

Dispersão e consolidação de zircônia dopada com WO_x a partir do tungstato de zircônio e trietanolamina em meio aquoso

(Dispersion and consolidation of WO_x -doped zirconia from zirconium tungstate and triethanolamine in aqueous medium)

M. Antunes¹, J. E. Zorzi¹, G. Machado², C. A. Perottoni¹

¹Instituto de Materiais Cerâmicos, Universidade de Caxias do Sul, Bom Princípio, RS, Brasil 95765-000

²Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Recife, PE, Brasil 50740-540

jezorzi@ucs.br

Resumo

Em estudos recentes, verificou-se ser possível produzir, em meio aquoso, nanopartículas de zircônia hidratada (cristalitos inferiores a 2 nm) a partir de um precursor não usual, o tungstato de zircônio (ZrW_2O_8), óxido bimetalúico de tamanho micrométrico (1,7 μm) e insolúvel em água. Essas nanopartículas de zircônia são capazes de formar aglomerados policristalinos transparentes à luz visível. No entanto, a produção controlada de sólidos de zircônia transparentes a partir da consolidação por centrifugação de suspensões estáveis dessas nanopartículas, desaglomeradas no momento da síntese, ainda não havia sido explorada. Dentro deste contexto, este trabalho teve por objetivo avaliar a dispersão e a consolidação de nanopartículas de zircônia hidratada produzidas a partir do ZrW_2O_8 em meio aquoso e utilizando-se a trietanolamina (TEOA) como surfactante, e compreender o efeito dos parâmetros experimentais empregados na dispersão sobre o teor de tungstênio remanescente nos sólidos consolidados. A síntese e dispersão foram realizadas em meio aquoso, a 80 °C, com o uso de NaOH e TEOA; em seguida, as soluções coloidais foram dialisadas, seus valores de pH foram ajustados para 6, e foram ultracentrifugadas a 28000 rpm por 24 h. Verificou-se que a utilização da TEOA na síntese permitiu a obtenção de soluções coloidais estáveis de nanopartículas de zircônia que, após centrifugação, originaram sólidos transparentes e amarelados que foram caracterizados por meio de diversas técnicas (microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios X, espectroscopia Raman e de infravermelho com transformada de Fourier, além de análise térmica simultânea). Apesar de a TEOA auxiliar na dispersão das nanopartículas, ao mesmo tempo interferiu no mecanismo de síntese, levando à obtenção de zircônia dopada com WO_x com quantidades de tungstênio que variaram dependendo das condições experimentais empregadas.

Palavras-chave: tungstato de zircônio, trietanolamina, zircônia dopada com WO_x , processamento coloidal.

Abstract

In recent studies, it was possible to produce hydrous zirconia nanoparticles with crystallite sizes as small as 2 nm from ZrW_2O_8 powder with initial particle size of 1.7 μm in an aqueous medium. The zirconia nanoparticles formed transparent polycrystalline aggregates. However, the controlled production of transparent zirconia solids by centrifugation of stable suspensions, deagglomerated in the moment of the synthesis, has not been explored yet. In this context, this study aimed to evaluate the dispersion and consolidation of hydrous zirconia nanoparticles produced from ZrW_2O_8 in aqueous medium and using triethanolamine (TEOA) as surfactant, and to understand the effect of experimental conditions on the tungsten content in the consolidated solids. The synthesis and dispersion were carried out in aqueous medium at 80 °C with the use of NaOH and TEOA; the colloidal solutions were dialyzed, their pH values were adjusted to 6, and then ultracentrifuged at 28000 rpm for 24 h. It has been found that the use of TEOA in the synthesis allowed obtaining stable sols of zirconia nanoparticles which, after centrifugation, originated transparent and yellowish solids that were characterized using various techniques (scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and simultaneous thermal analysis). Although TEOA assists in the dispersion of nanoparticles, it interfered in the synthesis mechanism, leading to the production of zirconia doped with WO_x with tungsten concentrations that varied depending on the experimental conditions employed.

Keywords: zirconium tungstate, triethanolamine, WO_x -doped zirconia, colloidal processing.

INTRODUÇÃO

O óxido de zircônio (ZrO_2), também denominado de zircônia, é um material cerâmico de grande interesse tecnológico, com variadas aplicações devido a suas propriedades mecânicas, em particular a relativamente

elevada tenacidade à fratura, elevada condutividade iônica e baixa condutividade térmica [1-4], bem como índice de refração próximo ao do diamante [5]. Esse material pode existir sob a forma de três polimorfos à pressão ambiente: monoclínico (da temperatura ambiente até 1170 °C), tetragonal (de 1170 a 2270 °C) e cúbico (de 2270 °C até a

fusão) [6]. As fases de alta temperatura, no entanto, são as mais visadas comercialmente. Para aplicações à temperatura ambiente, no entanto, as estruturas tetragonal e cúbica devem ser estabilizadas e isso pode ser feito mediante a adição de dopantes, cátions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Ce^{4+}) ou ânions (SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-}) [7, 8], e/ou pela diminuição de seu tamanho de cristalito até valores nanométricos, em especial, inferiores a 30 nm [9].

No que concerne à produção de zircônia nanocristalina em meio aquoso, existem diversos métodos para a sua obtenção, tais como precipitação [10, 11], hidrólise forçada [12, 13] e métodos hidrotermais [14-16]. De um modo geral, os precursores para a síntese de zircônia nanocristalina em meio aquoso são sais de zircônio solúveis, tais como cloretos e nitratos. Somavilla *et al.* [17], no entanto, produziram nanopartículas de zircônia hidratada nanocristalina, com domínios coerentes inferiores a 2 nm, em meio alcalino, a partir de um precursor não usual, o tungstato de zircônio (ZrW_2O_8), óxido bimetálico insolúvel em água e de tamanho micrométrico (1,7 μm). Os autores verificaram que as nanopartículas produzidas eram capazes de formar aglomerados policristalinos transparentes à luz visível, o que despertou o interesse em se produzir uma suspensão estável desse material que pudesse ser consolidada de forma controlada de modo a obter compactos transparentes de zircônia nanocristalina. Recentemente, Antunes [18] avaliou de que forma os parâmetros experimentais empregados na síntese afetavam as características da zircônia produzida a partir do ZrW_2O_8 . O estudo verificou que a reação química entre o ZrW_2O_8 e soluções de NaOH, em meio aquoso, promove a produção de nanopartículas de zircônia hidratada com estrutura cristalina semelhante à da zircônia cúbica, com cristalitos inferiores a 3 nm e partículas com tamanhos primários da ordem de 5 nm. Além disso, esses materiais contêm tungstênio (<3 at%) e sódio (<2 at%) residuais que podem auxiliar na estabilização da fase cúbica da zircônia [18]. Estas nanopartículas formam aglomerados de elevada área superficial específica (por volta de 250 $m^2 \cdot g^{-1}$) e mesoporosidade (poros de diâmetros próximos a 3 nm) de difícil desaglomeração apenas com ajuste de pH e com o uso de ponteira ultrassônica [18].

Como verificado na literatura [19], a desaglomeração de partículas primárias é promovida pela remoção ou substituição dos grupos OH não ligantes (ou terminais) presentes na zircônia hidratada. Existem diversos tratamentos propostos para este fim, tais como secagem a frio, tratamento hidrotermal do precursor hidratado e lavagem com álcoois, que são geralmente seguidos de calcinação a 500 °C para cristalização da fase amorfa residual. No caso deste trabalho, optou-se pela modificação superficial dos pós com o uso de trietanolamina (TEOA) no momento da síntese, de modo a produzir uma suspensão estável de nanopartículas primárias que permitisse a consolidação por centrifugação em moldes não porosos e obtenção de compactos transparentes. A TEOA, $(HOCH_2CH_2)_3N$, foi escolhida como surfactante por ser solúvel em água, por apresentar uma cadeia carbônica pequena (1,24 nm) [20], e por já se conhecer o

seu potencial de reduzir a aglomeração das partículas de zircônia nanocristalina devido a outros trabalhos existentes na literatura [5, 21].

