



## Análise comparativa da estrutura e morfologia de uma zircônia sintetizada por reação de combustão com uma zircônia comercial

F. N. Silva<sup>1\*</sup>, J. Dantas<sup>1</sup>, R. B. L. Cunha<sup>1</sup>, E. M. J. A. Pallone<sup>2</sup>, A. C. F. M. Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais

CEP: 58109-970, Campina Grande – PB, Brasil

<sup>2</sup>Universidade de São Paulo, Departamento de Ciências Básicas, Pirassununga – SP, Brasil

(Recebido em 22/01/2013; revisado em 01/05/2013; aceito em 06/05/2013)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Este trabalho objetiva obter zircônia ( $ZrO_2$ ) por reação de combustão, e fazer uma análise comparativa quanto a estrutura e morfologia de uma zircônia monoclinica comercial. A  $ZrO_2$  sintética foi obtida por reação de combustão em batelada de 15 g do produto, usado como precursor o n-propóxido de zircônio IV e uréia. A  $ZrO_2$  comercial foi fornecida pela Saint-Gobain Zirpro. As amostras foram caracterizadas por DRX, MEV e distribuição granulométrica. Os resultados indicaram para a  $ZrO_2$  sintetizada a formação da fase majoritária da zircônia monoclinica com traço da fase zircônia ortorrômbica, com tamanho de cristalito 16 nm e cristalinidade de 57%. A amostra comercial foi identificada apenas a fase única monoclinica com tamanho de cristalito 39 nm e cristalinidade de 86%. Ambas as amostras apresentaram morfologia homogênea, constituída de partículas muito finas de formato aproximadamente hexagonal, com tamanho médio de partícula de 47 e 72 nm, para a  $ZrO_2$  sintetizada e comercial, respectivamente. Comparando as amostras entre si, verificou-se que a síntese por reação de combustão foi eficiente para obter nanopartículas de  $ZrO_2$  monoclinica com traços da fase ortorrômbica com morfologia das partículas mais finas que a  $ZrO_2$  comercial monoclinica.

**Palavras-chave:** Estrutura; morfologia;  $ZrO_2$ ; reação de combustão.

### Abstract:

This work aims to obtain zirconia ( $ZrO_2$ ) by combustion reaction, and to make a comparative analysis regarding the structure and morphology of a commercial monoclinic zirconia. The synthetic  $ZrO_2$  was obtained by combustion reaction in batch of 15 g of product, used as precursor the n-propoxide of zirconium IV and urea. The commercial  $ZrO_2$  was supplied by Saint-Gobain Zirpro. The samples were characterized by DRX, SEM and particle size distribution. The results showed for the synthesized  $ZrO_2$  a major phase formation of monoclinic zirconia with trace of the orthorhombic zirconia phase, with crystallite size 16 nm and crystallinity 57%. In the commercial sample was identified only the single monoclinic phase with crystallite size 39 nm and crystallinity of 86%. Both samples have shown homogeneous morphology, consisted of very fine particles of approximately hexagonal shape, with average particle size of 47 to 72 nm, for the synthesized and commercial  $ZrO_2$ , respectively. Comparing among samples, it was found that synthesis by combustion reaction was effective to get monoclinic  $ZrO_2$  nanoparticles with traces of orthorhombic phase with morphology of the finer particles than commercial monoclinic  $ZrO_2$ .

**Keywords:** Structure; morphology;  $ZrO_2$ ; combustion reaction.

### 1. Introdução

A zircônia ( $ZrO_2$ ) é um óxido não encontrado na sua forma pura na natureza, porém é encontrado nos minerais badeleíta ( $ZrO_2$  monoclinico) e zirconita ( $ZrSiO_4$ ), que são as principais fontes deste material. Apresenta diversas estruturas polimórficas, sendo as mais conhecidas: monoclinica (até 1170°C), tetragonal (1170-2370°C) e cúbica (2370-2680°C) [1]. Em uma temperatura superior a 2680°C, a zircônia se apresenta no estado líquido [2]. Além das fases estruturas

relatadas acima, a zircônia pode ser encontrada em outra estrutura cristalina metaestável menos comum denominada ortorrômbica (o) [3].

