O_3:n\%molRe_2O_3$ η : 6 e 5 respectivamente, tem resposta elétrica muito similar, sendo maior que para as outras amostras, fato relacionado com o percentagem da fase cúbica como foi discutido anteriormente. Efetuando-se a comparação da condutividade à temperatura de 500 °C, a amostra A-9% apresentou uma condutividade de $1,11E^{-3} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ e a amostra sem dopagem de $5,88E^{-4} \Omega^{-1}.cm^{-1}$, evidenciando que o dopagem com Re_2O_3 no sistema $ZrO_2:3\% molY_2O_3$ favoreceu a condutividade.

Outra característica de grande interesse que pode ser calculada é a energia de ativação, a qual respresenta a energia mínima necessaria que o material precisa para conduzir. Esta grandeza pode ser determinada fazendo-se uso da equação (4.3), utilizando a inclinação dos gráficos de Arrhenius das figuras 5.18, 5.19 e 5.20.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{KT}\right)}, \quad (4.3)$$

onde σ é a condutividade, σ_0 fator pré-exponencial, K constante de Boltzmann, T temperatura absoluta e E_a a energia de ativação. Na tabela 4.7 são apresentadas as energias de ativação calculadas.

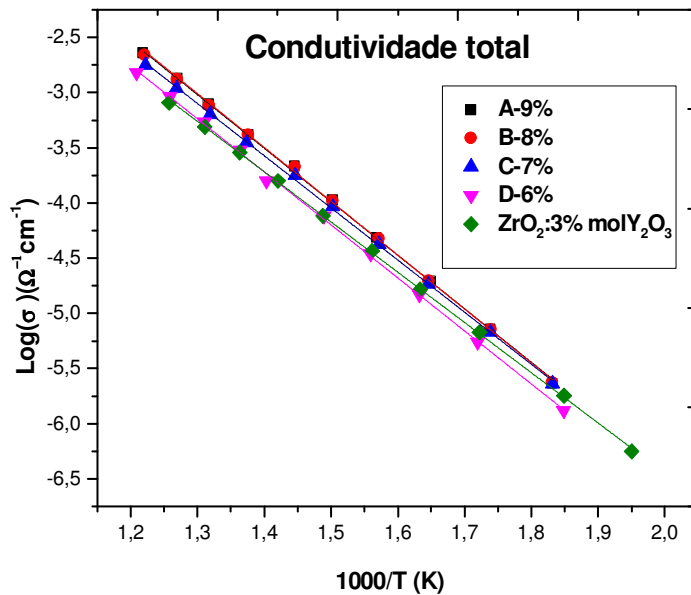


Figura 4.20. Gráficos de Arrhenius da condutividade total das amostras $ZrO_2:3\% molY_2O_3$: η mol% Re_2O_3 com η : 3,4,5,6.

Tabela 4.7. Energias de ativação encontradas na zircônia comercial $ZrO_2:3\% \text{ molY}_2O_3$ e nas amostras sintetizadas, A,B,C e D.

Amostra	Contorno de grão (E_v)	Grão (E_v)	Total (E_v)
A -9%	1,036	1,087	0,967
B-8%	1,051	1,068	0,961
C-7%	0,957	1,015	0,957
D-6%	0,952	0,972	0,952
ZrO₂:3% molY₂O₃	1,015	0,864	0,903

Os valores de energias de ativação total encontradas na tabela 4.7 para as amostras A, B, C e D são similares, apresentando valores dentro da faixa das energias dos materiais condutores de oxigênio (~1eV).

Outros trabalhos similares com o presente estudoreferentes à zircônia dopada com terras raras ricas em ítria, apresentam valores de energia de ativação total também maiores, tabela 4.8. Florio (1998) apresentou energia de ativação de 1,09 eV para uma amostra de $ZrO_2:8\% \text{ mol Y}_2O_3$, obtida pelo método de coprecipitação. Muñoz (2010), apresenta energia de ativação de 1,01 para uma amostra $ZrO_2:3\% \text{ molY}_2O_3:3\% \text{ molReO}_2$. e 1,07eV para uma amostra $ZrO_2:3\% \text{ molY}_2O_3:6\% \text{ molReO}_2$; obtidas por mistura de óxidos.