A centrifugação foi a opção selecionada para a produção dos compactos de zircônia transparentes pelo fato de que a consolidação das nanopartículas presentes em suspensão independe do seu teor de sólidos. Além disso, trabalhos dessa natureza são escassos na literatura. Como exemplos podem ser citados os trabalhos [22-24]. Nesses estudos, os autores utilizaram amostras de zircônia comercial que foram suspensas em meio ácido de modo a dispersar as nanopartículas para que as suspensões estáveis fossem centrifugadas e dessem origem a compactos semitransparentes. O principal diferencial da consolidação das partículas neste trabalho refere-se ao fato de que o material de partida é a própria solução coloidal obtida na síntese por meio da adição de TEOA e purificada por diálise para a remoção de impurezas. Dentro desse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a dispersão e a consolidação de nanopartículas de zircônia hidratada produzidas a partir do ZrW_2O_8 em meio aquoso e utilizando-se a TEOA como surfactante, e compreender o efeito dos parâmetros experimentais empregados na dispersão sobre o teor de tungstênio remanescente nos sólidos consolidados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes: os reagentes utilizados neste trabalho foram α - ZrW_2O_8 (Wah Chang Co., Albany - OR, EUA), TEOA (99%, Quimex, CAS 102-71-6), NaOH (97%, Vetec) e HCl (37%, Merck). Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

Dispersão das nanopartículas. Efeito da temperatura: foram realizados ensaios com adição de 0,2 g de ZrW_2O_8 a 100 mL de uma solução contendo TEOA 3,38 $mol \cdot L^{-1}$ e NaOH 1,0 $mol \cdot L^{-1}$ à temperatura ambiente (por 24 h), e a 60 e 80 °C por 5 h, sob agitação magnética em béqueres de vidro. *Efeito da concentração de TEOA:* este teste foi realizado com o objetivo de determinar qual a concentração de TEOA necessária para manter a maior quantidade de material disperso ao final de 5 h de processo. Para tal, foram realizados ensaios a 80 °C (em banho-maria) adicionando-se 0,2 g de ZrW_2O_8 a 100 mL de uma solução contendo NaOH 1,0 $mol \cdot L^{-1}$ e TEOA nas seguintes concentrações: 0,338; 3,38; 3,75; 4,5 e 7,125 $mol \cdot L^{-1}$, sob agitação magnética em béqueres de vidro. Os precipitados formados foram lavados com água deionizada até pH neutro, por filtração a vácuo, secos em estufa a 120 °C por 12 h e pesados em balança analítica.

Consolidação das nanopartículas por ultracentrifugação: as soluções coloidais foram preparadas da seguinte forma: utilizaram-se 100 mL de uma solução contendo NaOH 1,0 $mol \cdot L^{-1}$ e TEOA 3,75 $mol \cdot L^{-1}$, que foram aquecidas em banho-maria até 80 °C em frascos de teflon e, em seguida, adicionou-se ZrW_2O_8 em pó (0,2 g) sob agitação magnética. O sistema foi deixado sob agitação, nessa temperatura, por um período de 5 h. Em seguida, as soluções foram dialisadas

contra água deionizada até que o pH das mesmas diminuísse de ~14 para ~10, utilizando-se membranas de diálise Spectra/Por 7 (MWCO: 1000 Da), trocando-se o dialisado a cada 2 h. Para a consolidação das partículas por ultracentrifugação, foi ajustado o pH dos retentados (ou resíduos da diálise) para 10, 8 e 6 com uma solução de HCl 3,0 mol.L⁻¹ e as soluções resultantes foram passadas por um filtro de seringa com membrana de acetato de celulose possuindo poros de 200 nm de diâmetro. Em seguida, foi realizada a ultracentrifugação dessas soluções por 24 h, a 28000 rpm (141000 g) e a 20 °C, utilizando-se uma ultracentrífuga Optima L-100XP da Beckman Coulter operando com um rotor do tipo *swinging-bucket*. Os sobrenadantes foram retirados aos poucos e os sólidos formados foram secos ao ar em laminulas de vidro para posterior caracterização. O tempo de 24 h de ultracentrifugação a 28000 rpm foi calculado de acordo com a lei de Stokes modificada para o caso de processos de sedimentação acelerados pelo uso de centrífugas. Para o cálculo, considerou-se que as partículas apresentariam diâmetros iguais a 2 nm (conforme estudos preliminares) e que elas necessitariam percorrer uma distância de 8 cm de coluna líquida para sedimentar no fundo do frasco da centrífuga.

Efeito da massa de ZrW₂O₈ e do tempo de síntese: de um modo geral, a quantidade de material obtido ao final da ultracentrifugação foi muito pequena (inferior a 10 mg) e, além disso, a resistência mecânica dos corpos foi muito baixa. Dessa forma, visando aumentar esses dois parâmetros, realizaram-se sínteses empregando maiores massas de ZrW₂O₈ (em torno de 0,27 g) em 100 mL de solução contendo NaOH 2,0 mol.L⁻¹ e TEOA 3,75 mol.L⁻¹, a 80 °C, por 1 e 10 h. Em seguida, as soluções coloidais foram dialisadas até pH ~10, acidificadas até pH 6, passadas através de uma membrana de poros de 200 nm e ultracentrifugadas a 28000 rpm por 24 h a 20 °C.

Caracterização: o pH e a condutividade elétrica (σ , em mS.cm⁻¹) das soluções coloidais foram medidos utilizando-se o equipamento WTW inoLab 720. O potencial zeta da solução coloidal em pH 10 (preparada a partir da diálise da solução coloidal obtida na síntese com 0,2 g de ZrW₂O₈ em 100 mL de solução contendo NaOH 1,0 mol.L⁻¹ e TEOA 3,75 mol.L⁻¹, por 5 h a 80 °C) foi medido, sem tratamento prévio, utilizando-se o equipamento SZ-100 da Horiba. Os valores apresentados no trabalho correspondem à média do potencial zeta de duas soluções produzidas em épocas diferentes do ano e, portanto, com tempos de estocagem diferentes, sendo cada uma delas avaliada com 6 medições sucessivas. As imagens de microscopia óptica dos sólidos consolidados foram obtidas utilizando-se o microscópio USB Aigo, com uma magnificação de 180 vezes. Já as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio SSX-550 da Shimadzu, com uma tensão de aceleração de 5 kV, sem metalização prévia. Para a determinação da composição elementar dos sólidos, foi realizada análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em um microscópio eletrônico de varredura SSX-550 da Shimadzu, operando a 15 kV, com um tempo de

aquisição de 15 min e com uma distância de trabalho de 16 mm. A análise semiquantitativa elementar foi realizada em termos de ZrO₂ e WO₃, e foi obtida por meio de uma curva de calibração (Fig. 1) confeccionada a partir da simulação de espectros de energia dispersiva utilizando o software DTSA-II Gemini do National Institute of Standards and Technology (NIST) [25]. As simulações de Monte Carlo foram realizadas considerando uma tensão de aceleração de 15 kV, sonda de Si(Li) e um ângulo de incidência de 0°, condições semelhantes às utilizadas para as medidas experimentais. A integração dos picos ZrL α e WM α foi realizada utilizando-se o software FitYK [26].

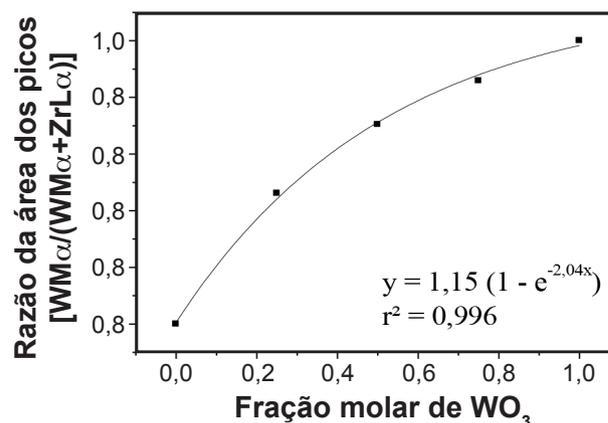


Figura 1: Curva de calibração obtida por simulação de Monte Carlo.

[Figure 1: Calibration curve from Monte Carlo simulation.]

