

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

BRUNA PADILHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA CERÂMICA
TERMOELÉTRICA $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CORNÉLIO PROCÓPIO

2020

BRUNA PADILHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA CERÂMICA
TERMOELÉTRICA $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$**

Dissertação de Mestrado apresentado como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Cornélio Procópio.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto
Mascarello Gotardo

CORNÉLIO PROCÓPIO
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

P123 Padilha, Bruna

Síntese e caracterização estrutural da cerâmica termoeétrica $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ / Bruna Padilha. – 2020.
81 p. : il. color. ; 31 cm.

Orientador: Ricardo Augusto Mascarello Gotardo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Cornélio Procópio, 2020.
Bibliografia: p. 78-81.

1. Termoeletricidade. 2. Material cerâmico. 3. Condutividade elétrica. 4. Engenharia Mecânica – Dissertações. I. Gotardo, Ricardo Augusto Mascarello, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD (22. ed.) 620.1

Biblioteca da UTFPR - Câmpus Cornélio Procópio

Bibliotecário/Documentalista responsável:
Romeu Righetti de Araujo – CRB-9/1676

Título da Dissertação Nº 049:

**“Síntese e Caracterização Estrutural da Cerâmica
Termoelétrica $\text{Ca}(1-x)\text{BixMnO}_3$ ”.**

por

Bruna Padilha

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA** – Área de Concentração: **Ciências Mecânicas**, Linha de Pesquisa: **Caracterização dos Materiais**, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Cornélio Procópio, às 14h do dia 07 de agosto de 2020. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos professores:

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello
Gotardo
(Orientador – UTFPR-MD)

Prof. Dr. João Roberto Sartori Moreno
(UTFPR-CP)

Prof. Dr. Ailton da Silva Ferreira
(IFPR-PR)

Visto da coordenação:

Prof. Dr. Romeu Rony Cavalcante da Costa
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
UTFPR Câmpus Cornélio Procópio

Dedico este trabalho aos meus pais, Edna e Gilmar, e ao meu marido Vinicius.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por estar presente em todos os momentos e pela força dada para realização deste trabalho.

Aos meus pais por todo suporte e incentivo durante toda a minha vida. Agradeço também, à minha irmã Francielle e aos meus avós, Adelino e Isabel, por todo amor e carinho.

Ao meu marido Vinicius, por todo seu apoio nos momentos difíceis, e principalmente seu amor e compreensão sempre.

Em especial, ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo, por todo conhecimento, disponibilidade e pela paciência ao longo desses últimos anos.

À banca, por aceitar o meu convite e participar deste momento tão importante.

Aos meus amigos e colegas de mestrado, em especial à Paola Vieira e Raquel Alonso que me deram apoio em algumas atividades.

Às Universidades Tecnológicas Federais do Paraná (Câmpus Londrina e Cornélio Procopio) por proporcionarem a estrutura necessária para realização do trabalho. À Universidade Estadual de Maringá por todo suporte nos ensaios dos materiais.

RESUMO

PADILHA, Bruna. **Síntese e Caracterização Estrutural da Cerâmica Termoelétrica $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$** . 2020. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, 2020.

O presente trabalho propõe analisar como a substituição do Bismuto (Bi) pode influenciar na estrutura e nas propriedades térmica e elétrica da Manganita de Cálcio (CaMnO_3), que está entre os principais materiais termoelétricos estudados. Esse material é considerado um dos mais promissores dentre os óxidos termoelétricos devido ao seu alto valor de coeficiente Seebeck, baixa condutividade térmica e considerável condutividade elétrica, características fundamentais para um material termoelétrico eficiente. A escolha do Bi deve-se ao raio iônico maior que o do Ca e devido a valência do Bi ser 3+, isso provoca uma redução parcial do Mn^{4+} para Mn^{3+} aumentando a concentração dos portadores de carga. As amostras do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, foram sintetizadas através do método de reação de estado sólido, com $x=0$, 2, 3 e 5%. Foram calcinadas a 1000 °C por 20 horas em um forno mufla e, sinterizadas a 1150 °C por 10h, e posteriormente foram aplicadas as técnicas de caracterização: difração de raios-X (DRX), que possibilitou identificar a sua estrutura cristalina e determinar os parâmetros de rede; Método de Duas Pontas, que permitiu verificar a resistividade elétrica, e por fim, os métodos de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) que possibilitaram investigar as propriedades térmicas. Além disso, foram calculados os valores de volume da célula unitária e densidade, onde os valores foram comparados com o banco de dados do JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*). Os resultados de DRX revelaram que os materiais cristalizaram em uma estrutura ortorrômbica do grupo espacial Pnma. Os parâmetros de rede, volume e densidade teórica apresentaram coerência com a literatura, e observou-se um aumento nesses parâmetros com a substituição do bismuto. Uma redução significativa da condutividade térmica foi observada na amostra com 3% Bi em relação às demais concentrações. O comportamento da resistividade elétrica não foi o esperado, visto que, na literatura houve uma redução na resistividade elétrica, enquanto no presente trabalho, notou-se um aumento. Apesar do comportamento da resistividade elétrica não ter sido o esperado em relação à amostra pura, autores que sinterizaram o sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ obtiveram valores semelhantes para a amostra com 3%.

Palavras-chave: Material Termoelétrico. Cerâmica. Resistividade Elétrica.

ABSTRACT

PADILHA, Bruna. **Synthesis and Structural Characterization of $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ Thermoelectric Ceramics**. 2020. 81f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) - Postgraduate Program in Mechanical Engineering, Federal Technological University of Paraná, Cornélio Procópio, 2020.

The present work proposes to analyze how the substitution of Bismuth (Bi) can influence the structure and thermal and electrical properties of Calcium Manganite (CaMnO_3), which is among the main thermoelectric materials studied. This material is considered one of the most promising among the thermoelectric oxides due to its high Seebeck coefficient value, low thermal conductivity and considerable electrical conductivity, fundamental characteristics for an efficient thermoelectric material. The choice of Bi is due to the ionic radius greater than Ca and due to the valence of Bi being 3+, this causes a partial reduction from Mn^{4+} to Mn^{3+} increasing the concentration of the charge carriers. The $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ system samples were synthesized using the solid state reaction method considering $x = 0, 2, 3$ and 5%. They were calcined at 1000 °C for 20 hours in a muffle furnace and sintered at 1150 °C for 10 hours. Later the characterization techniques were applied: X-ray diffraction (XRD), which made it possible to identify its crystalline structure and determine the network parameters; Two-Point Method, which allowed verifying the electrical resistivity, and finally, the methods of thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) that made it possible to investigate the thermal properties. In addition, unit cell volume and density values were calculated; where the values were compared with the JCPDS database (Joint Committee for Powder Diffraction Studies). The XRD results revealed that the materials crystallized in an orthorhombic structure of the spatial group Pnma. The network parameters, volume and theoretical density were consistent with the literature, and there was an increase in these parameters with the replacement of bismuth. A significant reduction in thermal conductivity was observed in the sample with 3% Bi compared to the other concentrations. The behavior of Electrical resistivity was not as expected, since in the literature there was a reduction in electrical resistivity while in the present work an increase was noted. Although the electrical resistivity behavior was not as expected in relation to the pure sample, authors who sintered the $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ system obtained similar values for a 3% sample.

Keywords: Thermoelectric Material. Ceramic. Electrical Resistivity. Thermal Conductivity.

LISTA DE ABREVIATURAS

CMO – Manganita de Cálcio

CBMO – Sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$

TE – Termoelétrico

DRX – Difração de Raios-X

JCPDS – *Joint Committee for Powder Diffraction Studies*

TGA – Análise Termogravimétrica

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

DTA – Análise Térmica Diferencial

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - (a) Rede espacial de um sólido cristalino ideal. (b) Célula unitária. | 17 |
| Figura 2 - Características do Sistema Cristalino. | 18 |
| Figura 3 - Célula Unitária para estrutura Perovskita..... | 20 |
| Figura 4 - Esquema do efeito termoelétrico..... | 22 |
| Figura 5 - Esquema do efeito Seebeck com dois materiais distintos. | 23 |
| Figura 6 - Tendências típicas das propriedades termoelétricas e valor de mérito para diferentes classes de materiais. | 26 |
| Figura 7 - Etapas típicas do processamento de cerâmicas..... | 29 |
| Figura 8 – Vários estágios na remoção da água existente entre as partículas de argila durante um processo de secagem. (a) Corpo molhado. (b) Corpo parcialmente seco. (c) Corpo completamente seco. | 31 |
| Figura 9 - Representação esquemática das etapas da prensagem uniaxial de pós. (a) A cavidade da matriz é preenchida com o pó. (b) O pó é compactado pela aplicação de pressão pela parte superior da matriz. (c) A peça compactada é ejetada pela ação de elevação do punção inferior. (d) A sapata de enchimento empurra a peça compactada para fora da matriz, e a etapa de enchimento é repetida..... | 33 |
| Figura 10 - Mudanças microestruturais que ocorrem durante a queima para pós compactados. (a) Partículas de pó após a prensagem. (b) Coalescência das partículas e formação de poros conforme a sinterização tem início. (c) À medida que o processo de sinterização avança, os poros mudam de tamanho e forma. | 35 |
| Figura 11 - (a) Demonstração de como duas ondas (identificadas como 1 e 2), que possuem o mesmo comprimento de onda λ e que permanecem em fase após um evento de dispersão (ondas 1' e 2'), interferem mutuamente de maneira construtiva. As amplitudes das ondas dispersas somam-se na onda resultante. (b) Demonstração de como duas ondas (identificadas como 3 e 4), que possuem o mesmo comprimento de onda e que ficam fora de fase após um evento de dispersão (ondas 3' e 4'), interferem mutuamente de maneira destrutiva. As amplitudes das duas ondas dispersas cancelam-se mutuamente..... | 37 |
| Figura 12 - Exemplo de um Difratoograma de Raios-X..... | 38 |
| Figura 13 - Difração de raios-X por planos de átomos (A–A' e B–B')...... | 39 |
| Figura 14 - Difratoograma para uma amostra pulverizada de chumbo. | 40 |