Tabela 4.8 Energias de ativação obtidas em outras pesquisas

Amostra	Autor	Método	Energia de ativação (eV)
$ZrO_2:8\% \text{ mol Y}_2O_3$	Florio, (1998)	Co-precipitação	1,09
$ZrO_2:3\% \text{ molY}_2O_3:3\% \text{ molReO}_2$	Muñoz, (2010)	Mistura de óxidos	1,01
$ZrO_2:3\% \text{ molY}_2O_3:6\% \text{ molReO}_2$	Muñoz, (2010)	Mistura de óxidos	1,07

Comparando-se os resultados de energia de ativação encontrados neste trabalho da tabela 4.7 com os outros autores da tabela 4.8 é observado que foram obtidos valores menores, indicando que o sistema Zircônia – terras raras ricas em ítria, obtido neste trabalho, demanda energia menor para iniciar a condução.

As amostras A e B $ZrO_2:3\% molY_2O_3:\eta\% molReO_2$ η : 6 e 5 apresentaram proporções da fase cúbica de 85,13 e 80,86% respectivamente, sendo maiores que nas outras amostras, favorecendo melhor condutividade a temperaturas acima de 400°C.

No trabalho de Muñoz (2010), o $ZrO_2:3\%molY_2O_3$ da *TOSOH* foi co-dopado por mistura de óxidos, com o mesmo concentrado de terras raras utilizado no presente trabalho $Re_2(CO_2)_3$ nos percentagens de 3, 6 e 9% mol , obtendo-se os sistemas de zircônia- ítria, indicados na tabela 4.9.

Tabela 4.9. Alguns resultados do trabalho de Muñoz (2010).

Amostra	Composição da Amostra	Densidade relativa	% Fases		Energia de ativação Total
			Cúbica	Tetragonal	
J6	$ZrO_2:3\%molY_2O_3:$ 3% moleO ₂	5,8458	59	41	1,01029
J9	$ZrO_2:3\%molY_2O_3:$ 6% molReO ₂	5,6818	76	24	1,07097
J12	$ZrO_2:3\%molY_2O_3:$ 9% molReCO ₂	5,5964	95	5	1,12341

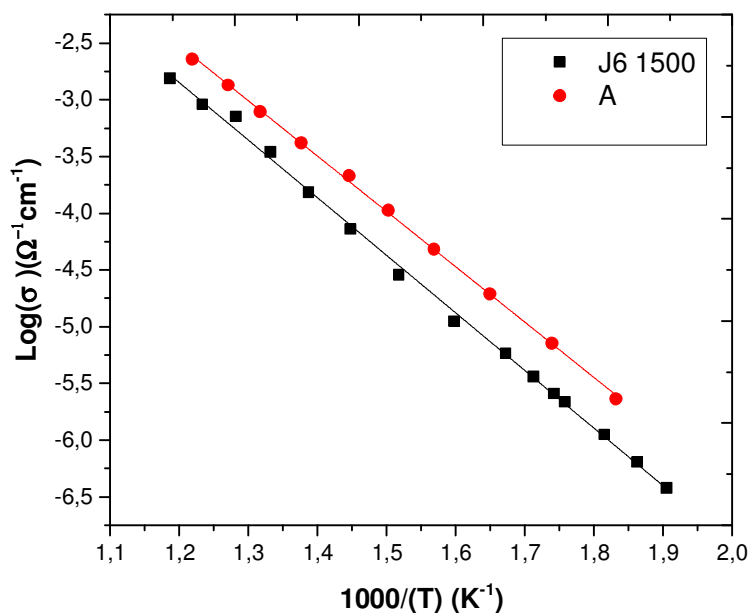


Figura 4.21. Arrhenius total comparativo do melhor resultado de Muñoz (2010), amostra (J6) com o presente trabalho (amostra A-9%)

Escolhendo os melhores resultados de condutividade de Muñoz (2010), (amostra J6) e comparando-os com os melhores resultados do presente trabalho (amostra A-9%), foram analisadas suas curvas de Arrhenius da figura 4.21, notando que a amostra A-9%, apresenta condutividade de $1,6E-3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e a amostra J6 condutividade de $9,12 \times E^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, a 520°C , observando maior condutividade na amostra A-9% fato que atribuído ao método de síntese escolhido no presente trabalho para co-dopar o sistema $\text{ZrO}_2:3\% \text{molY}_2\text{O}_3$.