As micrografias eletrônicas de transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio FEI Tecnai 20, operando com uma tensão de aceleração de 200 kV. Foram analisadas as soluções coloidais em pH 10 (após diálise e sem filtrar) e em pH 6 (após filtração) de uma amostra produzida com 0,2 g de ZrW₂O₈ em 100 mL de NaOH 2,0 mol.L⁻¹ e TEOA 3,75 mol.L⁻¹ por 5 h a 80 °C. As soluções coloidais foram depositadas sobre o *grid* de cobre coberto com filme de carbono. A análise das imagens para determinação das distâncias interplanares foi realizada utilizando-se o software Image J [27]. O padrão de difração de raios X (DRX) dos sólidos foram obtidos em um difratômetro LABX XRD-6000 da Shimadzu utilizando-se a radiação do CuK α ($\lambda = 0,15418$ nm). Utilizou-se um passo de 0,05°, tempo de integração de 10 s, com o uso de fendas de divergência e espalhamento de 1° e recebedora de 0,30 mm, sem rotação, entre 2 θ igual a 15° e 40°. Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro LabRAM HR Evolution 800 da Horiba, equipado com um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm). A varredura foi realizada de 10 a 4000 cm⁻¹, com 10 acumulações de 10 s, rede de difração de 600 linhas.mm⁻¹, fenda de 50 μ m e utilizando-se a lente objetiva com ampliação de 50 vezes. Os sólidos também foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV) em pastilha de KBr (1% m/m). Essas análises foram realizadas em um espectrômetro Spectrum 400 da Perkin-Elmer, de 4000 a

450 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras. As análises termogravimétricas (TG) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos sólidos obtidos por ultracentrifugação (5 mg) foram realizadas simultaneamente utilizando-se o equipamento STA 449 da Netzsch. Para tanto foi utilizado nitrogênio como gás de proteção (fluxo de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e como gás de purga (fluxo de 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) até 600 $^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Em seguida, o gás de purga foi trocado para ar sintético e o aquecimento continuou, nessa mesma taxa, até 1000 $^{\circ}\text{C}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dispersão das nanopartículas

Efeito da temperatura: durante a produção da zircônia hidratada a partir do ZrW_2O_8 sem o uso da TEOA [18], observou-se que a suspensão permaneceu opaca durante todo o tempo da síntese, tendo em vista que o precursor não é solúvel em água e que a formação da zircônia no meio altamente alcalino ($\text{pH} > 13$) promove a formação de aglomerados policristalinos. Com o uso da TEOA no meio reacional, no entanto, verificou-se que, quando a síntese foi realizada a 80 $^{\circ}\text{C}$, após a adição do tungstato de zircônio, a suspensão, inicialmente branca, tornou-se incolor e transparente em até 5 min de reação. Já no caso da temperatura inicial de 60 $^{\circ}\text{C}$, a suspensão branca só adquiriu o aspecto incolor e transparente após 15 min. Quando a síntese foi realizada à temperatura ambiente, porém, esse efeito só ocorreu após 1 h, sendo que ainda restou uma pequena quantidade de sólido mesmo após 24 h. Em todas as sínteses realizadas o pH manteve-se superior a 13. Essa transformação de suspensão branca para uma solução incolor e transparente parece indicar que a existência de moléculas de TEOA no meio reacional proporcionou uma maior separação entre as partículas de zircônia hidratada, formadas de modo a possibilitar a sua dispersão em meio aquoso.

Efeito da concentração de TEOA: para todas as concentrações de TEOA testadas ocorreu a formação de uma solução incolor e transparente já nos primeiros instantes da síntese a 80 $^{\circ}\text{C}$, mas que adquiriu uma coloração amarelada após 5 h nessa temperatura. Verificou-se, no entanto, que a concentração de 3,75 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de TEOA foi a que possibilitou a dispersão da maior parte de material formado (Fig. 2), proporcionando a obtenção de soluções coloidais, como verificado pelo efeito Tyndall (Fig. 3). Para concentrações maiores de TEOA, a suspensão ficou cada vez mais viscosa impossibilitando a dispersão do material. Também foi possível observar que, mesmo com a adição de apenas 0,338 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de TEOA, a massa de material formado foi superior à obtida sem a adição dessa substância (>51 mg), o que parece indicar que o material sintetizado possa conter resíduos de TEOA e/ou outras impurezas que permaneceram no precipitado após a síntese. No caso de a síntese ocorrer em béquer de vidro, verificou-se que metade da massa de zircônia esperada na reação química nucleou e cresceu nas

paredes do frasco mesmo usando 3,75 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de TEOA. Para reverter essa situação, optou-se por se realizar as demais sínteses em frascos de Teflon, o que permitiu evitar a perda de material que cresce devido a pontos de nucleação heterogênea nas imperfeições do frasco e também diminuir a contaminação do material sintetizado por silicatos que se dissolvem devido ao meio altamente alcalino da síntese.

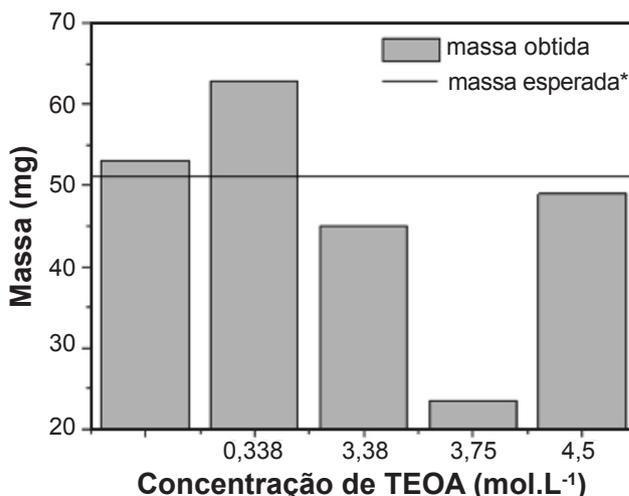


Figura 2: Efeito da concentração de TEOA na massa de precipitado obtido ao final de 5 h de síntese a 80 $^{\circ}\text{C}$ com NaOH 1,0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. * - Valor médio de massa esperada conforme rendimento que foi obtido sem a adição de TEOA.

[Figure 2: TEOA concentration effect in the precipitated mass obtained after 5 h of synthesis at 80 $^{\circ}\text{C}$ with NaOH 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. * - Average mass obtained without the use of TEOA.]

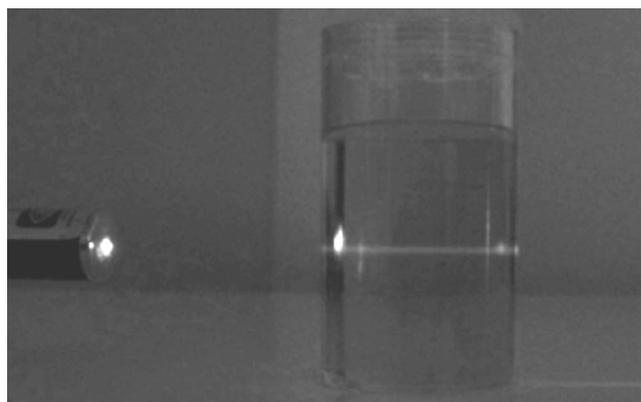


Figura 3: Efeito Tyndall na solução coloidal obtida após 5 h de síntese a 80 $^{\circ}\text{C}$ com TEOA 3,75 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e NaOH 1,0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

[Figure 3: Tyndall effect in a colloidal solution obtained after 5 h of synthesis at 80 $^{\circ}\text{C}$ with TEOA 3.75 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and NaOH 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.]

Consolidação das nanopartículas por ultracentrifugação

Conforme mencionado anteriormente, as soluções coloidais resultantes, antes de serem ultracentrifugadas para a formação dos sólidos, foram purificadas por diálise contra água deionizada até um valor de pH próximo a 10 e filtradas através de uma membrana de 200 nm de diâmetro de poros. Este pH foi selecionado tendo em vista que alguns

estudos envolvendo a síntese de zircônia nanocristalina com uso de TEOA evidenciaram que a presença desse surfactante alterava o pH no ponto isoelétrico do material para um valor próximo a pH 9 [5, 28]. Logo, esperava-se que ajustando o pH da solução coloidal para um valor próximo a este facilitaria a consolidação do material. Verificou-se, no entanto, que o processo de diálise, apesar de ser eficiente para a remoção do excesso de impurezas presentes na solução coloidal, tais como íons de sódio, tungstato e trietanolamina (ou seus subprodutos), continuou proporcionando uma estabilidade suficiente à dispersão capaz de impedir a aproximação entre as partículas e sua consolidação mesmo após 24 h de ultracentrifugação a 28000 rpm (141000 g). Em outras palavras, a diminuição da força iônica do meio durante o processo de purificação causou um aumento da dupla camada elétrica das partículas, aumentando a repulsão entre elas, o que impediu a formação de um sólido na ultracentrifugação. Complementarmente, o potencial zeta medido para as soluções coloidais em pH ~10 foi igual a $-27,0 \pm 2,7$ mV, o que demonstrou que nesse pH ainda existiu uma considerável carga residual negativa nas partículas, o que dificultou a sua aproximação.

Em função disso, optou-se por diminuir o pH da solução coloidal e, também, aumentar a força iônica do meio, mediante a adição de uma solução de HCl $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ à solução coloidal, com o objetivo de diminuir a repulsão entre as partículas. A acidificação do meio também auxilia na troca de íons de sódio por íons de hidrônio na superfície das partículas formadas, caso esses não tenham sido completamente removidos por diálise. Dessa forma, verificou-se que apenas um pH igual a 6 (com posterior filtração através de uma membrana de 200 nm de diâmetro de poros) proporcionou a condição ideal para que a solução coloidal se mantivesse estável, ou seja, para que as partículas ainda estivessem dispersas, mas permitindo a sua consolidação para a formação de sólidos na ultracentrifugação. Com base nisso, o procedimento adotado para a obtenção dos materiais consolidados consistiu em realizar a síntese com a presença de TEOA, dialisar a solução coloidal até pH ~10, acidificar a amostra até pH 6 com adição de solução de HCl e filtrar a amostra através de uma membrana de 200 nm de diâmetro de poros para, então, ultracentrifugá-la por 24 h a 28000 rpm.