Segundo Trubelja et al., (2010), quando sintetizaram a  $ZrO_2$  pelo método sol-gel verificaram que a fase ortorrômbica pode ocorrer devido a uma transição entre as fases monoclinica e tetragonal. Trolliard et al., (2007), estudando a obtenção de zircônia ortorrômbica pura, relataram que é possível obter esse tipo de fase, variando a pressão durante o seu processo de obtenção.

\*Email: [fnilson.s@hotmail.com](mailto:fnilson.s@hotmail.com) (F. N. Silva)

A  $ZrO_2$  vem se destacando em diferentes setores tecnológicos como na engenharia, medicina e odontologia, por apresentar elevada propriedade mecânica, alta estabilidade química, biocompatibilidade e excelente aparência estética [4]. Na catálise, a  $ZrO_2$  devido à sua alta acidez, é muito utilizada em diferentes processos industriais, tais como isomerização, a acilação de Friedel-Crafts, alquilação e esterificação [5].

Por ser um material bastante versátil em suas características, possibilita o uso em várias aplicações tecnológicas, tais como revestimento refratários, material semicondutor [6], membranas [7] prótese e implantes dentários [8], implantes ortopédicos [9], materiais biológicos [10], pigmentos, dispositivos piezoelétricos, sensores de oxigênio [11], suporte de catalisadores [12] ou até mesmo como catalisador para biodiesel [13].

Diferentes métodos de síntese química para obtenção da  $ZrO_2$  são investigados por vários pesquisadores, a saber, o método sol-gel [14], o método Pechhini [15] e o método de reação de combustão [16].

Dentre os métodos citados, a reação de combustão se destaca para produzir  $ZrO_2$ , visto ser de fácil procedimento, não requer múltiplas etapas, não utiliza equipamentos sofisticados, é rápido, possibilita a reprodutibilidade do produto e sua obtenção em bateladas em escala semi-piloto de laboratório [16].

Neste contexto, este trabalho objetiva obter  $ZrO_2$  por reação de combustão, e fazer uma análise comparativa quanto a sua estrutura e morfologia, com uma  $ZrO_2$  monoclinica comercial.

## 2. Materiais e Métodos

Para preparação da  $ZrO_2$  por reação de combustão, foram usados o precursor n-propóxido de zircônio  $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$  como agente oxidante e a uréia (combustível) como agente redutor. Como fonte de aquecimento externo usou-se uma base cerâmica com resistência em espiral (temperatura de  $620^\circ C$ ), e um recipiente com capacidade de produção de 15 g do produto. A composição estequiométrica da mistura dos precursores foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, com base na química dos propelentes e explosivos considerando a relação reagente oxidantes/reductor equivalente à unidade 1 [17]. As quantidades estequiométricas dos reagentes para síntese foram: 1 mol de n-propóxido de zircônio e 12 mols de uréia. Como n-propóxido de zircônio é líquido, foram utilizados 6,19 mL de n-propóxido de zircônio e 14,41 g de uréia.

A  $ZrO_2$  comercial foi fornecida pela empresa Saint-Gobain Zirpro, com valor de  $D_{50}$  de  $5,0\mu m$ . Ambas as amostras foram desaglomeradas em almofariz e passadas em peneira malha de 325 mesh para caracterização estrutural e morfológica.

As curvas de difração de raios X foram obtidas em um difratômetro marca SHIMADZU, modelo XRD 6000, com radiação  $CuK\alpha$ . Os dados de difração de raios X foram usados para identificação das fases e cálculo do tamanho de cristalito

a partir da linha de alargamento de raios X ( $d_{111}$ ), através da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer [18]. A cristalinidade foi obtida por meio do programa (Pmgr) da Shimadzu cristalinidade utilizando o coeficiente de correção de Lorentz. Os aspectos microestruturais foram analisados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um equipamento da marca Philips, modelo XL30 FEG. O tamanho de partícula foi estimado manualmente por meio da medida de 100 partículas. A distribuição granulométrica foi realizada por meio da técnica de difração Laser, no equipamento Mastersizer 2000 da Malvem Instruments.

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras da  $ZrO_2$  sintetizada e da comercial. Pode-se observar que a  $ZrO_2$  sintetizada apresentou a formação da fase majoritária monoclinica (ficha JCPDF 65-2357) com traço da fase ortorrômbica (ficha JCPDF 79-1796), com tamanho de cristalito 16nm e cristalinidade 57%. A amostra comercial foi identificada apenas a fase única monoclinica com tamanho de cristalito 39 nm e cristalinidade de 86%.