5 - CONCLUSÕES

1. A deconvolução dos espectros de Infravermelho, em baixo número de onda (400 a 800 cm^{-1}), das amostras em pó apresentou bandas representativas associadas aos enlaces vibracionais Zr-O das fases da zircônia monoclinica (415 e 750 cm^{-1}), tetragonal (500 e 580 cm^{-1}) e cúbica (450 cm^{-1}), indicando mistura destas fases, resultados que foram confirmados com difratometria de raios X.
2. Mediante DRX, foi observada, para todas as amostras dos pós em estudo, a ausência do pico principal do óxido de ítrio localizado em $2\theta=29^\circ$ (PDF 41-1105), concluindo-se que este óxido possivelmente foi incorporado á estrutura de zircônia, formando solução sólida substitucional.
3. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras em pó revelaram aglomerados de grande tamanho após o processo de codopagem para todas as amostras. O tamanho destes aglomerados foi diminuído com moagem mecânica, usando moinho de atrição. Este tipo de moagem favoreceu uma maior densidade após sinterização, resultado de grande interesse, pois eletrólitos sólidos aplicados em sensores de oxigênio requerem densidades superiores a 92%.
4. O valor da densidade dos corpos de prova sinterizados foi calculado usando o princípio de Arquimedes, onde foi observado um ganho na densidade dos corpos de prova, aproximadamente de 10%, nas amostras que experimentaram moagem mecânica de atrição, alcançando valores superiores a 96%.
5. As análises da difratometria de raios X das amostras sinterizadas foram complementadas com o refinamento Rietveld, devido à superposição dos picos de difração que as fases tetragonal e cúbica da zircônia apresentam. Foi possível, com este refinamento, obter análises quantitativas e qualitativas das fases presentes nas amostras sinterizadas. Observou-se mistura das fases cúbica e tetragonal da zircônia em todas as amostras, registrando-se maior percentagem

da fase cúbica na amostra A:ZrO₂:3% molY₂O₃: 6 mol%Re₂O₃, de maior codopagem.

6. Com os diagramas típicos de resistividade foi possível observar o mecanismo termicamente ativado que os sistemas Zircônia- ítria apresentam. A condutividade da amostra sem aditivo de terras raras para temperatura de 514°C com valor $7,33870968E-4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ foi melhorada para $13,4612903E-4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ com adição de 6% de concentrado de terras raras, indicando que o aditivo usado favorece a estabilização da fase cúbica e conseqüentemente a condutividade da Zircônia.
7. Com os gráficos de Arrhenius foi possível observar que o material comercial da *TOSOH* tem maior condutividade até uma temperatura aproximada de 310°C. Para temperaturas maiores se evidenciou um aumento na condutividade para as amostras co-dopadas neste trabalho, apresentando melhores comportamento elétrico nas amostras A:ZrO₂:3% molY₂O₃: 6 mol%Re₂O₃, e B:ZrO₂:3% molY₂O₃: 5 mol%Re₂O₃ indicando possíveis aplicações como eletrólito sólido em sensores de oxigênio.
8. Fazendo uma comparação dos melhores resultados obtidos no trabalho do Muñoz (2010) a (amostra J6: ZrO₂:3% molY₂O₃: 3 mol%Re₂O₃), com os obtidos no presente trabalho foi observado um melhor comportamento elétrico na amostra A:ZrO₂:3% molY₂O₃: 6 mol%Re₂O₃, apresentando condutividade de $1,6E^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e a amostra J6 condutividade de $9,12xE^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, a 520°C, indicando que o método de síntese e os parâmetros de moagem seguidos nesta pesquisa contribuíram para melhoria das propriedades condutoras do ZrO₂:3%molY₂O₃ com a adição das terras raras.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguila, (1998). *Procesado, Sinterización, Estabilidad y Propiedades de Materiales Cerámicos de Circonia Tetragonal en los Sistemas $ZrO_2-TiO_2-CeO_2$ y $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$* . Teses de Doutorado, Universidad Complutense de Madrid.
- Albisson, I, Tekniska C (1994). “Dielectric and Conductivity Studies of polymer Electrolytes”. Department of Physics Chalmers University of Technology and University of Gothenburg.
- Allahkarami, M, Jay C, Hanan (2011). “Mapping the Tetragonal to Monoclinic Phase Transformation in Zirconia Core Dental Crowns”, *Dental Materials*, Vol 27, (1279–1284).
- Almeida, (2012). *Aplicação das Técnicas de Espectroscopia Óptica Vibracional em Compostos Químicos e Biológicos*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul.
- Arato A.M, (1995), *Obtención de Circonia Estabilizada con MgO*. Dissertação de Mestrado, universidad autónoma de nuevo león, Facultad de ingeniería mecánica y eléctrica.
- Attia, A. I. (1997) “Battery”, in *What is Electrochemistry?*, *Electrochemistry and Solid State Science in the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society p.3.
- Aviles Q. (2006), *Síntesis Mecanoquímica y Estudio de la Conductividad Iónica en Óxidos Cerámicos Tipo Pirocloro*. Dissertação de Mestrado, Universidad de Michoacana de San Nicolas de hidalgo, Instituto de investigaciones metalúrgicas, Morelia, Michoacan.
- Badwal, S.P.S. (1992). “Zirconia-Based Solid Electrolytes: Microstructure, Stability and Ionic Conductivity”. *Solid State Ionics*. vol.52, (23-32).
- Brook, R. J. (1981). “Preparation and Eletrical Behavior of Zirconia Ceramics.” *Am. Ceramic. Soc. Vol 3*. (272-85).