Caracterização dos sólidos obtidos por ultracentrifugação

Morfologia e composição: os sólidos consolidados por ultracentrifugação das soluções coloidais em pH 6, independente da condição experimental empregada (diferentes massas de ZrW_2O_8 , concentrações de NaOH ou tempo de síntese) apresentaram o formato de discos de aproximadamente 5 mm de diâmetro e menos do que 1 mm de espessura. Esses discos podiam ser dispersos em água sem a necessidade de ajuste de pH e de força iônica, podendo ser consolidados novamente. Além disso, eram transparentes, com coloração amarelada e frágeis (Fig. 4). Verificou-se que a utilização de maiores massas de ZrW_2O_8 de fato aumentou

a resistência mecânica dos sólidos consolidados, bem como seu rendimento (~25 mg), possibilitando a obtenção de quantidades suficientes de amostra para a realização das análises de caracterização. O que se constatou, no entanto, foi que mesmo com maiores tempos de síntese e com o uso de maior concentração de NaOH, a fração molar de WO_3 nesses materiais (obtida por meio da curva de calibração) foi maior do que nos obtidos com 0,2 g de ZrW_2O_8 (Tabela I).

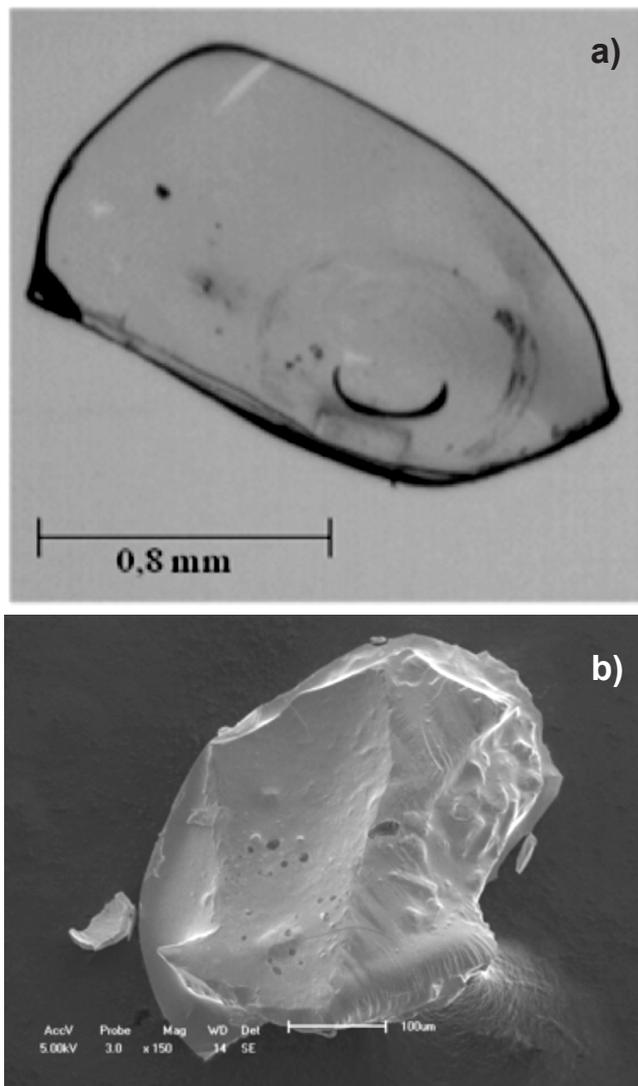


Figura 4: Micrografias de fragmentos do sólido obtido por ultracentrifugação: (a) micrografia óptica com luz transmitida; (b) micrografia eletrônica de varredura. Condições da síntese: NaOH $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, TEOA $3,75 \text{ mol.L}^{-1}$, 10 h a 80°C .

[Figure 4: Micrographs of the solid fragments obtained through ultracentrifugation. (a) optical micrograph with transmitted light; (b) scanning electron micrograph. Synthesis conditions: NaOH 2.0 mol.L^{-1} , TEOA 3.75 mol.L^{-1} , 10 h at 80°C .]

Avaliando-se a equação química proposta por [17] para esta síntese ($\text{ZrW}_2\text{O}_8(\text{s}) + 4\text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2\text{Na}_2\text{WO}_{4(\text{aq})}$), mesmo com o uso de ~0,3 g de ZrW_2O_8 ainda há um excesso de NaOH no meio reacional, de modo que o pH se manteve estável e superior a 13 durante toda a síntese, fator importante para que a reação química ocorra. Conforme já verificado

Tabela I - Condutividade elétrica (σ), pH das soluções coloidais e composição dos sólidos consolidados na ultracentrifugação em função das diferentes condições de síntese.

[Table I - Electrical conductivity (σ), pH of colloidal solutions, and chemical composition of the solids obtained by ultracentrifugation, according to different synthesis conditions.]

| Condição experimental | Após diálise | | Após adição de HCl | | Fração molar | |
|--|---------------------------------|-------|---------------------------------|------|------------------|------------------|
| | σ (mS.cm ⁻¹) | pH | σ (mS.cm ⁻¹) | pH | WO ₃ | ZrO ₂ |
| 0,2 g de ZrW ₂ O ₈ + 100 mL (NaOH 1,0 mol.L ⁻¹ + TEOA 3,75 mol.L ⁻¹), 5 h a 80 °C | 0,90 | 10,05 | 10,25 | 6,03 | 0,317 ± 0,012 | 0,683 ± 0,060 |
| 0,27 g de ZrW ₂ O ₈ + 100 mL (NaOH 2,0 mol.L ⁻¹ + TEOA 3,75 mol.L ⁻¹), 1 h a 80 °C | 0,68 | 11,10 | 15,74 | 6,02 | 0,495 ± 0,019 | 0,505 ± 0,045 |
| 0,27 g de ZrW ₂ O ₈ + 100 mL (NaOH 2,0 mol.L ⁻¹ + TEOA 3,75 mol.L ⁻¹), 10 h a 80 °C | 0,79 | 10,91 | 17,05 | 6,05 | 0,762 ± 0,030 | 0,238 ± 0,021 |

em estudos prévios [18], sabe-se que quanto maior o tempo de reação química menor é o teor de tungstênio no material. Da mesma forma, uma concentração de NaOH 2,0 mol.L⁻¹ permite uma maior remoção de tungstênio do que utilizando-se NaOH 1,0 mol.L⁻¹. Assim, esperava-se que com 10 h de reação, uma quantidade ainda maior de íons de tungstato estaria em solução, de modo que fosse mais facilmente removido por diálise e, assim, o sólido obtido deveria apresentar uma quantidade de WO_x menor se comparada com a amostra produzida por 1 h nas mesmas condições, contudo isso não ocorreu. No caso das amostras produzidas com NaOH 2,0 mol.L⁻¹, assim como houve mais íons de tungstato para serem removidos na diálise, também houve mais íons de OH⁻ comparando-se com a amostra produzida com NaOH 1,0 mol.L⁻¹. Portanto, houve uma maior competição entre os íons para a sua passagem através da membrana de diálise, sendo que os íons OH⁻, por serem menores do que os íons WO₄²⁻, foram mais facilmente removidos. O que se observou foi que, após a diálise, a amostra produzida por 10 h apresentou uma condutividade de ~100 μ S.cm⁻¹ a mais do que a produzida por 1 h. Da mesma forma, a amostra após ajuste de pH para 6 continuou apresentando uma condutividade maior do que a de 1 h. Se for considerado que ambas as amostras produzidas com NaOH 2,0 mol.L⁻¹ apresentaram uma quantidade muito próxima de íons OH⁻ (além de Na⁺ e CO₃²⁻), o fato da amostra produzida por 10 h ter uma condutividade maior após ajuste de pH para 6 pode estar ligada ao fato de apresentar mais íons de tungstato em solução. Assim, quanto mais íons de tungstato estiverem presentes em solução, maior é a tendência de o teor de WO_x ser maior no material consolidado, especialmente em pH 6, em que a superfície livre do óxido hidratado está carregada positivamente e os íons de paratungstato formados podem interagir eletrostaticamente com ela, já que o pH no ponto isoelétrico da zircônia hidratada é em torno de 6,5 [18].