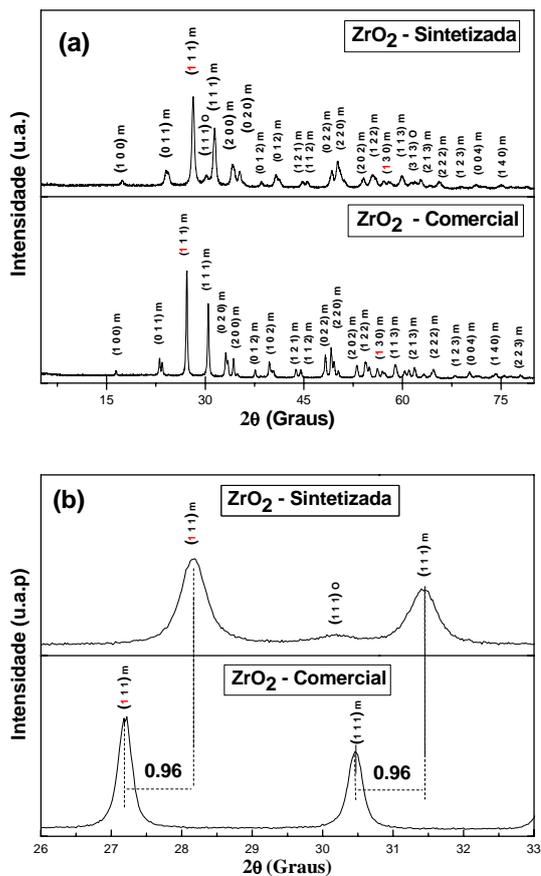


Figura 1. (a) DRX para as amostras de  $ZrO_2$  comercial e sintetizada (b) ampliação do DRX na faixa de  $26$  a  $33^\circ$ .

Comparando os espectros de DRX na Figura 1a, observa-se que a  $ZrO_2$  sintetizada possui picos com uma maior largura basal e um deslocamento nos picos de difração, quando comparado com a largura basal dos picos de difração da  $ZrO_2$  comercial. O deslocamento observado foi em torno de  $0,96^\circ$  para ângulos maiores, conforme pode ser visto mais evidente no espectro ampliado na Figura 1b. Na ampliação fica também evidenciada a presença de um traço da fase ortorrômbica, entre os dois picos principais da  $ZrO_2$  sintetizada, o que indica uma transição de fase metaestável entre a zircônia monoclinica e tetragonal, o que não é observado para a  $ZrO_2$  comercial.

A Figura 2 apresenta as micrografias para as amostras da  $ZrO_2$  sintetizada e da comercial. Verificou-se para ambas as amostras apresentam morfologia homogênea, constituída de partículas muito finas de formato aproximadamente esférico. Mediante a Figura 2a, verifica-se que a  $ZrO_2$  sintetizada apresentou uma morfologia constituída de partículas com tamanho variando entre 7,8 e 70,3 nm, com tamanho médio de 42,1 nm. Enquanto que para a  $ZrO_2$  comercial, observa-se uma morfologia formada por partículas de tamanhos maiores, variando entre 46,9 e 117,2, com tamanho médio de 72,2 nm. Comparando a morfologia das amostras entre si verifica-se

que a  $ZrO_2$  sintetizada apresenta um tamanho de partícula médio de 41,69 % inferior ao tamanho de partícula médio da  $ZrO_2$  comercial. Isto evidencia a eficiência da síntese de reação de combustão na produção em bateladas de 15g de nanopartículas de  $ZrO_2$ .

A Figura 3 apresenta o histograma e a curva da distribuição granulométrica da  $ZrO_2$  sintetizada e comercial, mostrando que a faixa de distribuição para ambas as zircônias se estende de  $0,02 \mu m$  até aproximadamente  $300 \mu m$ .