Cabrera J.J, Narvaez J. L, Rodriguez J. E. (2009). “Síntesis de ZrO_2 Nanométrico Utilizando Precipitación Controlada.” Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, Redalyc, Núm. 47, (20-28).

Cachadiña. (1991). “Conductividad iónica de materiales cerámicos a base de zirconia: Ajuste local de la ley de Arrhenius.” Sociedad Española Cerámica y Vidrio. 30, (493-496).

Campo D. A, (2011) “ ZrO_2 Tetragonal Obtenido por el Método de Precipitación Controlada”. Dyna, Nro. 165, (224-233).

Caprioni E. (2007), *Eletrólitos Sólidos à Base de óxido de Zircônio para a Detecção de Oxigênio*. Tese de Doutorado, Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN.

Carda J., Alarcón J., Rincón J.M, (1992) "Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Su fabricación y utilización", Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Castellón de la Plana.

Carretero J, Sainz M. A., Serena S., Caballero A. (2003). “Obtención de Circonas Estabilizadas (Ca,Mg-PSZ) Nanocristalinas a partir de Mezclas de Dolomita y Circona Monoclínica Mediante Molienda de Alta Energía”. Sociedad Española Cerámica y Vidrio, 42 [5] 303-310.

<http://cienciasexatas2010.blogspot.com.br/2010/09/como-fisica-pode-ajudar-com-o.html>

Acesso em 10/10/2012.

Cifuentes, Cabrera (2009). *Adaptación de un Sistema de Inyección Programable en un Vehículo a Carburador*, Tesis de graduação, Facultad de Mecánica, Escuela de Ingeniería Automotriz. Riobamba-Ecuador.

Cobo J., (2005). *Estudio de la Síntesis de Alúmina por el Método de Precipitación Controlada (MPC)*, Tesis de graduação, Departamento de Química. Universidad del Cauca. Colombia.

Costa, (2006). *Fabricação de biocerâmicas de matriz porosa com estrutura em alumina, recobrimento superficial de fosfato de cálcio e zinco incorporado à superfície*. Dissertação de Mestrado. Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais.

Da Silva. (2010). *Caracterização de Zircônia Estabilizada por Ítria para Aplicações Odontológicas*. Tese de Doutorado. UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro.

<http://www.dicasmecanicas.com/2010/05/sonda-lambda-sensor-oxigenio/>

Acesso em 13/07/2012.

Díaz P. A., Cuerda E.M, Macías A., Díaz M.A., Sánchez J. (2011).“Tailoring the properties of yttria-stabilized zirconia powders prepared by the sol–gel method for potential use in solid oxide fuel cells.” *Fuel Processing Technology*. Vol. 92 (183–189).

Díaz, Rubio, (1999) *Caracterización mecánica de materiales, cerámicos avanzados a altas velocidades de deformación*. Teses de Doutorado. Universidad Politécnica de Madrid.