Difração de raios X: a Fig. 5 apresenta o padrão de difração de raios X de um dos sólidos obtidos por ultracentrifugação em comparação com o padrão de DRX do ZrW₂O₈. Foi possível verificar que a amostra produzida apresentou um padrão de difração típico de material amorfo, ou composto por partículas nanométricas, rico em

defeitos. Em função disso, acredita-se que a TEOA (ou seus subprodutos), que possivelmente estava adsorvida na superfície do material, formou uma rede tridimensional que separou as nanopartículas entre si [29] e, dessa forma, o sólido consolidado na ultracentrifugação pareceu se assemelhar a uma espécie de gel. A distância de separação entre as partículas devido ao material orgânico foi tal que impediu a coalescência dessas, o que parece justificar a sua baixa resistência mecânica.

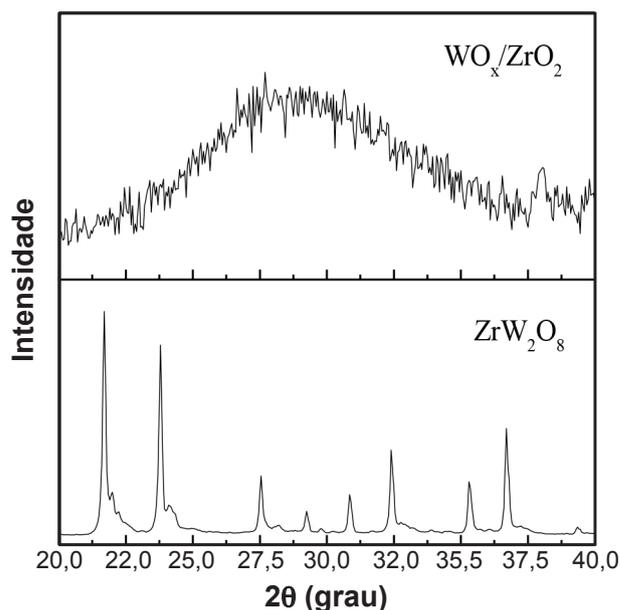


Figura 5: Difratogramas de raios X do sólido obtido por ultracentrifugação (a) e do ZrW₂O₈ (b). Condições da síntese: NaOH 1,0 mol.L⁻¹, TEOA 3,75 mol.L⁻¹, 5 h a 80 °C.

[Figure 5: X-ray diffraction patterns of the solid consolidated by ultracentrifugation (a) and that of ZrW₂O₈ (b). Synthesis conditions: NaOH 1.0 mol.L⁻¹, TEOA 3.75 mol.L⁻¹, 5 h at 80 °C.]

Microscopia eletrônica de transmissão: não foi possível realizar uma análise de microscopia eletrônica de transmissão do próprio sólido, em função da dificuldade em sua manipulação. Em função disso, foram realizadas micrografias das soluções coloidais em pH 10 (sem filtrar) e em pH 6 (após filtração, Fig. 6). Verificou-se que o pH

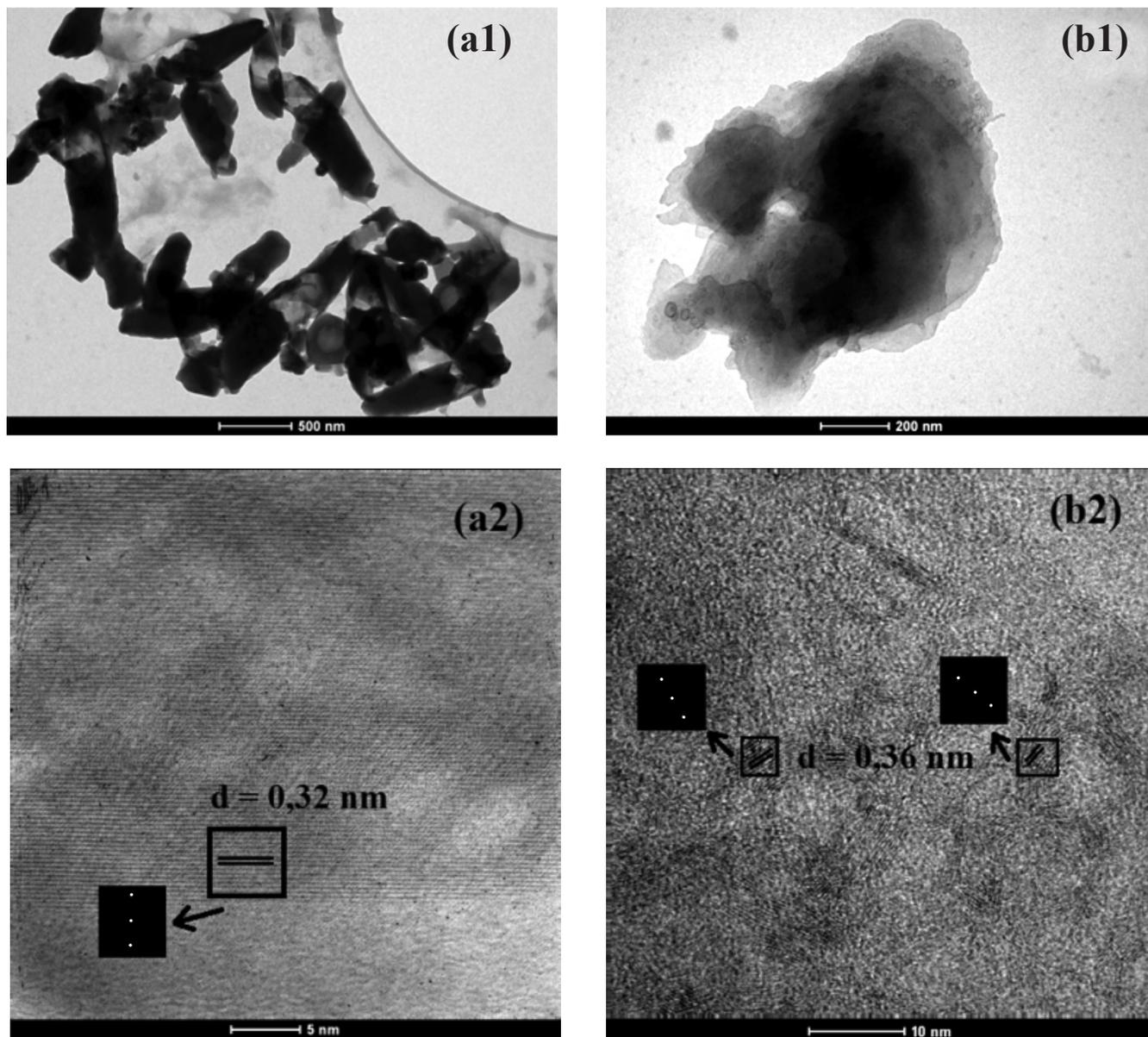


Figura 6: (1) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das soluções coloidais em: (a) pH 10 (após diálise e sem filtrar); e (b) pH 6 (após filtração). (2) Imagens em alta resolução: os inserts representam a transformada rápida de Fourier das regiões demarcadas para o cálculo das distâncias interplanares. Condições da síntese: 0,2 g de ZrW_2O_8 em 100 mL de NaOH 2,0 mol.L⁻¹ e TEOA 3,75 mol.L⁻¹ por 5 h a 80 °C. [Figure 6: (1) Transmission electron micrographs of colloidal solutions at: (a) pH 10 (after dialysis and without filtration); and (b) pH 6 (after filtration). (2) High-resolution images: insets represent the fast Fourier transform of the demarcated regions for interplanar distance determination. Synthesis conditions: 0.2 g of ZrW_2O_8 in 100 mL of NaOH 2.0 mol.L⁻¹ and TEOA 3.75 mol.L⁻¹ for 5 h at 80 °C.]

da solução coloidal afetou o formato dos aglomerados formados, sendo que em pH 10 obtiveram-se aglomerados mais alongados (Fig. 6a1), em que foi possível verificar a presença de cristaltos de zircônia monoclinica (Fig. 6a2), enquanto que em pH 6 os aglomerados adquiriram um formato mais arredondado (Fig. 6b1). Nessa amostra, foi possível verificar a existência de cristaltos com distâncias interplanares (d) em torno de 0,36 nm (equivalente a $2\theta = 24,7^\circ$, Fig. 6b2), valores superiores aos existentes nas estruturas cristalinas da zircônia (m - ZrO_2 ; $d = 0,32$ nm para $2\theta = 28,2^\circ$; t e c - ZrO_2 ; $d = \sim 0,30$ nm para $2\theta \sim 30,2^\circ$). O formato arredondado dos aglomerados em pH 6 pode ter relação

com a possível carga positiva residual existente no material orgânico adsorvido, tendo em vista que este valor de pH é inferior ao pKa da TEOA (7,78), ou de seus subprodutos, como a etanolamina (pKa = 9,4) [30], que permite esse arranjo estrutural entre as espécies coloidais formadas devido à repulsão eletrostática. Em relação à amostra em pH 6, também foi possível observar que existiram porções amorfas entre os cristaltos, que possivelmente estavam relacionadas à existência de material orgânico ligado à superfície do material, o que corrobora a característica amorfa observada no difratograma dos sólidos obtidos por ultracentrifugação. Assim, é possível que a remoção controlada do material

orgânico desses sólidos consolidados (géis) permita a obtenção de sólidos porosos de elevada área superficial e porosidade, que podem ter propriedades catalíticas.