| | |
|---|----|
| Figura 15 - Uma célula unitária com os eixos coordenados x, y e z, mostrando os comprimentos axiais (a, b e c) e os ângulos entre os eixos (α , β e γ). | 41 |
| Figura 16 - Uma célula unitária com os eixos coordenados x, y e z, mostrando os comprimentos axiais (a, b e c) e os ângulos entre os eixos (α , β e γ). | 42 |
| Figura 17 - Gráfico de barras das faixas de condutividade elétrica à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e semicondutores. | 45 |
| Figura 18 - Esquema de um circuito de duas pontas para medir a resistividade. | 46 |
| Figura 19 – (a) Termogravimetria isotérmica, (b) semi-isotérmica e (c) dinâmica. | 48 |
| Figura 20 - Curva de aquecimento: (a) ausência de evento térmico; b) processo. | 50 |
| Figura 21 - Variação do Processo de Calcinação para Amostras de CaMnO_3 . | 54 |
| Figura 22 - Variação do Processo de Calcinação para Amostras de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$. | 56 |
| Figura 23 - Esquema da medição resistividade elétrica da amostra de CaMnO_3 em temperatura ambiente. | 58 |
| Figura 24 - Difratoograma do material CaMnO_3 calcinado em diferentes temperaturas. | 61 |
| Figura 25 - Difratoograma do CaMnO_3 ortorrômbico sintetizado a 1000 °C por 20 h. | 63 |
| Figura 26 - Difratoogramas para o sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$, a 1000 °C por 20 h. | 64 |
| Figura 27 - Difratoograma com aproximação com destaque para a fase (1 2 1) das amostras sintetizadas. | 65 |
| Figura 28 - Resistividade elétrica do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$. | 69 |
| Figura 29 - Termogravimetria das amostras calcinada do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$. | 72 |
| Figura 30 – Calorimetria exploratória diferencial do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$. | 74 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Massas dos precursores para amostra de CaMnO_3 | 52 |
| Tabela 2 - Parâmetros de Calcinação da CaMnO_3 | 53 |
| Tabela 3 - Taxas de Aquecimento e Resfriamento da Calcinação..... | 53 |
| Tabela 4 - Concentração do Bi..... | 54 |
| Tabela 5 - Massas dos precursores para a substituição do Bi. | 55 |
| Tabela 6 – Parâmetros de Rede dos pós calcinados de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$ | 67 |
| Tabela 7 - Volume da Célula Unitária dos pós calcinados de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$ | 68 |
| Tabela 8 - Densidade dos pós calcinados de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$ | 68 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 15 |
| 1.1.1 | Objetivo Geral | 15 |
| 1.1.2 | Objetivos Específicos | 15 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 16 |
| 2.1 | ESTRUTURA CRISTALINA | 16 |
| 2.1.1 | Estrutura Cristalina nas Cerâmicas | 18 |
| 2.2 | TERMOELETRICIDADE | 21 |
| 2.2.1 | Efeito Termoelétrico | 21 |
| 2.2.2 | Eficiência Termoelétrica | 25 |
| 2.2.3 | Aplicações da Termoeletricidade | 27 |
| 2.3 | SÍNTESE DO MATERIAL CERÂMICO | 28 |
| 2.3.1. | Síntese do Material | 30 |
| 2.3.2. | Moagem e Secagem | 30 |
| 2.3.3. | Compactação | 31 |
| 2.3.4. | Sinterização | 34 |
| 2.4 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 36 |
| 2.4.1. | Difração de raios-X (DRX) | 36 |
| 2.4.2. | Resistividade Elétrica | 44 |
| 2.4.3 | Análise Térmica | 47 |
| 3 | DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL | 52 |
| 3.1. | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 52 |
| 3.1.1. | Preparação da CaMnO_3 | 52 |
| 3.1.2. | Preparação da $\text{Ca}_{(x-1)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ | 54 |
| 3.2 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 57 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.2.1 | Análise Estrutural..... | 57 |
| 3.2.2 | Análise Elétrica | 57 |
| 3.2.3. | Análises Térmicas..... | 58 |
| 3.3 | TÉCNICAS DE ANÁLISE | 59 |
| 3.3.1 | Parâmetros Estruturais | 59 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 60 |
| 4.1 | DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) | 60 |
| 4.1.1 | CaMnO ₃ | 60 |
| 4.1.2 | Ca _(x-1) Bi _x MnO ₃ | 63 |
| 4.2 | PARÂMETROS ESTRUTURAIS..... | 67 |
| 4.3 | RESISTIVIDADE ELÉTRICA | 69 |
| 4.4 | ANÁLISE TÉRMICA..... | 71 |
| 4.4.1 | Análise Termogravimétrica (TGA)..... | 71 |
| 4.4.2 | Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 73 |
| 5 | CONCLUSÃO..... | 76 |
| | REFERÊNCIAS..... | 78 |

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos têm sido fortemente estudados nos últimos anos devido ao seu potencial tecnológico e suas características atrativas. O que tem impulsionado esses estudos, são as propriedades obtidas através de modificações de materiais já existentes (PARK et al, 2009). Dentre os diferentes tipos de materiais cerâmicos, um dos que vem se destacando são os materiais termoelétricos (TE), que são capazes de converter energia térmica em energia elétrica a partir de um gradiente de temperatura, conhecido como Efeito Seebeck, ou converter energia elétrica em um gradiente de temperatura, denominado Efeito Peltier (SPARKS, 2012).

O forte interesse nesses materiais se deve a crescente preocupação com o meio ambiente e pelas fontes alternativas de combustíveis, devido disponibilidade de recursos naturais não renováveis. Atualmente, há uma busca intensa por tecnologias alternativas de conversão de energia. (KABIR et al, 2015).

A Manganita de Cálcio (CMO), que é um semicondutor do tipo *p* com estrutura perovskita, está entre os principais materiais termoelétricos estudados. Esse material é considerado um dos mais promissores dentre os óxidos termoelétricos devido ao seu alto valor de coeficiente Seebeck, baixa condutividade térmica e considerável condutividade elétrica, características fundamentais para um material termoelétrico eficiente (ZHANG et al., 2011). Porém, o uso de materiais termoelétricos ainda não é atrativo em escala industrial devido à sua baixa eficiência em relação aos sistemas convencionais (ROSA, 2005). Contudo, existem áreas específicas de aplicação em que as vantagens dos termoelétricos se sobressaem. De acordo com Costa (2015), dentre elas podem-se destacar: resfriamento de detectores infravermelhos e dispositivos eletrônicos e fontes de energia para naves espaciais, como o usado pela NASA na Voyager I e II e na missão Cassini a Saturno.

Um impedimento essencial para a implantação ampla de tecnologias termoelétricas é a necessidade de melhorar a eficiência dos materiais termoelétricos. Esta eficiência está fortemente correlacionada com a dimensão da Figura de Mérito (ZT), que depende do coeficiente Seebeck (S), resistividade elétrica e condutividade térmica (KABIR et al, 2015). Diante disso, é desejável que, para um material termoelétrico possuir uma maior eficiência, ocorra uma redução da condutividade térmica e da resistividade elétrica, simultaneamente. Heremans (2008), aponta que a

resposta termoelétrica de um material está diretamente relacionada a composição e a estrutura do mesmo. Nesse sentido, há uma busca por novos materiais ou estruturas que apresentem uma maior eficiência termoelétrica. Uma das formas de atingir esse objetivo é a dopagem ou substituição dos materiais já existentes com íons com o intuito de aumentar a densidade eletrônica.

Para o sistema CaMnO_3 , há duas maneiras eficientes de ajustar a densidade do portador para otimizar o valor de ZT; a primeira é a substituição parcial do local do Ca e a outra a substituição parcial do Mn (LIU et al,2016).

Segundo Kabir et al (2015), estudos específicos com a CMO com a substituição de até 10% de uma série de elementos tetravalentes (Y, La, Ce, Sm, In, Sn, Sb, Pb e Bi) no Ca foram realizados a fim de obter uma redução na resistividade elétrica. Kabir et al (2015) verificou que a substituição com Bi para $x=3\%$ minimizou a condutividade térmica e elevou a condutividade elétrica com o aumento da concentração de dopantes, isso mostrou que, a baixa concentração do elemento dopante é uma estratégia eficaz para a melhora das propriedades termoelétricas.

Dessa forma, no presente trabalho é proposto a substituição do Bismuto (Bi), no lugar do Ca, para verificar a influência nas propriedades térmica e elétrica do material, uma vez que são propriedades relevantes para um material termoelétrico. A escolha do Bi deve-se ao raio iônico maior que o do Ca e devido a valência do Bi ser $3+$, segundo Park et al (2009), isso provoca uma redução parcial do Mn^{4+} para Mn^{3+} aumentando a condutividade elétrica através do aumento de portadores de carga. Paengson et al (2017) e Kabir et al (2015) relataram as propriedades termoelétricas do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (CBMO). Eles descobriram que, a condutividade elétrica aumentou consideravelmente, enquanto o coeficiente de Seebeck diminuiu ligeiramente. Os estudos foram feitos com $0 \leq x \leq 0,1$, e os melhores resultados foram encontrados para valores de $x \leq 0,05$. Ambos os autores obtiveram o melhor desempenho para $x=0,03$, com um aumento médio de 95% na Figura de Mérito, em relação a CMO pura.

Com base nisso, para a realização deste trabalho, o sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $x=0, 2, 3$ e 5% , foi sintetizada pelo método de reação de estado sólido, com calcinação a 1000°C , num intervalo de 20 h e posteriormente sinterizada a 1150°C por 10h. A estrutura do material foi verificada através de difração de raios-X (DRX). As propriedades térmicas e elétrica do material foram avaliadas através da

resistividade elétrica, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

No capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica desta dissertação, com conteúdo referente às propriedades, aplicações e síntese da CaMnO_3 , bem como a definição dos conceitos relacionados às técnicas de caracterização utilizadas no trabalho. Além disso, no Capítulo 3 foram apresentadas as descrições experimentais empregadas na síntese e análise das amostras. No capítulo 4 foram abordados os resultados obtidos com as técnicas de caracterização utilizadas no trabalho (difração de raios-X, resistividade elétrica, análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial). E por fim, no capítulo 5, foram exibidas as conclusões da presente dissertação.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho, tem por objetivo analisar como a substituição do Bismuto (Bi) pode influenciar na estrutura e nas propriedades térmica e elétrica da Manganita de Cálcio (CaMnO_3).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os materiais CaMnO_3 e $\text{Ca}_{(x-1)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ através do método Reação de Estado Sólido;
- Caracterizar a estrutura dos materiais através da difração de raios-X (DRX);
- Avaliar as propriedades elétrica e térmica através do ensaio de resistividade elétrica, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), respectivamente.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