Para a  $ZrO_2$  comercial observa-se uma distribuição de aglomerados estreita, bimodal e simétrica. O tamanho de diâmetro mediano  $D_{50}$  foi de  $3,62 \mu m$ ,  $D_{90}$  de  $9,01 \mu m$ , com tamanho médio de aglomerados de partículas de  $4,26 \mu m$ . Para a  $ZrO_2$  sintetizada observa-se aglomerados de partículas com distribuição larga, monomodal e assimétrica. O tamanho de diâmetro mediano  $D_{50}$  foi de  $1,91 \mu m$ ,  $D_{90}$  de  $8,02 \mu m$ , com tamanho médio de aglomerados de partículas de  $3,68 \mu m$ . Comparando as amostras entre si, observa-se que a amostra comercial apresenta uma distribuição mais estreita com um tamanho médio de aglomerados 13,62% maior que a  $ZrO_2$  sintetizada.

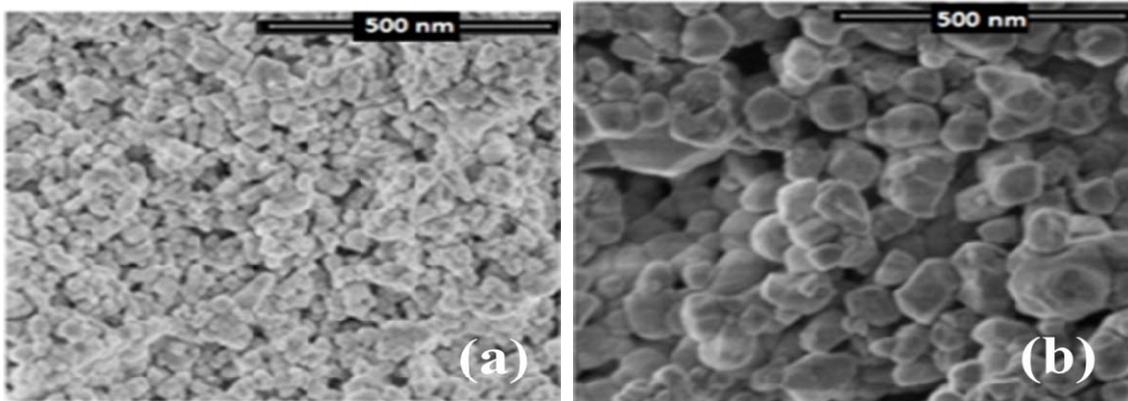


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV para a  $ZrO_2$  (a) sintetizada e (b) comercial.

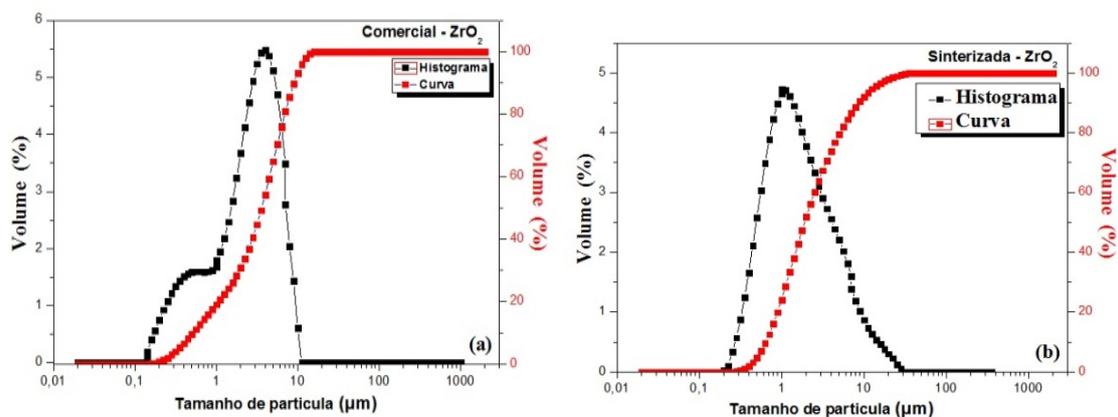


Figura 3. Histograma e curva de distribuição granulométrica para a  $ZrO_2$  (a) sintetizada e (b) comercial.

#### 4. Conclusões

Foi possível sintetizar zircônia nanométrica com eficiência pelo método de reação de combustão constituída pela fase monoclinica e traços da fase ortorrômbica com morfologia das partículas mais finas que a ZrO<sub>2</sub> comercial monoclinica. Ambas as amostras apresentaram morfologia homogênea, constituída de partículas muito finas de formato aproximadamente hexagonal, com tamanho médio de partícula de 47 e 72 nm, para a ZrO<sub>2</sub> sintetizada e comercial, respectivamente. A amostra comercial apresentou uma distribuição de aglomerados mais estreita com um tamanho médio de aglomerados 34,72% maior quando comparado ao tamanho de aglomerado da ZrO<sub>2</sub> sintetizada.