<http://dióxidodecirconio.blogspot.com.br/2011/05/óxido-de-circonio-propiedades-y.html>

Acesso em 04/12/2012.

Farhikhteh S, Maghsoudipour A, Raissi B. (2010). “Synthesis of Nanocrystalline YSZ ($ZrO_2-8Y_2O_3$) Powder by Polymerized Complex Method” *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 491 (402–405).

Fernandez R, Meschkeb F, G De Portuc, Anglada M, Llanesa L (1999), “Fatigue and fracture characteristics of a fine-grained (Mg,Y)–PSZ zirconia ceramic”, *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 19, (1705–1715).

- Florio D. Z (1998), *Estudo de sinterização e de envelhecimento Térmico de Cerâmicas de Zircônia-Ítria por espectroscopia de impedância*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Ipen.
- Florio. D.Z, Fonseca, F.C, Muccillo E. N. S, Muccillo R, (2004) “Materiais cerâmicos para células a combustível”. *Cerâmica* Vol 50 (275-290).
- Florêncio, R. V., Selmo, S.M (2006), *Estudo Comparativo de Granulometria a Laser para Finos da Reciclagem de Resíduos de Construção e Demolição*. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz de Iguaçu. PR, Brasil.
- Fonseca F. C, (2001), *Relação Microestrutura- Propriedades Elétricas de Compósitos Cerâmicos à Base de Zircônia*. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energeticas Nucleares. IPEN. SP.
- Fonseca F.C, Muccillo E.N.S, Muccillo R. (2002). “Analysis of the formation of $ZrO_2:Y_2O_3$ solid solution by the electrochemical impedance spectroscopy technique” *Solid State Ionics* Vol 149. (309– 318).
- Freitas D. (2000). *Desenvolvimento de uma Cerâmica à Base de Zircônia Dopada com Concentrado de Óxidos de Ítrio e de Terras Raras para Aplicação em Sensores de Oxigênio*. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Lorena-SP.
- Grosso R.L, (2012). *Densificação e condutividade elétrica da Zircônia-Escândia-Céria*. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. Ipen.
- Gusso. C. (2008), *Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$* . Dissertação de mestrado. Área de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.
- Hernández J. M, Serrano L. A, García R., Cortez L. A, Cueto H (2009). “Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO_2 con fase monoclinica”, *Sociedad*

- Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Superficies y Vacío Vol. 22(2) (1-9).
- Hochscheidt C. J (2010). *Implantes dentários em zircônia: uma alternativa para o presente o para o futuro*. Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Especialização em Implantodontia do Centro de Ensino Superior de Campos Gerais- CESCAGE.
- Hwang, M. K. (2006), *Desenvolvimento, Caracterização Microestrutural e Mecânica de Cerâmicas de SiC Aditivadas com Alumina e Óxidos de Terras Raras*. Tese de Doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais INPE, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologias Espaciais. São Jose dos Campos.
- Irvine J. T. S, Derek C. Sinclair, Anthony R. West (1990). “Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy”. *Advanced. Materials*. 2 No. 3.
- <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/zr.htm>
Acesso em 07/05/2012.
- Kato A., Inoue K, Katatae Y. (1987). “Sintering Behavior of Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ) Powders Prepared by Homogeneous Precipitation” *Mat. Res.* Vol. 22, (1275-1281).
- Kuranaga C., Azevedo F. S., Filgueira M. ”Estudo da sinterização da zircônia dopada com óxidos de terras raras a 5 GPa de pressão” *Cerâmica* (163-167).
- Leitão F, (2002). *Obtenção de pós de Zircônia Estabilizada com Ítria com Diferentes Teores de Sílica*. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. Ipen.
- Mayén, M, (2011). “Celdas de Combustible de Óxido Sólido... ¿una de las Soluciones al Problema Energético”. *Ideas CONCYTEG*, 6 (72), 647-661
- Maeland D, Suciú C., Wærnhusa I, Alex C. Hoffmann (2009). “Sintering of 4YSZ ($ZrO_2 + 4 \text{ mol\% } Y_2O_3$) Nanoceramics for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs), their Structure and Ionic Conductivity.” *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 29 2537–2547.