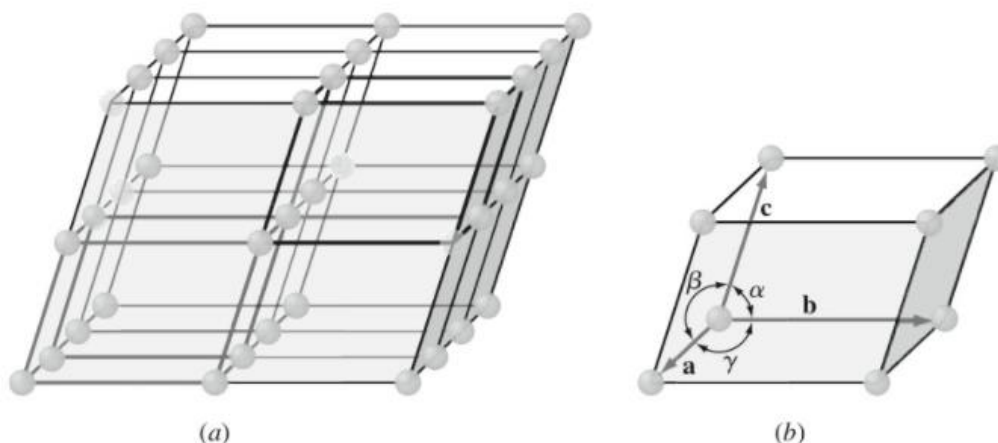
Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade pela qual seus átomos ou íons estão arranjados uns em relação aos outros. Um material cristalino é um material no qual os átomos estão posicionados segundo um arranjo periódico ou repetitivo ao longo de grandes distâncias atômicas; isto é, existe uma ordem de longo alcance, tal que, quando ocorre solidificação, os átomos se posicionam em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). Todos os metais, muitos materiais cerâmicos e certos polímeros formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação. Nos materiais que não se cristalizam, essa ordem atômica de longo alcance está ausente; esses materiais são denominados não cristalinos ou amorfos (SMITH; HASHEMI, 2012).

A estrutura física dos materiais sólidos depende principalmente do arranjo estabelecido entre os átomos, íons ou moléculas que os constituem, e das forças de ligações entre eles. (SMITH; HASHEMI, 2012). Nos sólidos cristalinos, os arranjos estabelecidos entre os átomos podem ser descritos a partir da posição dos átomos nos pontos de intersecção de uma rede tridimensional de linhas retas. Essa rede, designada como rede espacial, pode ser descrita como um arranjo infinito tridimensional de pontos. Cada rede espacial pode ser descrita especificando as posições atômicas em uma célula unitária que se repete. A célula unitária é a unidade estrutural básica, ou bloco construtivo, da estrutura cristalina e define a estrutura cristalina por meio da sua geometria e das posições dos átomos no seu interior. Um grupo de átomos, organizado num determinado arranjo relativo entre si, e associado aos pontos da rede, constitui o padrão ou base (ASKELAND; WRIGHT 2014).

Assim, a estrutura cristalina pode ser definida como a coleção de rede e base. O tamanho e a forma da célula unitária podem ser descritos pelos três vetores de rede a , b e c , com origem num dos vértices da célula unitária. Os comprimentos a , b e c e os ângulos α , β e γ entre os eixos são os parâmetros de rede da célula unitária

(SMITH; HASHEMI, 2012). A Figura 1 mostra um sólido cristalino ideal, com os respectivos parâmetros de rede.

Figura 1 - (a) Rede espacial de um sólido cristalino ideal. (b) Célula unitária.



Fonte: Smith e Hashemi (2012, p. 59).

Existe um número extremamente grande de estruturas cristalinas diferentes, todas possuindo uma ordenação atômica de longo alcance; essas estruturas variam desde estruturas relativamente simples, nos metais, até estruturas extremamente complexas, como aquelas exibidas por alguns materiais cerâmicos e poliméricos (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). As relações para os parâmetros de rede e as representações das células unitárias para cada um desses sistemas são mostrados na Figura 2.

Figura 2 - Características do Sistema Cristalino.

| Estrutura | Tamanho dos Eixos | Ângulos entre eixos |
|--------------------------------|--------------------------|---|
| Cúbica | $a = b = c$ | Todos os ângulos são 90° . |
| Tetragonal | $a = b \neq c$ | Todos os ângulos são 90° . |
| Ortorrômica | $a \neq b \neq c$ | Todos os ângulos são 90° . |
| Hexagonal | $a = b \neq c$ | Dois ângulos de 90° , o ângulo entre a e b tem 120° . |
| Romboédrica ou trigonal | $a = b = c$ | Todos os ângulos são iguais e nenhum deles é de 90° . |
| Monoclínica | $a \neq b \neq c$ | Dois ângulos de 90° , o ângulo entre a e b tem 120° . |
| Triclínica | $a \neq b \neq c$ | Todos os ângulos são diferentes e nenhum deles é de 90° . |

Fonte: Adaptado de Askeland e Wright (2014, p. 52).

No sistema cúbico, existem três tipos de células unitárias: cubica simples, cubica de corpo centrado e cubica de faces centradas. No sistema ortorrômico, estão representados todos os quatro tipos. No sistema tetragonal, existem apenas dois: simples e de corpo centrado. A célula unitária tetragonal de faces centradas parece faltar; mas pode, no entanto, ser construída a partir de quatro células unitárias tetragonais de corpo centrado. O sistema monoclínico tem células unitárias simples e de bases centrais; e os sistemas romboédrico, hexagonal e triclínico tem apenas células unitárias de tipo simples (SMITH; HASHEMI, 2012).

2.1.1 Estrutura Cristalina nas Cerâmicas

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos e não metálicos que contêm átomos metálicos ligados a não metálicos. As composições das cerâmicas variam consideravelmente de simples compostos a misturas de muitas e complexas fases unidas, mais comumente ao oxigênio, nitrogênio ou carbono (NEWELL, 2010).

As cerâmicas são compostas por pelo menos dois elementos em suas estruturas cristalinas, em geral, mais complexas que as dos metais. A ligação atômica nesses materiais varia desde puramente iônica até totalmente covalente; muitas cerâmicas exibem uma combinação desses dois tipos de ligação, sendo o grau da natureza iônica dependente das eletronegatividades dos átomos (SMITH; HASHEMI, 2012).

Para aqueles materiais cerâmicos nos quais a ligação atômica é predominantemente iônica, as estruturas cristalinas podem ser consideradas como sendo compostas por íons eletricamente carregados, em vez de átomos. Os íons metálicos, ou cátions, são carregados positivamente, pois doaram seus elétrons de valência para os íons não metálicos, ou ânions, que são carregados negativamente. Duas características dos íons componentes em materiais cerâmicos cristalinos influenciam a estrutura do cristal: a magnitude da carga elétrica em cada um dos íons componentes e o tamanho relativo dos cátions e dos ânions. Em relação à primeira característica, o cristal deve ser eletricamente neutro; isto é, todas as cargas positivas dos cátions devem ser equilibradas por igual número de cargas negativas dos ânions. A fórmula química de um composto indica a razão entre cátions e ânions, ou a composição que atinge esse equilíbrio de cargas (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Segundo Newell (2010), o segundo critério envolve o tamanho ou raios iônicos dos cátions e ânions, r_C e r_A , respectivamente. Uma vez que os elementos metálicos cedem elétrons quando ionizados, os cátions são, normalmente, menores que os ânions e, como consequência, a razão r_C/r_A é menor que a unidade. Cada cátion prefere ter tantos ânions como vizinhos mais próximos quanto possível. Os ânions também desejam um número máximo de cátions como vizinhos mais próximos.

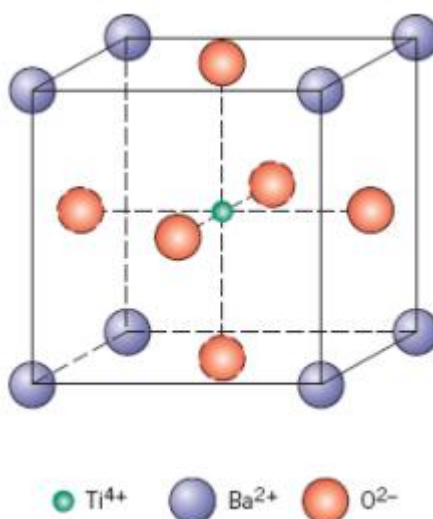
Essas estruturas são classificadas pelo número de cátions e ânions diferentes, presentes em cada rede. As estruturas mais simples, contendo apenas um cátion para cada ânion, são classificadas como sistemas AX, onde A representa o cátion e X o ânion. Quando as cargas do cátion e do ânion são diferentes, a rede é classificada como de um sistema A_mX_p , onde $m \neq p$. Por fim, quando uma cerâmica tem duas espécies de cátions com cargas diferentes, o sistema é classificado como $A_mB_nX_p$ (NEWELL, 2010).

2.1.1.1 Estrutura Perovskita

As estruturas perovskitas são de alto valor tecnológico porque possuem uma grande flexibilidade quanto aos seus parâmetros de rede, exibindo propriedades físicas interessantes, tais como: supercondutividade ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{O}_3$), magnetoresistência colossal (SrRuO_3), comportamento multiferróico (TbMnO_3), ferroeletricidade (BaTiO_3), ferromagnetismo (BiMnO_3), piezoeletricidade ($\text{PbZ}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), termoeletricidade (CaMnO_3), entre outras (GOTARDO, 2011).

As perovskitas podem ser classificadas como simples ou complexas, que se distinguem conforme o número de elementos metálicos presentes (OLIVEIRA, 2013). As perovskitas simples são estruturas com fórmulas químicas ABX_3 , que geralmente combinam elementos metálicos com elementos não metálicos e possuem um arranjo atômico particular (GOTARDO, 2011). Esses compostos cerâmicos possuem mais de um cátion em sua estrutura, no caso, representados por A e B. A estrutura da perovskita (BaTiO_3), possui os cátions Ba^{2+} e Ti^{4+} que formam uma célula unitária CFC, se enquadram nessa classificação (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). A estrutura cristalina deste material é representada na Figura 3.

Figura 3 - Célula Unitária para estrutura Perovskita.



Fonte: Callister e Rethwisch (2016, p. 433).

Os íons Ba^{2+} estão localizados em todos os oito vértices do cubo, enquanto o Ti^{4+} encontra-se no centro do cubo, com os íons localizados no centro de cada uma das seis faces (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). Este material apresenta propriedades eletromecânicas bastante interessantes.