O deslocamento dos picos pode estar relacionado as tensões desenvolvidas no processo de queima, devido as tensões de compressão formadas na explosão da combustão, já que a reação ocorre muito bruscamente.

#### Agradecimentos

Os autores são gratos a Renami, INCT-INAMI, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro

#### Referências

- [1] Simba, B. G. Desenvolvimento e caracterização preliminar de compósito a base de poliamida reforçada com fibra de vidro e nanopartículas de zircônia para fins odontológicos. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia, Lorena, 2009.
- [2] Garg, N., Mittal, V. K., Bera, S., Dasgupta, A., Sankaralingam, V., Preparation and characterization of tetragonal dominant nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> obtained via direct precipitation. *Ceramics International* v. 38, p. 2507-2512, 2012.
- [3] Zhu, B, Liu, C. M, Livia, M. B, Chen, X. R, Zhu, J, Guang, F. J., Structures, phase transition, elastic properties of SnO<sub>2</sub> from first-principles analysis. *Physica B* v. 406, p. 3508 – 3513, 2011.
- [4] Pinheiro, T. B., Processamento e caracterização da microestrutura e de algumas propriedades mecânicas da zircônia parcialmente estabilizada com ítrio e da parcialmente estabilizada com magnésia. Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 2008.
- [5] Khatri, C., Mishr, M. K., Rani, A., Synthesis and characterization of fly ash supported sulfated zirconia catalyst for benzylolation reactions. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1288-1295, 2010.
- [6] Heshmatpour, F, Aghakhanpour, R. B., Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol-gel method with glucose and fructose as organic additives. *Powder Technology* v. 205, p.193-200, 2011.
- [7] Fang, D, Liu, S, Luo, Z, Xiong, C, Xu, W., Facile fabrication of freestanding through-hole ZrO<sub>2</sub> nanotube membranes via two-step anodization methods. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 6217-6223, 2012.
- [8] Thompson, J. Y, Stoner, B. R, Piascik, J. R, Smith. R., Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now? *Dental Material* v. 27, p. 71-82, 2011.
- [9] Liu, Y. T, Lee, T. M, Lui, T. S., Enhanced osteoblastic cell response on zirconia by bio-inspired surface modification. *Biointerfaces* v. 106, p. 37-45, 2013.
- [10] Zhang, J., Chen S., Yang R., Yan Y., Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel* v. 89, n. 10, p. 2939-2944, 2010.
- [11] Deshmane, V. G, Adewuri, Y. G., Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO<sub>2</sub>): Effects of different process parameters. *Microporous and Mesoporous Materials* v. 148, p. 88-100, 2012.
- [12] Añez, R, Sierraalta, A, Martorell, G, Sautet, P. Stabilization of the (1 1 0) tetragonal zirconia surface by hydroxyl chemical transformation. *Surface Science* v. 603, p. 2526-2531, 2009.
- [13] Morales, I. J, Tejero, M. A. R, García, P. B, González, J. S. Preparation of stable sulfated zircônia by thermal activation from a zirconium doped mesoporous MCM-41 silica: Application to the esterification of oleic acid with methanol. *Fuel Processing Technology* v. 97, p. 65-70, 2012.
- [14] Gilan, A. T, Nassaj, E. T, Akhondi, H. The effect of zirconia content on properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composite nanopowders synthesized by aqueous sol-gel method. *Journal of Non-Grystalline Solids* v. 355, p. 311–316, 2009.
- [15] Grzebielucka, E. C, Chinelatto, A. S. A, Tebcherani, S. M, Chinelatto, A. L. Synthesis and sintering of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> powdres using two Pechini-type gel routes. *Ceramics International* v. 36, n. 5, p. 1737-1742, 2010.
- [16] Costa, A. C. F. M., Kiminami, R. H. G. A., Morelli, M. R. Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: *Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing)*. Ed. American Scientific Publishers, v. 1, Chapter 14, p. 375-392, 2009.
- [17] Jain, S. R., Adiga, K. C., Verneker, P. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *Combustion and Flame* v. 40, p. 71-79, 1981.
- [18] Azarof, L. V. *Elements in X-ray Crystallography*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.