- Mineiro, (2008), *Processamento e Caracterização Física e Mecânica de Cerâmicas de Zircônia-Ítria Total e Parcialmente Nanoestruturadas*. Tese de Doutorado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-INPE, São José dos Campos.
- Minh, (1993). *Ceram. Soc.* 76 (1993) 563
- Moraes, (2004). *Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias*. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
- Muccillo E.N.S, (2008). “Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão.” *Cerâmica* Vol 54 (129-144)
- Muñoz, (2010). *Efeito da Adição de Óxidos de Terras Raras na Condutividade Iônica de Cerâmicas a Base de $ZrO_2:3mol\%Y_2O_3$ para Aplicações em Sensores de Oxigênio*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Mecânica.
- Othman S., Sacristán E. (2001). “Espectrómetro de impedancia compleja para aplicaciones biomédicas”. Congreso Latinoamericano de Ingeniería Biomédica, La Habana, Cuba.
- Ochoa Y, Ortégón Y., Vargas, M.,Rodriguez, J. E., (2009), “Síntesis de TiO_2 , Fase Anatasa, por el Método de Pechini”. X congreso iberoamericano de Metalurgia y materiales, Vol S1 (931-937).
- Pei Fu, (2008). “Ionic Conductivity and Mechanical Properties of Y_2O_3 -doped CeO_2 Ceramics Synthesis by Microwave-Induced Combustion.” *Ceramics International* Vol. 35, 653–659.
- Pinheiro, (2008). “Processamento e Caracterização da Microestrutura e de algumas Propriedades Mecânicas da Zircônia Parcialmente Estabilizada com Ítria e da Parcialmente Estabilizada com Magnésia.” Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE/UFRJ

- Peters C. (2008). "Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)." *Schriftendes Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe (TH)*.
- Putvinskis, (2003). "Curvas de Calibração para Análise Quantitativa de Fases de Zircônias". Laboratório Computacional de Análises Cristalografias e Cristalinas – LabCACC. Universidade Estadual Paulista Araraquara.
- Rivera A. C, (2003). *Movilidad iónica en conductores superiônicos: movilidad local, percolación y relajación vibracional*. Teses doutorado, instituto de Ciencias de materiales de Madrid (CSIC), Universidad Complutense de Madrid.
- Rodríguez J.E., Villaquirán C., Cobo J, (2001). "Estudio de la Formación de los Complejos Intermedios Durante la Síntesis de Alúmina." *Materials Research*, Vol 4, (255-264).
- Rodríguez J.E, (2001), "Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación", *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, Vol. 40, (173-184).
- Souza E. C. C, Rocha R. A, Muccillo R., Muccillo E. N. S. (2006). "Características físicas e condutividade elétrica da zircônia e da céria dopadas com gadolínio e disprosio", 17º CBECIMat - *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- Stubican, V. S.; Hink, R. C.; Ray, S. P. (1978) "Phase equilibriums and ordering in the system zirconia-yttria". In: *Journal of the American Ceramic Society*. Vol 61, n.1-2, (17-21)
- Strickler D. W., Carlson, G.W., (1964). "Ion Conductivity of Cubic Solid Solution in the System CaO-Y₂O₃-ZrO₂". In: *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.47, (122-127).
- Tadokoro S. K., Muccillo E. N. S. (2000), "Zircônia Tetragonal Policristalina. Parte II: Microestrutura e Resistividade Elétrica." *Cerâmica* Vol. 46, 230.
- Telles, G. C. (2008). *Efeito da Adição de Óxido de Cobalto na sinterização e na Condutividade Elétrica da Zircônia Estabilizada com Ítria*. Dissertação de mestrado.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. Ipen.

Yoshimura, A. L., Molisani, N. E., Narita, M. P., Gonçalves, M. F. de Campos. (2007), “Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO-Y₂O₃-CaO.” *Cerâmica* Vol. 53, 116-132.

Yamagata, Ch (2004). *Influência das Condições de Síntese por Precipitação nas Características da Zircônia Estabilizada com MgO e Aplicação no Sistema ZrO₂-MgO-Y₂O₃*. Tese Doutorado. Autarquia associada à universidade de São Paulo, ipen.

Zhuykov, S. (2008), *Eletrochemistry of Zirconia Gas Sensor*. United States of America: CRC Pres Taylor & Francis Group, 297

Weppner, W (1983). “Properties and Applications of Zirconium Dioxide as a Solid Electrolyte”. *Goldschmidt*. Vol.2, 59.