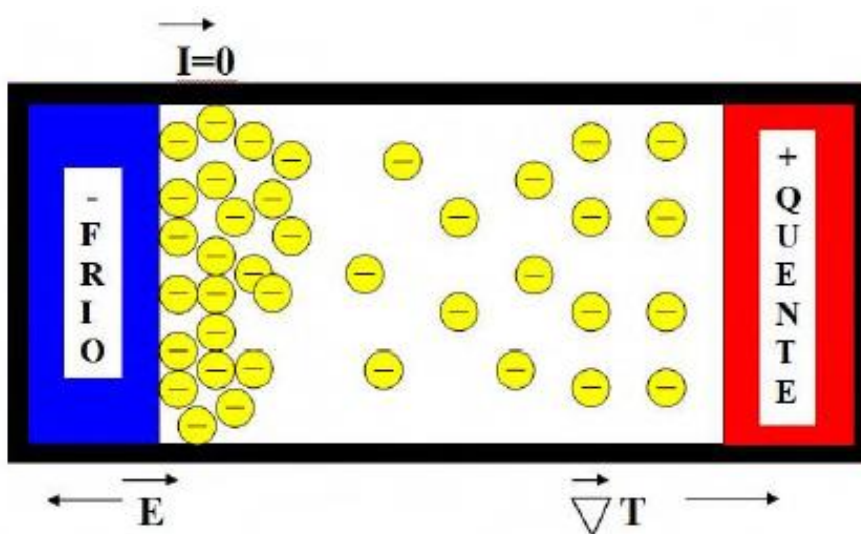
As cerâmicas perovskitas complexas são caracterizadas pela presença de mais do que dois elementos metálicos, tais como $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, $\text{ABB}'\text{X}_3$ e $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_3$. A e A' são os cátions maiores, B e B' os cátions menores e X os ânions. Na cerâmica $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, as estruturas alternam-se entre ABX_3 e $\text{AB}'\text{X}_3$, sendo chamadas de perovskitas duplas ordenadas. Eis alguns exemplos de perovskitas complexas duplas ordenadas: $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ e $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ (OLIVEIRA, 2013).

2.2 TERMOELETRICIDADE

2.2.1 Efeito Termoelétrico

Efeitos Termoelétricos (TE) são fenômenos que associam fluxo de calor com corrente elétrica (calor diretamente convertido em eletricidade ou vice-versa); esses efeitos podem ser aplicados na construção de conversores de energia usando-se uma classe de materiais conhecidos como materiais termoelétricos (SPARKS, 2012). O interesse científico nessa área é crescente, sobretudo devido à necessidade atual de obtenção de fontes alternativas de energia (COSTA, 2015). Nesse sentido, os materiais termoelétricos vêm recebendo muita atenção. Na Figura 4 é apresentado um esquema simplificado para a compreensão do fenômeno termoelétrico. Em uma caixa com partículas negativas com uma das paredes a uma temperatura mais alta que a da parede oposta, e na condição em que a corrente elétrica seja nula, a densidade de partículas na parede fria será maior que a densidade na parede quente, devido a este gradiente de densidade de partículas tem-se a formação de um campo elétrico no sentido oposto ao aumento de temperatura (COSTA, 2010).

Figura 4 - Esquema do efeito termoelétrico.



Fonte: Costa (2010, p. 29).

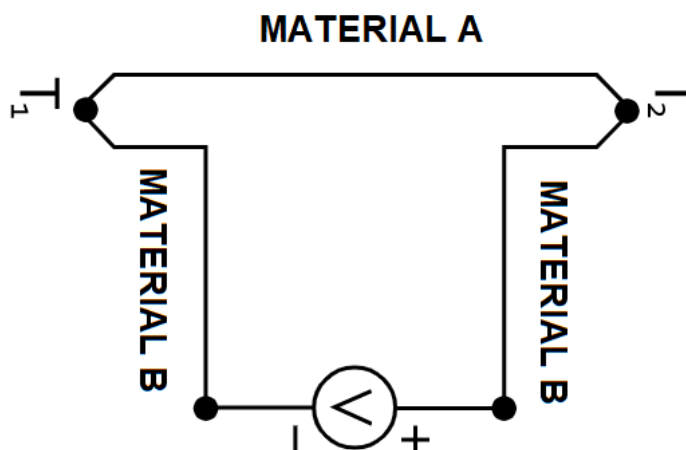
A conversão de energia depende basicamente das propriedades físicas dos materiais termoelétricos (condutividade térmica e condutividade elétrica) (ENESCU, 2018). O efeito TE em um sistema pode ser visto como resultado da interferência mútua de dois processos irreversíveis que ocorrem simultaneamente neste sistema, e transporte térmico e transporte de carga (GOUPIL et al, 2016).

Existem três fenômenos termoelétricos: efeito Seebeck (conversão de diferenças de temperatura diretamente em eletricidade), Efeito Peltier (produção de diferença de temperatura por corrente elétrica) e Efeito Thomson (aquecimento ou resfriamento de um condutor de corrente com gradiente de temperatura) (TERVO, et al, 2009). Neste trabalho, o material explorado é um semiconductor do tipo *p* cuja característica é o efeito Seebeck.

2.2.1.1. Efeito Seebeck

Em 1821, T. J. Seebeck observou que, se dois materiais diferentes forem unidos e as junções estiverem em diferentes temperaturas (T e $T + \Delta T$), será desenvolvida uma diferença de potencial (ΔV) que será proporcional à diferença de temperatura (ΔT) (COSTA, 2015). Esse circuito é indicado na Figura 5.

Figura 5 - Esquema do efeito Seebeck com dois materiais distintos.



Fonte: Adaptado de Costa (2010, p. 31).

Dessa forma, o efeito Seebeck, é o aumento de uma força eletromotriz em um termopar, isto é, através de um dipolo composto por dois condutores formando duas junções mantidas em diferentes temperaturas, sob corrente elétrica zero (GOUPIL, 2016).

Segundo Sparks (2012), a relação desenvolvida entre a tensão e o gradiente de temperatura ($\Delta V/\Delta T$) está relacionado a uma propriedade intrínseca de os materiais chamados coeficiente de Seebeck:

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \quad (1)$$

Onde ΔV é a força eletromotriz (diferença de potencial) e ΔT é a diferença de temperatura.

2.2.1.2. Efeito Peltier

O Efeito Peltier, descoberto em 1834, é o processo inverso do Efeito Seebeck, no qual uma corrente elétrica cria refrigeração ou bombeamento de calor na junção entre dois materiais diferentes. Na década de 1950 surgiram muitas pesquisas e aplicações em refrigeradores Peltier após o surgimento de semicondutores e suas ligas como materiais termoelétricos. No entanto, os esforços de pesquisa diminuíram, pois, a eficiência dos refrigeradores de estado sólido não poderia competir com os ciclos de compressão mecânica (TIAN; LEE; CHEN, 2014).

O Efeito Peltier ocorre quando uma corrente elétrica passa por um circuito fechado formado por dois materiais distintos A e B, uma das junções absorve calor enquanto a outra libera (COSTA, 2015). Esse efeito é definido como a perda de calor por unidade de tempo, dQ/dt , com corrente, I , que percorre uma junção entre dois materiais (SPARKS, 2012), representado pela Equação (1)

$$\frac{dQ}{dt} = (\Pi_A - \Pi_B)I \quad (1)$$

Em que Π_A e Π_B são os coeficientes de Peltier dos dois materiais. Segundo Sparks (2012), o coeficiente de Peltier está relacionado ao coeficiente de Seebeck (S) pela relação da Equação (2).

$$\Pi = ST \quad (2)$$

Onde T é a temperatura absoluta.

2.2.1.3. Efeito Thomson

Com base em evidências experimentais, Willian Thomson em 1854, propôs uma conexão entre os efeitos Peltier e Seebeck (COSTA, 2015). Ele afirma que

qualquer condutor de corrente com diferença de temperatura entre dois pontos absorverá ou emitirá calor, dependendo do material (GOUPIL, 2016).

Segundo Costa (2010), no caso da densidade de corrente elétrica (J) passando através de um condutor na presença de um gradiente de temperatura (dT/dx), o calor produzido por unidade de tempo (dQ/dt) é dado por

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{J^2}{\sigma} + \eta J \frac{dT}{dx} \quad (3)$$

Essa equação é conhecida como equação fundamental da termoeletricidade, sendo (σ) é o calor devido ao efeito Joule e η é o coeficiente de Thomson.

2.2.2 Eficiência Termoelétrica

Um bom material termoelétrico deve ser um semicondutor de banda estreita, contendo portadores de alta mobilidade e baixa condutividade térmica. Além disso, o melhor material termoelétrico deve ter as propriedades elétricas de um material cristalino e as propriedades térmicas de um de vidro (TERVO, et al, 2009).

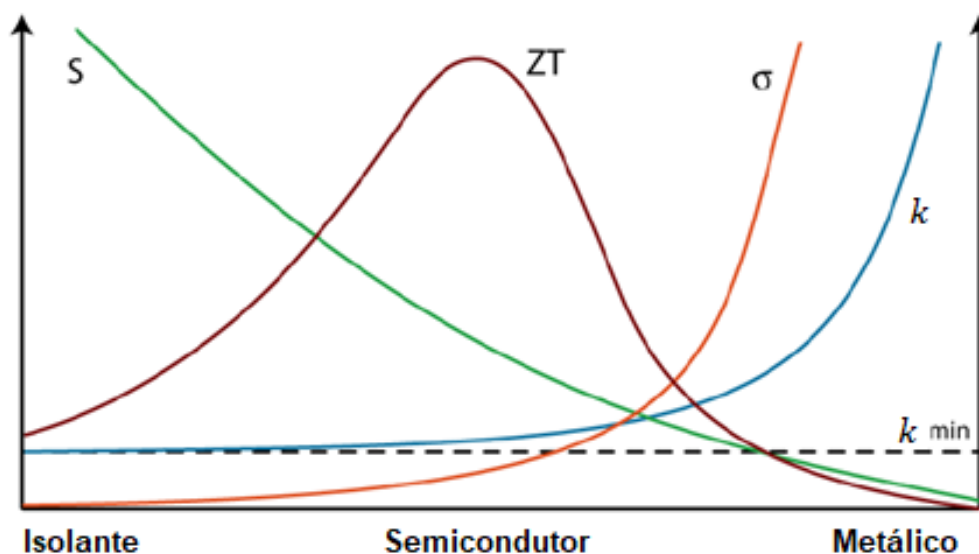
A eficiência do material termoelétrico pode ser avaliada usando Figura de Mérito sem dimensão (ZT) (PAENGSON et al, 2017). Alcançar aumentos no ZT é notoriamente difícil, a razão para esses baixos valores de ZT é porque as três propriedades dos materiais envolvidas, condutividade elétrica, condutividade térmica e coeficiente Seebeck não são totalmente independentes um do outro (SPARKS, 2012), conforme representado na Equação (4).