Espectroscopia Raman: a Fig.7b apresenta o espectro Raman de um dos sólidos obtidos na ultracentrifugação da solução coloidal em pH 6 em comparação com o espectro Raman do ZrW_2O_8 (Fig. 7a). Dessa forma, verificou-se que, apesar de o material apresentar uma fração molar significativa de WO_x em sua composição, a sua estrutura foi bem diferente em comparação com a do ZrW_2O_8 . A presença de zircônia no sólido consolidado pode ser verificada pelos picos em 173 e 184 cm^{-1} , de pequena intensidade, característicos da fase monoclinica [31], e pela banda larga em 555 cm^{-1} , que pode ser atribuída à fase cúbica da ZrO_2 [32]. Os picos presentes em 2975, 2877 e 1462 cm^{-1} podem estar relacionados ao estiramento assimétrico e simétrico e à deformação simétrica da ligação C-H [33]. Já o pico em 1090 cm^{-1} pode estar relacionado à vibração da ligação C-OZr [33], o que parece indicar a interação entre a TEOA (ou seus subprodutos) e a superfície da zircônia. Também foi possível verificar a presença de um pico intenso em 942 cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento simétrico da ligação W=O terminal, seguido de um ombro por volta de 850 cm^{-1} característico do estiramento assimétrico da ligação W=O, e de um pico de intensidade moderada em 218 cm^{-1} , que pode ser atribuído à ligação W-O-W na estrutura de espécies de paratungstato ($[HW_6O_{21}]^{5-}$) [34, 35]. Os picos de menor intensidade na região entre 500 e 700 cm^{-1} , que também estão relacionados aos modos de vibração da ligação W-O-W, não puderam ser detectados em função da existência da banda larga em 555 cm^{-1} que é característica da fase cúbica da zircônia. A existência de espécies de paratungstato no material obtido é esperada, tendo em vista que no pH da ultracentrifugação (próximo a 6,0) esta é a espécie de tungstato que predomina [36]. Tendo em vista que não há picos Raman característicos da existência de cristaltos de WO_3 monoclinico nas amostras (picos em 805 (intenso), 715

e 270 cm^{-1} (moderados) [35, 37]), é possível inferir que as distâncias interplanares determinadas a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão parecem indicar que ainda existem íons de tungstato dissolvidos na estrutura cristalina da zircônia. Dessa forma, a funcionalização da superfície da zircônia com o uso de TEOA parece diminuir a reatividade do material e dificultar a remoção dos tetraedros de WO_4 remanescentes, o que explicaria o porquê de os sólidos obtidos conterem frações molares de WO_x tão significativas comparadas aos materiais obtidos sem o uso de TEOA [18].

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier: a Fig. 8 apresenta o espectro de infravermelho do sólido obtido por ultracentrifugação em comparação com os espectros da zircônia hidratada (produzida sem adição de TEOA) e da TEOA. A presença de TEOA (ou de seus subprodutos) no material cerâmico consolidado pode ser evidenciada devido à presença de bandas relacionadas à existência de carbono no material (bandas na região entre 2934 e 1255 cm^{-1}). Verificou-se que a banda característica da ligação C-O de álcool (1030 cm^{-1}) [38] diminuiu de intensidade quando a TEOA foi adicionada no processo de síntese e resultou na obtenção do sólido transparente por ultracentrifugação. Em contrapartida, houve o aparecimento da banda em 1095 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação Zr-O-C [39]. Já a banda característica do estiramento da ligação C-N (1068 cm^{-1}) na TEOA desapareceu, dando origem a uma banda em 1079 cm^{-1} , característica da ligação C-N em aminas primárias [38, 40], como a etanolamina. Isso parece ser uma evidência de que ocorreu degradação térmica da TEOA durante o processo de síntese, o que justificaria a mudança de coloração da solução coloidal (de incolor para amarelo) a 80 °C devido à perda de grupos $-CH_2CH_2OH$, por exemplo [41]. Evidenciaram-se bandas em 1006 cm^{-1} e em 599 cm^{-1} , que podem ser atribuídas às vibrações das ligações Zr=O e Zr-O-Zr, respectivamente [42, 43], bandas diferentes às existentes no espectro de infravermelho da

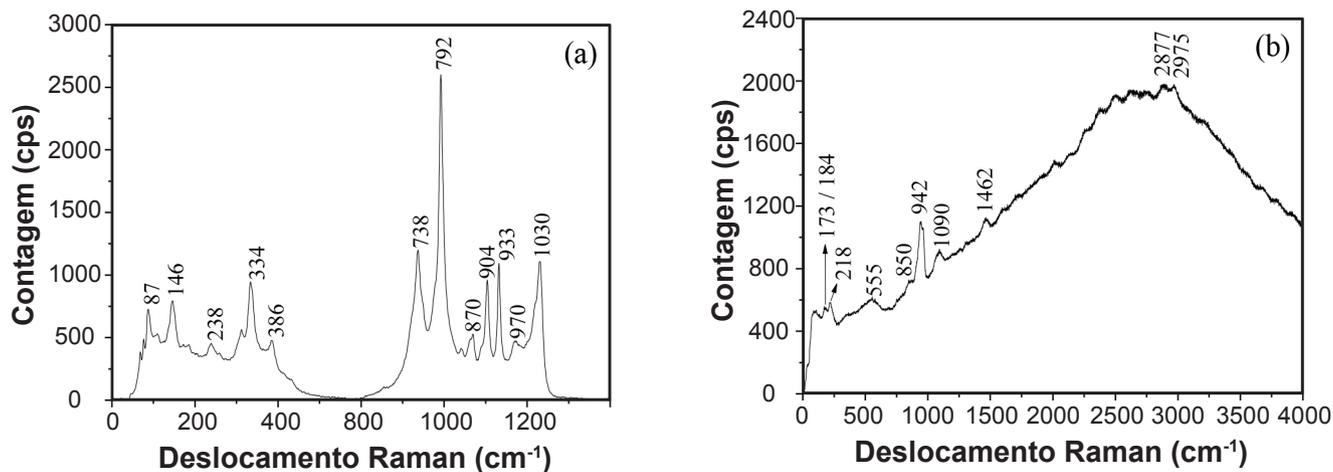


Figura 7: Espectros Raman de: (a) ZrW_2O_8 ; e (b) sólido obtido por ultracentrifugação. Condições da síntese: NaOH 2,0 mol.L⁻¹, TEOA 3,75 mol.L⁻¹, 10 h a 80 °C.

[Figure 7: Raman spectra of: (a) ZrW_2O_8 ; and (b) solid consolidated by ultracentrifugation. Synthesis conditions: NaOH 2.0 mol.L⁻¹, TEOA 3.75 mol.L⁻¹, 10 h at 80 °C.]

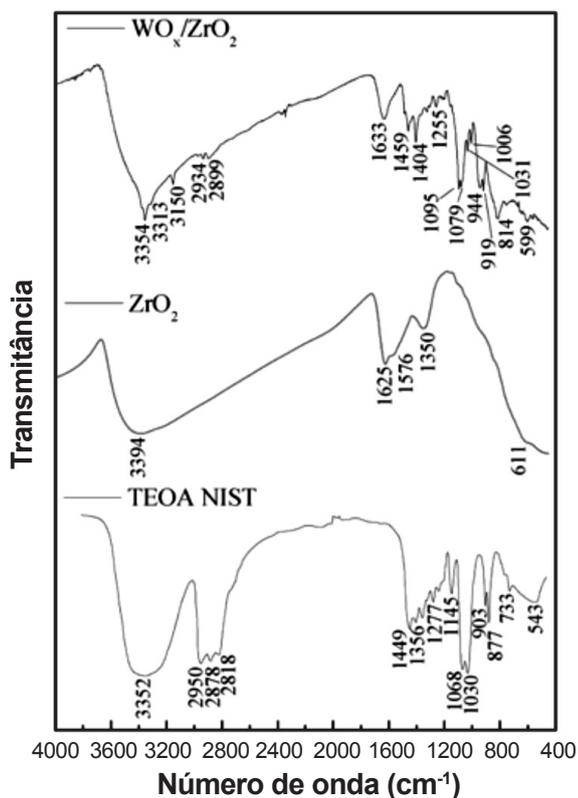


Figura 8: Espectros de infravermelho (em pastilha de KBr) do sólido obtido por ultracentrifugação em comparação com uma amostra de zircônia (produzida sem TEOA) e com o espectro da TEOA líquida fornecido pelo NIST. Condições da síntese: NaOH 2,0 mol.L⁻¹, TEOA 3,75 mol.L⁻¹, 10 h a 80 °C.