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho k} \quad (4)$$

Em que S é o coeficiente Seebeck, ρ a resistividade elétrica, k a condutividade térmica e T o valor absoluto da temperatura.

Essa interdependência pode ser visualizada na Figura 6 onde curvas representativas para as propriedades são representadas para o material isolante, semicondutor e metálico.

Figura 6 - Tendências típicas das propriedades termoelétricas e valor de mérito para diferentes classes de materiais.



Fonte: Sparks (2012, p. 20).

Segundo Sparks (2012), se, por exemplo, a concentração do transportador for aumentada para melhorar a condutividade elétrica, isso reduzirá o coeficiente de Seebeck e aumentará a contribuição elétrica para a condutividade térmica, de modo que não haja melhoria geral no ZT . Normalmente, os valores mais altos de Figura de Mérito não são obtidos em isoladores ou metais (grande condutividade elétrica), mas sim em semicondutores com concentrações portadoras entre 10^{18} e 10^{19} cm^{-3} .

Para que um módulo termoelétrico tenha uma eficiência comparável aos sistemas mecânicos equivalentes dever-se ter ZT aproximadamente igual à 3, à temperatura ambiente (COSTA, 2015). Na busca pela melhoria do desempenho termoelétrico dos materiais semicondutores, alguns grupos de pesquisa têm trabalhado com dopagem e alterações na composição e/ou formas de fabricação desses materiais.

2.2.3 Aplicações da Termoeletricidade

O interesse na termoeletricidade foi renovado na década de 1990 com a entrada de novos materiais. Atualmente, a esperança de que estruturas de engenharia melhorem o desempenho dos materiais termoelétricos, revigorou a pesquisa nesses materiais. A necessidade global de fontes alternativas de energia reavivou o interesse em aplicações e estimulou o interesse no desenvolvimento de materiais de TE ecológicos (GOUPIL, 2016). Cerca de 70% da energia do mundo é desperdiçada como calor e liberada no ambiente com uma influência significativa no aquecimento global. O calor desperdiçado através de energia liberada no meio ambiente é uma das fontes mais significativas de energia limpa (ENESCU, 2018).

A busca por tecnologias sustentáveis, por exemplo, a conversão de calor residual gerado por instalações industriais e motores de automóveis em energia utilizável, empurra os cientistas a captar efeitos “antigos” com novas classes de materiais com maior eficiência de TE para desenvolver aplicações práticas usando as vantagens da geração de energia da TE.

A indústria automotiva é considerada o setor mais atraente para a TE, onde são usados para recuperar o calor perdido. A combustão de combustível é usada proporcionalmente de 25% para a operação do veículo, 30% são perdidos no líquido de arrefecimento e 40% são perdidos como desperdício de calor com gases de escape. Nesse caso, a tecnologia termoelétrica pode ser uma opção para recuperar a energia térmica residual de veículos a gasolina e veículos elétricos híbridos. Uma conversão significativa de energia pode ser obtida combinando o sistema de refrigeração perdas com a recuperação de calor dos escapamentos de automóveis. O uso de TE com uma conversão de energia de 5% aumentariam a energia elétrica em um veículo em 6% (5% dos gases de escape e 1% do sistema de refrigeração) (ENESCU, 2018).

Outro grande potencial para a aplicação dessa tecnologia, é o ambiente industrial, que é o campo em que a maioria das quantidades de calor é emitida e liberada para a atmosfera na forma de gases de combustão e energia térmica radiante com um impacto negativo na poluição ambiental. Não apenas em grande escala, mas também em aplicações residenciais, quando conectados às caldeiras, acoplados a

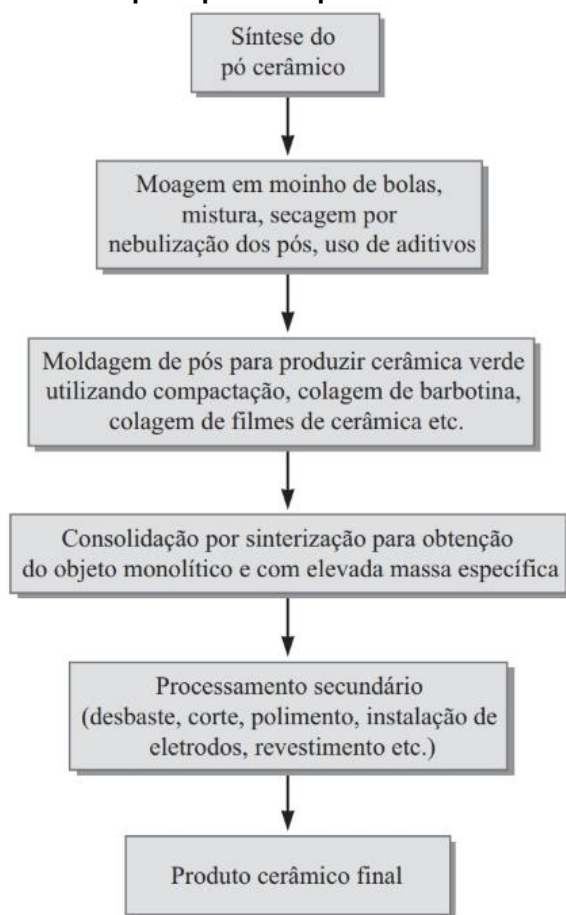
fogões, bem como conectados em sistemas solares (COSTA, 2015). Bem como, a maioria dos produtos eletrônicos, normalmente requerem pequenos resfriamento localizados. Se significativo, o resfriamento pode ser alcançado com o resultado produzir ganhos de velocidade de 30 a 200% em alguns processadores de computador (ENESCU, 2018).

2.3 SÍNTESE DO MATERIAL CERÂMICO

Os materiais cerâmicos fundem em altas temperaturas e são frágeis quando submetidos a esforços de tração. Em geral, os processos de conformação por fusão/solidificação seguidos de processamento termomecânico, muito empregado em metais e termoplásticos, não são em geral adequados para as cerâmicas. Nesse caso, formatos úteis são obtidos pelo processamento dos pós cerâmicos, sendo o pó constituído de partículas finas. Inicia-se com póss cerâmicos e os prepara para dar um formato específico esmagando, moendo, separando impurezas, combinando diferentes métodos de secagem de pós (ASKELAND; WRIGHT 2014)

Muitos produtos cerâmicos tradicionais e de engenharia são obtidos pela compactação de pós ou partículas em formas que são subsequentemente aquecidas a temperaturas altas o suficiente para que essas partículas se aglutinem (SMITH; HASHEMI, 2012). Os pós cerâmicos, preparados por técnicas convencionais ou avançadas, são processados conforme as etapas mostradas na Figura 7.

Figura 7 - Etapas típicas do processamento de cerâmicas.



Fonte: Askeland e Wright (2014, p. 484).

Segundo Smith e Hashemi (2012), os pós consistem em partículas com fracas ligações entre si e durante o processamento do pó são consolidados para obtenção da forma desejada.

2.3.1. Síntese do Material

O processo de síntese consiste na preparação de um composto a partir de substâncias simples que o constituem ou a partir de compostos de fórmula mais simples. Existem diversos métodos de síntese de materiais, nesse trabalho será abordado o método conhecido como reação do estado sólido ou mistura de óxidos.

A técnica de síntese por reação do estado sólido consiste na reação entre óxidos e/ou o precursor de carbonato. O princípio básico é constituído pela mistura de quantidades estequiométricas dos óxidos constituintes em forma de pó para uma determinada composição e depois a mistura é aquecida até a temperatura de calcinação a fim de permitir a difusão homogênea dos elementos (SPARKS, 2012). Essa técnica de síntese de materiais necessita que as partículas estejam em contato efetivo, e que a distribuição dos reagentes seja homogênea, para um produto final quimicamente homogêneo (CARMO, 2011).

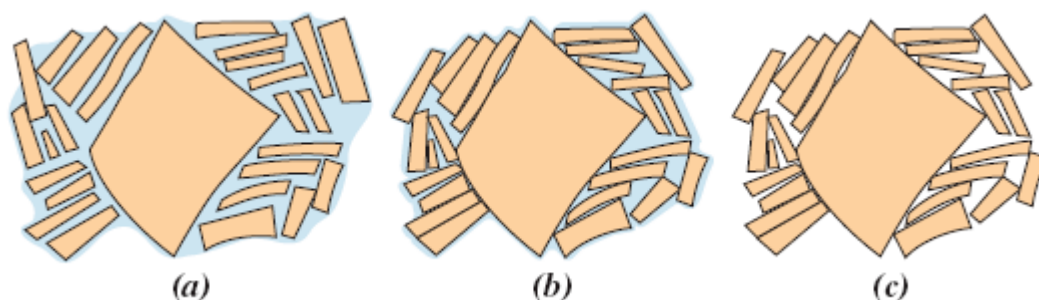
A síntese por reação de estado sólido possui como desvantagens a formação de fases indesejadas, devido ao desvio estequiométrico associado ao uso de altas temperaturas, baixa homogeneidade química e possível presença de contaminantes adquiridos durante o processo de mistura e moagem. A vantagem dessa técnica, é que possui baixo custo de materiais de partida, facilidade de preparo e possibilidades de preparo de grandes quantidades, se comparada com as rotas químicas (CARMO, 2011).

2.3.2. Moagem e Secagem

Os pós no estado em que são extraídos necessitam ser submetidos a uma operação de moagem ou de trituração, na qual o tamanho das partículas é reduzido; esse procedimento é seguido por peneiramento ou classificação granulométrica, com o objetivo de produzir um produto pulverizado com a faixa desejada de tamanho das partículas (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). Os pós devem ser completamente misturados, em geral com água, para obter características de escoamento compatíveis com a técnica de conformação específica (ASKELAND; WRIGHT 2014).

Frequentemente a secagem da massa de pó cerâmico na forma de uma pasta é realizada por aspersão térmica, na qual há injeção da suspensão na forma de aerossol em uma câmara aquecida. Esse processo leva à formação de pós com plasticidade suficiente para escoar para os moldes utilizados durante a prensagem. O propósito da secagem é remover a água do corpo da cerâmica antes de ser “cozida” em altas temperaturas (ASKELAND; WRIGHT 2014). Nos estágios iniciais da secagem, as partículas de argila estão virtualmente envolvidas e separadas umas das outras por uma fina película de água. Na medida em que a secagem progride e a água é removida, a separação entre as partículas diminui, o que se manifesta como contração (CALLISTER; RETHWISCH, 2016), conforme indicado na Figura 8.