[Figure 8: Infrared spectra of the solid consolidated by ultracentrifugation in comparison to a sample of zirconia (produced without TEOA) and to the liquid TEOA (spectrum provided by NIST). Synthesis conditions: NaOH 2.0 mol.L⁻¹, TEOA 3.75 mol.L⁻¹, 10 h at 80 °C.]

zircônia produzida sem adição de TEOA, o que parece ser um indício de que a presença de material carbonáceo pode influenciar na cristalização da zircônia. Por exemplo, a banda estreita em 1006 cm⁻¹ pode indicar a presença de regiões menos polimerizadas na amostra de zircônia. É possível que o material orgânico tenha reagido com hidroxilas superficiais presentes na zircônia, dificultando a adsorção de CO₂ em sua superfície, tendo em vista que as bandas de carbonato bidentado existentes no sólido sem adição de TEOA (1576 e 1350 cm⁻¹ [44]) não estavam presentes na amostra consolidada por ultracentrifugação. No entanto, apesar da presença de material orgânico, a banda em ~1630 cm⁻¹, característica da presença de água ainda se manteve presente no sólido consolidado. As bandas em 944, 919 e 814 cm⁻¹ podem estar relacionadas às vibrações das ligações W=O e O-W-O [34], que podem ser atribuídas à presença de íons de tungstato na amostra [45], corroborando os resultados de espectroscopia Raman. Tendo em vista que a análise de espectroscopia Raman não evidenciou a presença de espécies de WO₃ hidratados (banda em ~700 cm⁻¹ tão intensa quanto a de ~950 cm⁻¹ [34]), mas sim de espécies de íons de

paratungstato, as bandas de infravermelho estreitas em 3354, 3313 e 3150 cm⁻¹ parecem estar relacionadas à presença de etanolamina no material (estiramentos da ligação N-H), o que parece confirmar a ligação desse subproduto da degradação da TEOA na superfície da zircônia.

Análise térmica simultânea: as curvas de TG, DTG (primeira derivada da curva de TG) e DSC para o sólido obtido por ultracentrifugação encontram-se na Fig. 9. Em atmosfera de nitrogênio, observou-se a ocorrência de três perdas de massa após absorção de calor. A primeira, por volta de 125 °C, pode estar relacionada à perda de água fisicamente adsorvida e a segunda, por volta de 225 °C, pode estar atrelada à perda de água quimicamente ligada como também à evaporação de compostos orgânicos de baixa massa molar provenientes da decomposição da TEOA (ou seus subprodutos). Essas duas perdas de massa foram responsáveis por uma diminuição de 5% na massa do material. Também se verificou que a adsorção de material orgânico na zircônia diminuiu a sua tendência à hidratação, já que a perda de massa até 300 °C (~5%) foi muito inferior ao que ocorreu com as amostras sem TEOA (perdas superiores a 10% [18]). A terceira perda de massa, que ocorreu por volta de 362 °C e foi responsável por uma diminuição de 12% na massa, pode estar relacionada à pirólise dos compostos orgânicos ligados ao material cerâmico, o que conferiu uma coloração preta à amostra. Em seguida, a atmosfera foi alterada para ar sintético, a fim de oxidar o material carbonáceo, e então evidenciou-se um evento exotérmico acompanhado por uma perda de massa de 7,5%. O resíduo a 1000 °C foi de 75,5% e apresentou uma coloração amarelada, possivelmente devido à presença de WO₃ formado a partir dos íons de paratungstato. Sendo assim, a presença de carbono no material também foi confirmada por essa técnica e permitiu concluir que de fato a TEOA (ou seus subprodutos) funcionaliza as partículas de zircônia durante a síntese e se mantém ligada a elas mesmo após a ultracentrifugação, o que explica o caráter hidrofílico

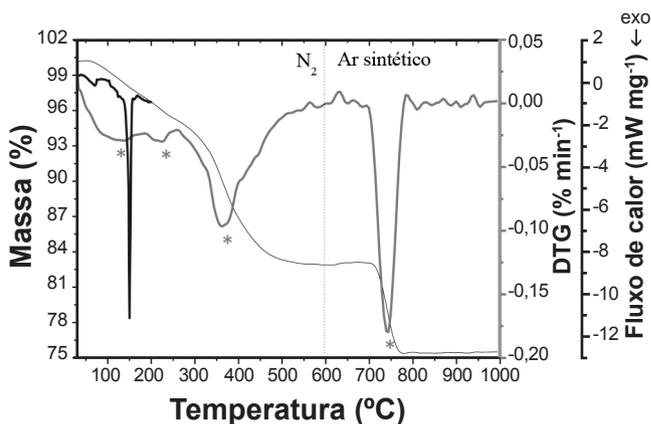


Figura 9: Curvas de TG (—), DTG (---) e DSC (····) do sólido obtido por ultracentrifugação. Condições da síntese: NaOH 2,0 mol.L⁻¹, TEOA 3,75 mol.L⁻¹, 10 h a 80 °C.

[Figure 9: TG (—), DTG (---) and DSC (····) curves of the solid consolidated by ultracentrifugation. Synthesis conditions: NaOH 2.0 mol.L⁻¹, TEOA 3.75 mol.L⁻¹, 10 h at 80 °C.]

do material recém formado que permitiu a sua dispersão em meio aquoso. Não foi possível estimar a quantidade de material orgânico presente no sólido já que a própria pirólise da TEOA (ou de seus subprodutos) pode liberar água e ser confundida com a água adsorvida no material. Além disso, o carbono também pode ser eliminado sob diversas formas ao longo da pirólise, tais como CH_4 e CO [46].

Interação da TEOA com o material cerâmico

A estrutura do ZrW_2O_8 cúbico pode ser descrita como um arranjo tridimensional de octaedros de ZrO_6 e tetraedros de WO_4 [47]. Em cada tetraedro de WO_4 , um dos átomos de oxigênio não está ligado ao átomo de zircônio vizinho (oxigênios terminais), enquanto que todos os átomos de oxigênio ligados aos átomos de zircônio também estão ligados aos átomos de tungstênio. Esse material não é solúvel em água, mas em meio fortemente alcalino os tetraedros de WO_4 da estrutura são substituídos por grupos de hidroxila em uma reação de dupla troca. A presença desses grupos de hidroxila ligados aos átomos de zircônio permite a realização de reações de olação e oxolação, com eliminação de moléculas de água, e formação de ligações Zr-O-Zr responsáveis pela formação da zircônia [18].

Conforme verificado por [18], a eliminação de tungstênio é dependente do tempo, da temperatura e da concentração de NaOH utilizada na síntese. No entanto, a formação de ligações Zr-O-C , pela reação entre as hidroxilas superficiais da zircônia hidratada que vai sendo

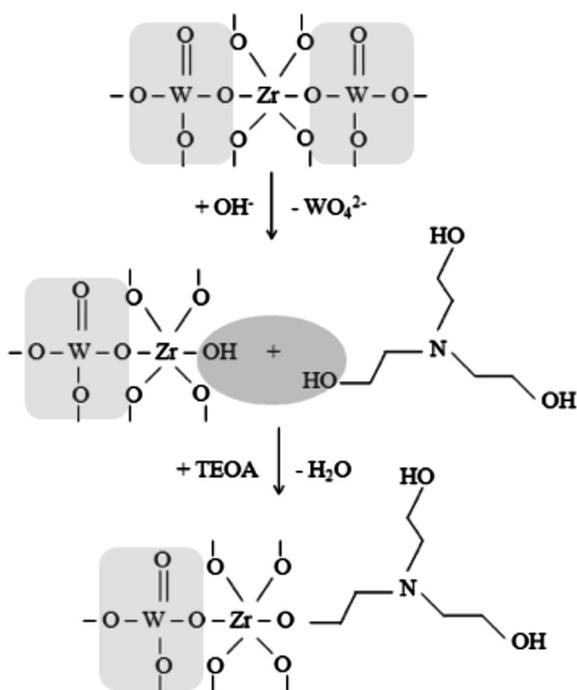


Figura 10: Mecanismo simplificado para a formação da zircônia dopada com WO_x e funcionalizada com TEOA.