Figura 8 – Vários estágios na remoção da água existente entre as partículas de argila durante um processo de secagem. (a) Corpo molhado. (b) Corpo parcialmente seco. (c) Corpo completamente seco.



Fonte: Callister e Rethwisch (2016, p. 488).

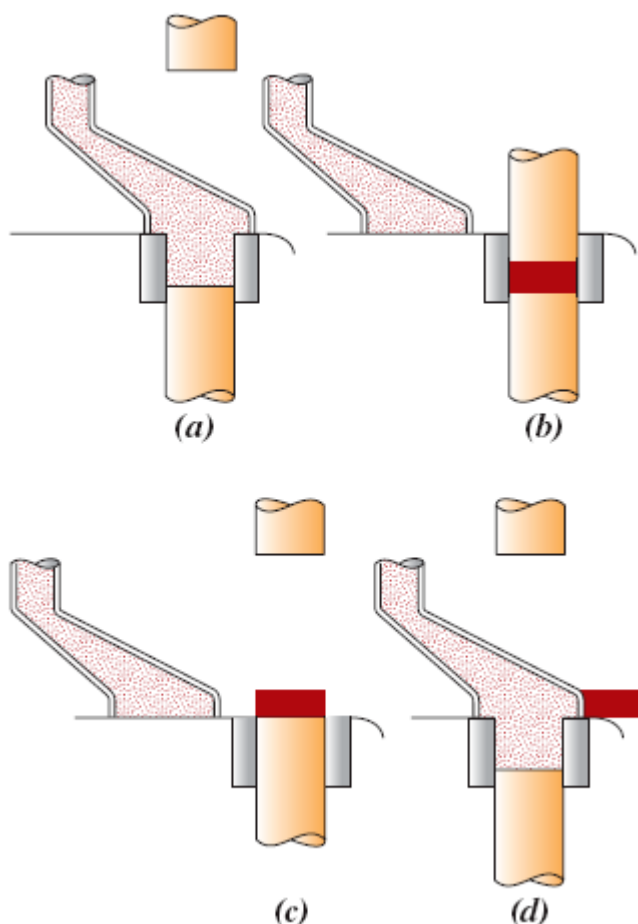
2.3.3. Compactação

Para a prensagem de pós, uma massa pulverizada contendo geralmente uma pequena quantidade de água ou de outro aglutinante é compactada na forma desejada, pela aplicação de pressão. O grau de compactação é maximizado e a fração de espaços vazios é minimizada com o emprego de partículas maiores misturadas com partículas mais finas em proporções apropriadas. Não existe deformação plástica das partículas durante a compactação, como pode ocorrer com os pós metálicos. Uma das funções do aglutinante é a de lubrificar as partículas pulverizadas conforme elas

se movem umas em relação às outras durante o processo de compactação (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

O processo de compactação tem como objetivos conformar o pó na forma projetada, conferir as dimensões finais, ou aproximadamente finais, especificadas, levando em conta as possíveis alterações dimensionais que possam ocorrer durante a sinterização, conferir a adequada densidade verde ao compactado, conferir a resistência mecânica necessária para o manuseio posterior, bem como proporcionar o necessário contato entre as partículas de pó, para que a operação de sinterização seja efetuada de modo mais eficiente (CHIAVERINI, 2001). Existem três procedimentos básicos para a prensagem de pós: prensagem uniaxial, prensagem isostática (ou hidrostática) e prensagem a quente. Em uma prensagem uniaxial, o pó é compactado em uma matriz metálica mediante pressão aplicada em uma única direção. A peça conformada assume a configuração da matriz e do punção pelo qual a pressão é aplicada. Esse método está restrito a formas relativamente simples; entretanto, as taxas de produção são altas e o processo é barato (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). As etapas envolvidas nessa técnica estão ilustradas na Figura 9.

Figura 9 - Representação esquemática das etapas da prensagem uniaxial de pós. (a) A cavidade da matriz é preenchida com o pó. (b) O pó é compactado pela aplicação de pressão pela parte superior da matriz. (c) A peça compactada é ejetada pela ação de elevação do punção inferior. (d) A sapata de enchimento empurra a peça compactada para fora da matriz, e a etapa de enchimento é repetida.



Fonte: Callister e Rethwisch (2016, p. 490).

Na prensagem isostática, o material pulverizado está contido em um invólucro de borracha, e a pressão é aplicada por um fluido, isoestaticamente. É possível obter formas mais complexas do que aquelas obtidas por prensagem uniaxial; entretanto, a técnica isostática demanda mais tempo e é mais cara. Tanto para o procedimento uniaxial quanto para o isostático, uma operação de queima é necessária após a operação de prensagem (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Na prensagem a quente, a prensagem de pós e o tratamento térmico são realizados simultaneamente — o pó é compactado em uma temperatura elevada. O procedimento é empregado para materiais que não formam uma fase líquida, exceto em temperaturas muito elevadas e impraticáveis; além disso, esse processo é

utilizado quando são desejadas massas específicas elevadas sem que haja um crescimento apreciável no tamanho do grão. Essa é uma técnica de fabricação de alto custo e que apresenta algumas limitações (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

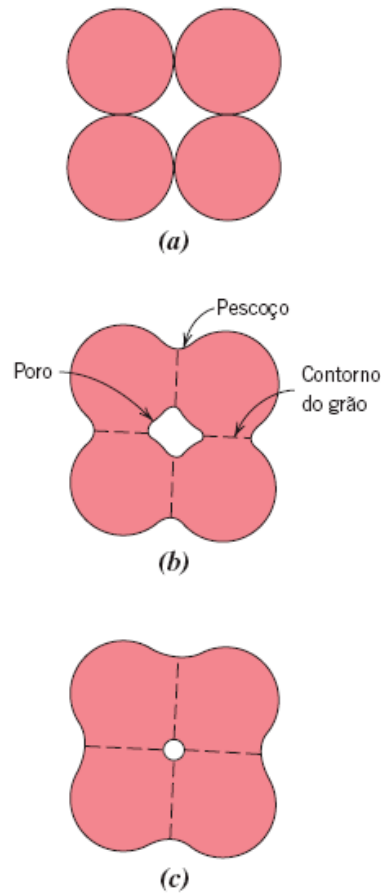
2.3.4. Sinterização

A sinterização é definida como o processo pelo qual pequenas partículas de um material são unidas pela difusão em estado sólido. Na manufatura cerâmica, este tratamento térmico resulta na transformação de um compacto poroso em um produto denso e conciso (SMITH; HASHEMI, 2012). A sinterização é comumente utilizada para produzir formas cerâmicas feitas de, por exemplo, alumina, berílio, ferritas e titanatos (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Segundo Smith e Hashemi (2012), no processo de sinterização, as partículas são coalescidas pelo processo de difusão em estado sólido a altíssimas temperaturas, porém abaixo do ponto de fusão do composto que sofre a sinterização.

Na Figura 10, é demonstrado o comportamento das partículas durante o processo de sinterização. Após a prensagem, muitas das partículas do pó se tocam (Figura 10 - a). Durante o estágio inicial da sinterização, ocorre a formação de pescoços ao longo das regiões entre partículas adjacentes; além disso, um contorno de grão se forma em cada pescoço, e cada interstício entre partículas torna-se um poro (Figura 10 - b). À medida que a sinterização avança, os poros tornam-se menores e com forma mais esférica (Figura 10 - c).

Figura 10 - Mudanças microestruturais que ocorrem durante a queima para pós compactados. (a) Partículas de pó após a prensagem. (b) Coalescência das partículas e formação de poros conforme a sinterização tem início. (c) À medida que o processo de sinterização avança, os poros mudam de tamanho e forma.



Fonte: Callister e Rethwisch (2016, p. 490).

A força motriz para a sinterização é a redução na área superficial total das partículas; as energias de superfície são maiores em magnitude do que as energias dos contornos de grão. A sinterização é conduzida em uma temperatura abaixo da temperatura de fusão, de forma que em geral não existe uma fase líquida presente. O transporte de massa necessário para efetuar as mudanças mostradas na figura acima é obtido por difusão atômica a partir do interior das partículas do material para as regiões do pescoço (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

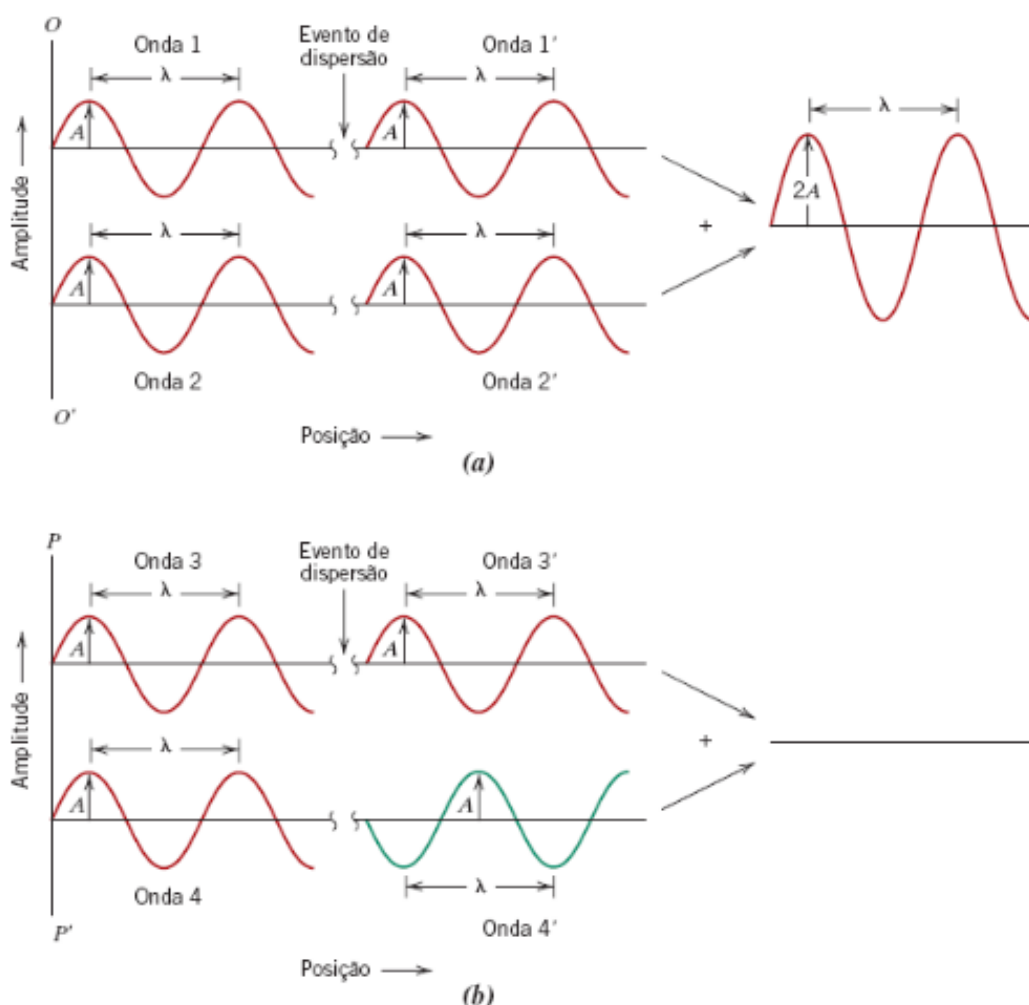
As propriedades dos materiais dependem principalmente do arranjo de seus átomos, que podem ser classificados como estruturas moleculares, estruturas cristalinas e estruturas amorfas (VAN VLACK, 1984). É crescente o interesse pela análise e caracterização dos materiais devido a necessidade da seleção adequada dos materiais para cada aplicação. Existem diversas técnicas de caracterização estrutural que variam desde macroestrutural até micro estrutural (SPARKS, 2012). Neste trabalho, serão exploradas as técnicas de difração de raios-X (DRX), resistividade elétrica, análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial a fim de verificar as propriedades e comportamento do material termoelétrico CaMnO_3 e qual a influência do Bi em sua estrutura e propriedades.

2.4.1. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma ferramenta usada para medir a cristalinidade e outras variáveis dependentes da rede. O princípio da difração de raios-X foi desenvolvido a partir do estudo de ótica. A radiação eletromagnética (incluindo os raios-X e a luz visível) se move em ondas. Cada tipo de onda eletromagnética tem um comprimento de onda (λ) característico. A faixa de comprimentos de onda dos raios-X tem aproximadamente a mesma dimensão que a maioria das distâncias interatômicas em cristais. (NEWELL, 2010). A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados que são capazes de refletir a onda, e possuem espaçamentos comparáveis, em magnitude, ao comprimento de onda. Além disso, a difração é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Na Figura 11, é demonstrado a interação de duas ondas que possuem o mesmo comprimento de onda (λ) após o evento de dispersão.

Figura 11 - (a) Demonstração de como duas ondas (identificadas como 1 e 2), que possuem o mesmo comprimento de onda λ e que permanecem em fase após um evento de dispersão (ondas 1' e 2'), interferem mutuamente de maneira construtiva. As amplitudes das ondas dispersas somam-se na onda resultante. (b) Demonstração de como duas ondas (identificadas como 3 e 4), que possuem o mesmo comprimento de onda e que ficam fora de fase após um evento de dispersão (ondas 3' e 4'), interferem mutuamente de maneira destrutiva. As amplitudes das duas ondas dispersas cancelam-se mutuamente.



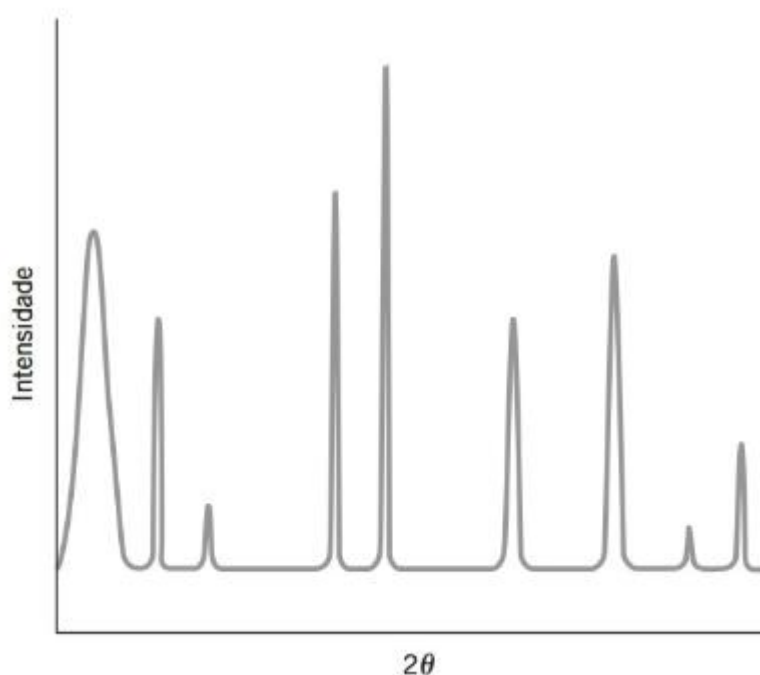
Fonte: Callister e Rethwisch (2016, p. 80).

Em (a) ambas as ondas são dispersas de tal maneira que percorram trajetórias diferentes. Segundo Callister e Rethwisch (2016), é importante a relação de fases entre as ondas dispersas, que irá depender da diferença nos comprimentos das trajetórias. Conforme indicado na figura, essas ondas dispersas ainda estão em fase e se reforçam mutuamente (interferência construtiva). Quando as amplitudes são somadas, o resultado é a uma manifestação da difração, e um feixe difratado é caracterizado como aquele formado por um grande número de ondas dispersas que se reforçam mutuamente. Em (b), as ondas dispersas estão fora de fase, isto é, as

amplitudes correspondentes se cancelam ou se anulam mutuamente, ou interferem de maneira destrutiva (onda resultante possui uma amplitude igual a zero).

Os dados gerados por um experimento de difração de raios-X consistem em medidas das leituras da intensidade no detector em função do ângulo de incidência. O ângulo é geralmente lido como 2θ , pois tanto a fonte quanto o detector fazem um ângulo θ . Quando não existe interferência construtiva, nada além do ruído de fundo é detectado. Em valores de 2θ nos quais ocorre interferência construtiva, é detectado um aumento do nível de radiação, que é a característica leitura de difração de raios-X (NEWELL, 2010) conforme a Figura 12.

Figura 12 - Exemplo de um Difratoograma de Raios-X.

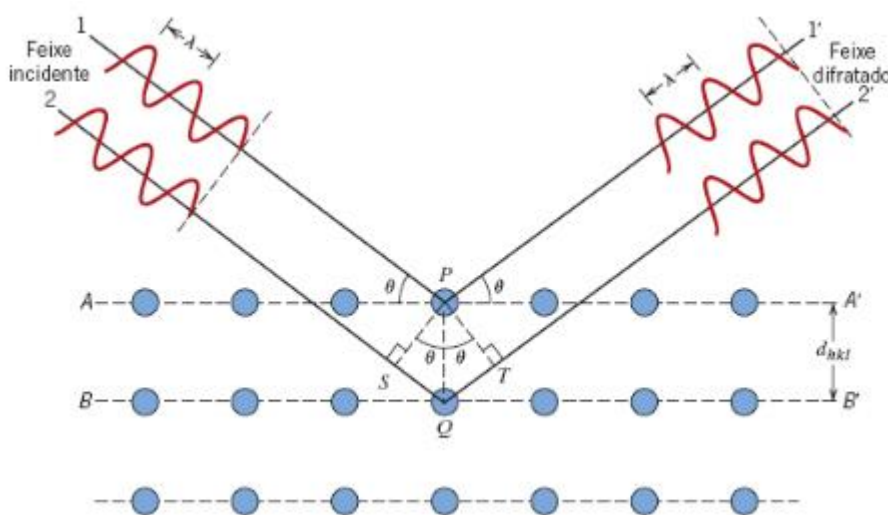


Fonte: Newell (2010, p. 38).

A equação que relaciona o espaçamento interplanar θ em uma rede à interferência construtiva dos raios-X difratados é a Lei de Bragg. A interferência construtiva da rede ocorre apenas quando a equação de Bragg é satisfeita, onde a diferença de caminho entre os feixes de raios-X adjacentes é um número inteiro (n), de comprimentos de onda da radiação (λ) (NEWELL, 2010). Na Figura 13 é ilustrado um feixe de raio-X, paralelo e coerente, com comprimento de onda λ , que incide sobre

dois planos atômicos e paralelos $A - A'$ e $B - B'$, e estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} , segundo um ângulo θ . É possível observar por meio da figura que os dois raios nesse feixe são dispersos pelos átomos denominados P e Q.

Figura 13 - Difração de raios-X por planos de átomos ($A-A'$ e $B-B'$).



Fonte: Callister e Rethwisch (2016, p. 81).

Se a diferença entre os comprimentos das trajetórias $1 - P - 1'$ e $2 - Q - 2'$, isto é, $\overline{SQ} + \overline{QT}$, for igual a um número inteiro, n , de comprimento de onda, uma interferência construtiva dos raios dispersos $1'$ e $2'$ também acontecerá com um ângulo θ em relação aos planos (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). A partir disso, a Equação (6) descreve a relação entre o comprimento de onda dos raios-X, o espaçamento interatômico e o ângulo de difração para uma interferência construtiva.

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (6)$$

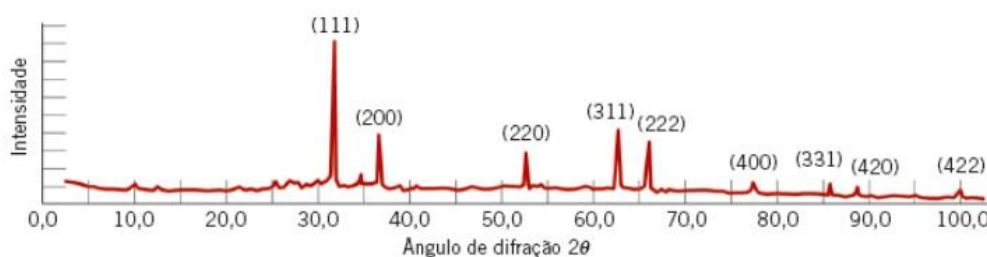
Dessa forma, tem-se de maneira simplificada que a condição para a difração é descrita e pela Equação de Bragg (SHACKELFORD, 2008).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

A Lei de Bragg é uma condição necessária, mas não suficiente para a difração por cristais reais. Ela especifica quando a difração ocorrerá para células unitárias que possuem átomos posicionados somente nos vértices da célula. Contudo, os átomos situados em outras posições (estruturas CFC e CCC) atuam como centros de dispersão adicionais, que podem produzir uma dispersão fora de fase em certos ângulos de Bragg (SHACKELFORD, 2008).