[Figure 10: Simplified mechanism for the WO_x -doped zirconia formation and its functionalization with TEOA.]

formada e a TEOA, possivelmente dificulte a continuação da reação de dupla troca entre os tetraedros de WO_4 e os íons OH^- presentes no meio, de modo que algumas estruturas WO_x podem permanecer dissolvidas na estrutura cristalina da zircônia funcionalizada, conforme esquema simplificado apresentado na Fig. 10. Do mesmo modo, espécies coloidais de zircônia altamente hidroxiladas formadas na reação podem ser impedidas de reagir entre si devido à presença de TEOA, o que dificulta a nucleação e crescimento de zircônia hidratada nanocristalina e favorece a sua eliminação através da diálise. Com o tempo, no entanto, a estrutura da TEOA sofre degradação térmica, levando à possível formação de etanolamina. Em pH 6, o material orgânico está protonado, favorecendo a formação de aglomerados arredondados por meio de repulsão eletrostática; a superfície livre da zircônia hidratada (ligações Zr=O) também estará protonada favorecendo a sua interação com íons de paratungstato presentes no meio.

CONCLUSÕES

A adição de TEOA no processo de síntese de zircônia hidratada a partir do ZrW_2O_8 em meio alcalino permitiu a obtenção de soluções coloidais que, após ultracentrifugação, originaram sólidos transparentes contendo ZrO_2 com teores significativos de tungstênio. Os resultados preliminares indicaram que variando-se a massa de ZrW_2O_8 e o tempo de síntese é possível modificar a fração molar de WO_3 no material consolidado por ultracentrifugação. Apesar de o uso de maiores massas de ZrW_2O_8 ter aumentado a resistência mecânica dos sólidos consolidados, um problema relacionado à síntese com a adição de TEOA diz respeito ao rendimento obtido ao final da ultracentrifugação, que ainda foi muito inferior ao valor esperado (~70 mg; obtido ~25 mg). Isso parece ser um indicativo de que a presença de TEOA dificultou a condensação de espécies de zircônio coloidais, formadas na substituição dos tetraedros de WO_4 por grupos de hidroxila, e estas acabaram passando através da membrana de diálise. Ou seja, a presença de TEOA parece interferir significativamente no mecanismo da síntese da zircônia hidratada a partir do ZrW_2O_8 .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado, aos Srs. André Seo e Kiwan Park, da Horiba, pela determinação do potencial zeta das soluções coloidais e o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia (SDECT) do Rio Grande do Sul. Os autores agradecem também aos pesquisadores do Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC), em particular a Robinson C. D. Cruz e Daniel Golle.

REFERÊNCIAS

- [1] C. Piconi, G. Maccauro, *Biomaterials* **20** (1999) 1.
- [2] R. Stevens, *Zirconia and zirconia ceramics*, 2nd Ed., Magnesium Elektron Ltd., Manchester, U.K. (1986).
- [3] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 3 (2000) 461.
- [4] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe, *Nature* **258** (1975) 703.
- [5] C.-W. Chen, X.-S. Yang, A.S.T. Chiang, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **40** (2009) 296.
- [6] P. Li, I.-W. Chen, J.E. Penner-Hahn, *Phys. Rev. B* **48**, 14 (1993) 10063.
- [7] S. Shukla, S. Seal, *Int. Mater. Rev.* **50**, 1 (2005) 45.
- [8] B. Reddy, V.R. Reddy, *J. Mater. Sci. Lett.* **19** (2000) 763.
- [9] M.W. Pitcher, S.V. Ushakov, A. Navrotsky, B.F. Woodfield, G. Li, J. Boerio-Goates, B.M. Tissue, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 1 (2005) 160.
- [10] G.K. Chuah, S. Jaenicke, B.K. Pong, *J. Catal.* **175** (1998) 80.
- [11] I.A. Stenina, E.Y. Voropaeva, A.G. Veresov, G.I. Kapustin, A.B. Yaroslavtsev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **53**, 3 (2008) 350.
- [12] M.Z.C. Hu, M.T. Harris, C.H. Byers, *J. Colloid Interf. Sci.* **198** (1998) 87.
- [13] J.P. Marković, S.K. Milonjić, *J. Serb. Chem. Soc.* **71**, 6 (2006) 613.
- [14] S. Sōmiya, R. Roy, *B. Mater. Sci.* **23**, 6 (2000) 453.
- [15] F. Bondioli, A.M. Ferrari, C. Leonelli, C. Siligardi, G.C. Pellacani, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 11 (2001) 2728.
- [16] R.R. Piticescu, C. Monty, D. Taloi, A. Motoc, S. Axinte, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2057.
- [17] L.M. Somavilla, J.E. Zorzi, G. Machado, G.R. Ramos, C.L.G. de Amorim, C.A. Perottoni, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 8 (2011) 2640.
- [18] M. Antunes, “Produção, dispersão e consolidação de zircônia obtida a partir do tungstato de zircônio”, Tese Dr, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul (2016).
- [19] G. Dell’Agli, A. Colantuono, G. Mascolo, *Solid State Ionics* **123** (1999) 87.
- [20] H. Xu, I. P. Shapito, P. Xiao, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** (2010) 1105.
- [21] S.-H. Wang, J.-H. Liu, C.-T. Pai, C.-W. Chen, P.T. Chung, A.S.-T. Chiang, S.-J. Chang, *J. Colloid Interf. Sci.* **407** (2013) 140.
- [22] W.H. Rhodes, *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 1 (1981) 19.
- [23] N. Yoshikawa, S. Ikeda, *J. Mater. Sci. Lett.* **5** (1986) 849.
- [24] M. Trunec, J. Misak, *Ceram. Int.* **40**, 6 (2014) 7775.
- [25] National Institute of Standards and Technology, DTSA-II Gemini. Disponível em: <<http://www.cstl.nist.gov/div837/837.02/epq/dtsa2/>>. Acesso em: 20 jan. 2014.
- [26] M. Wojdyr, *J. Appl. Cryst.* **43** (2010) 1126.
- [27] W.S. Rasband, Image J. U. S. National Institute of Health, Bethesda, Maryland, USA, Disponível em: <<http://imagej.nih.gov/ij/docs/examples/tem/>>. Acesso em: 2 jun. (2014).
- [28] L. Millesime, C. Amiel, F. Michel, B. Chaufer, *Langmuir* **12** (1996) 3377.
- [29] J.C. Ray, R.K. Pati, P. Pramanik, *Mater. Lett.* **48** (2001) 74.
- [30] K. Kishore, G.R. Dey, T. Mukherjee, *Res. Chem. Intermed.* **30**, 9 (2004) 837.
- [31] X. Tang, X. Zheng, *J. Mater. Sci. Technol.* **20**, 5 (2004) 485.
- [32] M.N. Tahir, L. Gorgishvili, J. Li, T. Gorelik, U. Kolb, L. Nasdala, W. Tremel, *Solid State Sci.* **9** (2007) 1105.
- [33] D.W. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah, *Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra*, John Wiley & Sons, New Jersey (2004).
- [34] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **67** (1987) 235.
- [35] E.I. Ross-Medgaarden, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 15089.
- [36] A.J. van der Vlies, “Chemical principles of the sulfidation reaction of tungsten oxides”, Tese Dr., Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich (2002).
- [37] J.R. Sohn, M.Y. Park, *Langmuir* **14** (1998) 6140.
- [38] S. Heidari, K. Tahvildari, *J. Appl. Chem. Res.* **7**, 1 (2013) 33.
- [39] J. Zhao, W. Fan, D. Wu, Y. Sun, *J. Non-Cryst. Solids* **261** (2000) 15.
- [40] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds*, 5th Ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque (1991).
- [41] V.T. Yilmaz, Y. Topcu, A. Karadag, *Thermochim. Acta* **383** (2002) 129.
- [42] G.-Y. Guo, Y.-L. Chen, W.-J. Ying, *Mater. Chem. Phys.* **84** (2004) 308.
- [43] F. Heshmatpour, R.B. Aghakhanpour, *Powder Technol.* **205** (2011) 193.
- [44] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, I.A. Guerrero-Ruiz, *Langmuir* **14** (1998) 3556.
- [45] F.A. Miller, C.H. Wilkins, *Anal. Chem.* **24**, 8 (1952) 1253.
- [46] B. Belchev, K. Novakov, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Mettalov* **7** (1974) 36.
- [47] S.L. Chaplot, *Curr. Sci. India* **88**, 3 (2005) 347. (Rec. 15/02/2016, Rev. 21/03/2016, Ac. 24/05/2016)