Na Figura 14 é mostrado um padrão de difração para uma amostra pulverizada de chumbo. Os picos de alta intensidade ocorrem quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos, e esses picos estão identificados de acordo com os planos a que se referem.

Figura 14 - Difratoograma para uma amostra pulverizada de chumbo.

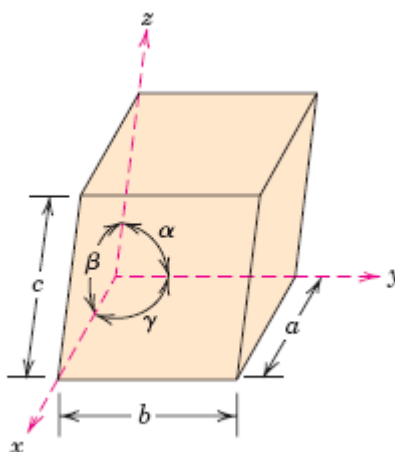


Fonte: Callister e Rethwisch (2016, p. 83).

Uma das principais aplicações da difratometria de raios-X é a determinação da estrutura cristalina visto que cada sólido cristalino possui um padrão de difração de raios-X único, tendo assim sua caracterização e identificação. A partir das posições angulares dos picos de difração, é possível obter o tamanho e a geometria da célula unitária, já o arranjo dos átomos no interior da célula unitária está associado às intensidades relativas desses picos (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Através dos índices de Miller (h, k, l) obtém-se a magnitude da distância entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos, que é a distância interplanar (d_{hkl}), assim como do(s) parâmetro(s) da rede cristalina (SHACKELFORD, 2008). A distância interplanar é calculada de acordo com o sistema cristalino, como existem muitas estruturas cristalinas diferentes, esses são divididos em grupos de acordo com as configurações das células unitárias e/ou dos arranjos atômicos. A geometria da célula unitária é completamente definida em termos de seis parâmetros: os comprimentos das três arestas, a , b e c , e os três ângulos entre os eixos α , β e γ (SHACKELFORD, 2008). Esses parâmetros estão indicados na Figura 15 e são algumas vezes denominados parâmetros de rede de uma estrutura cristalina (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Figura 15 - Uma célula unitária com os eixos coordenados x, y e z , mostrando os comprimentos axiais (a, b e c) e os ângulos entre os eixos (α, β e γ).



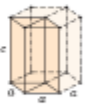







Fonte: Callister e Rethwisch (2016, p. 84).

Com base nesse princípio, existem sete possíveis combinações diferentes de a, b e c , e α, β e γ , cada uma das quais representando um sistema cristalino distinto (SHACKELFORD, 2008). Esses sete sistemas cristalinos são os sistemas cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, romboédrico, monoclinico e triclínico. As relações para os parâmetros de rede e as representações das células unitárias para cada um desses sistemas estão mostradas na Figura 16. O sistema cúbico, para o qual $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, possui o maior grau de simetria. A menor simetria é

exibida pelo sistema triclínico, uma vez que nele $a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Figura 16 - Uma célula unitária com os eixos coordenados x, y e z, mostrando os comprimentos axiais (a, b e c) e os ângulos entre os eixos (α , β e γ).

| | Sistema Cristalino | Relações Axiais | Ângulos entre os Eixos | Geometria da Célula Unitária |
|--|------------------------|-------------------|---|---|
|  Sistemas Cristalinos e Células Unitárias para os Metais | Cúbico | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  |
| | Hexagonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |  |
| | Tetragonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  |
| | Romboédrico (Trigonal) | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |  |
| | Ortorrômico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |  |
| | Monoclínico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |  |
| | Triclínico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |  |

Fonte: Callister e Rethwisch (2016, p. 84).

Para o cálculo da distância interplanar para estruturas cristalinas com simetria ortorrômica, é utilizada a relação da Equação (8).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

Em que a, b e c são os parâmetros da rede cristalina (comprimento da aresta da célula unitária).

A densidade teórica pode ser obtida através da relação da massa unitária (m_c) com volume da célula unitária (V_c) obtido pela difração de raios-X, que é descrita pela relação:

$$\rho_{teórica} = \frac{m_c}{V_c} \quad (9)$$

Para o cálculo da massa da célula unitária, deve ser feita a soma do produto das massas atômicas pelos átomos que contribuem na célula unitária. A massa atômica ($m_{átomo}$), pode ser calculada pela Equação (10), onde (N_A) é o número de Avogadro.

$$m_{átomo} = \frac{m_{molar}}{N_A} \quad (10)$$

Já o volume da célula unitária é calculado através da Equação (11).

$$V_c = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} \quad (11)$$

O volume de uma célula unitária de simetria ortorrômbica, o seu volume é dado por:

$$V_c = a \cdot b \cdot c \quad (12)$$

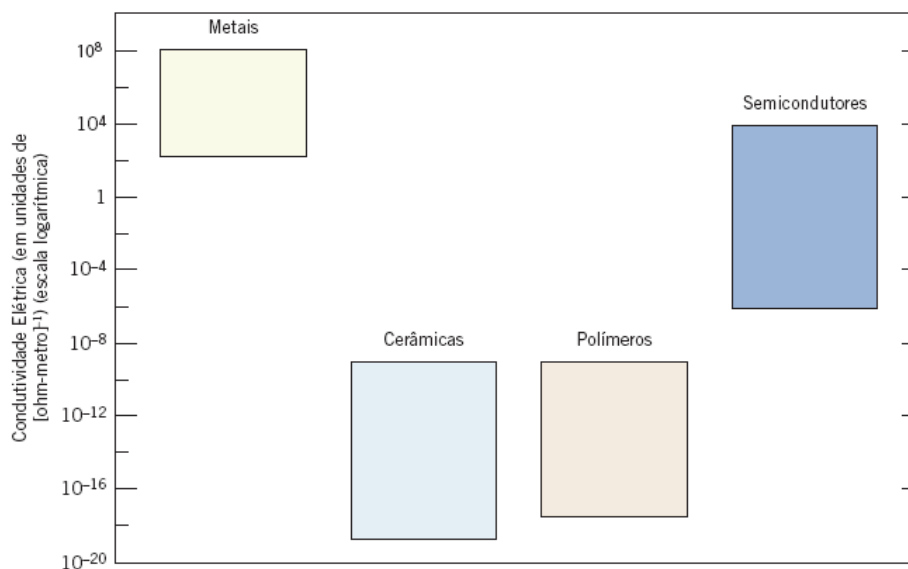
2.4.2. Resistividade Elétrica

Apesar dos compostos cerâmicos serem normalmente isolantes, eles podem se tornar semicondutores se contiverem elementos de transição polivalentes. A resistividade pode ser aumentada por solução sólida, substituindo-se os íons polivalentes por outros íons (VAN VLACK, 1984). Dessa forma, neste trabalho foi necessário a verificação da evolução da resistividade elétrica no material.

Resistividade elétrica é denominada a magnitude da barreira à condução de elétrons causadas pelas colisões dentro da rede (NEWELL, 2010). A condução de eletricidade nos materiais ocorre por meio de espécies individuais, em escala atômica, chamadas de portadores de carga. O exemplo mais simples de portador de carga é o *elétron*, uma partícula com $1,6 \times 10^{-19}$ C de carga negativa (SHACKELFORD, 2008).

Os materiais sólidos exibem uma faixa surpreendente de condutividades elétricas, estendendo-se por 27 ordens de grandeza; provavelmente, nenhuma outra propriedade física apresenta essa amplitude de variação. De fato, uma forma de classificar os materiais sólidos é de acordo com a facilidade pela qual eles conduzem uma corrente elétrica; nesse esquema de classificação, existem três grupos: condutores, semicondutores e isolantes. Os condutores, apresentando tipicamente condutividades da ordem de 10^7 ($\Omega \cdot m$)⁻¹. No outro extremo estão materiais com condutividades muito baixas, variando entre 10^{-10} e 10^{-20} ($\Omega \cdot m$)⁻¹; esses materiais são os isolantes elétricos. Os materiais com condutividades intermediárias, geralmente entre 10^{-6} e 10^4 ($\Omega \cdot m$)⁻¹, são denominados semicondutores (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). As faixas de condutividade elétrica para os vários tipos de materiais estão comparadas no gráfico de barras da Figura 17.

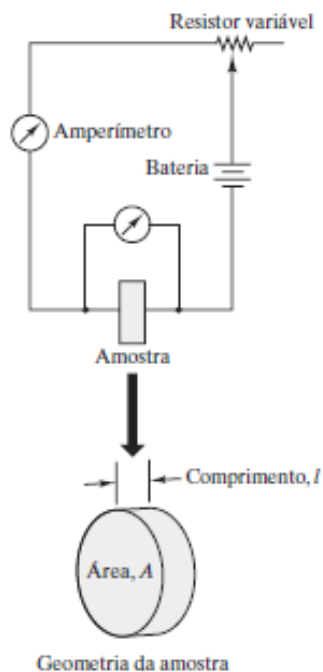
Figura 17 - Gráfico de barras das faixas de condutividade elétrica à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e semicondutores.



Fonte: Callister e Rethwisch (2016, p. 8).

Um método simples para a determinação da resistividade elétrica é mostrado na Figura 18. O método de “Duas Pontas”, também chamado de método de Dois Terminais, é o mais simples de todos. Para a medição é necessário um multímetro para monitorar a tensão V , outro para monitorar a corrente I e uma fonte para gerar o fluxo de corrente.

Figura 18 - Esquema de um circuito de duas pontas para medir a resistividade.



Fonte: Shackelford (2008, p. 347).

De acordo com Shackelford (2008), a magnitude do fluxo de corrente, I , através de um circuito com uma determinada resistência, R , e a diferença de potencial elétrico, V , é relacionada pela lei de Ohm.

$$V = IR \quad (13)$$

A resistividade elétrica ρ é independente da geometria da amostra, mas está relacionada com R pela expressão.

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (14)$$

Na qual l é a distância entre os dois pontos em que a voltagem é medida, e A é a área da seção transversal perpendicular à direção da corrente.

A partir da expressão para a Lei de Ohm e da Equação (15), obtém-se que

$$\rho = \frac{VA}{Il} \quad (15)$$

2.4.3 Análise Térmica

De acordo com Mothé e Azevedo (2002), define-se análise térmica como um grupo de técnicas onde propriedades físicas ou químicas de uma substância, ou de seus produtos de reação, são monitoradas em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. Assim, a análise térmica possui seu campo de atuação direcionado ao estudo de: processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações (FERREIRA, 2012).

As variações de massa, para a análise térmica, são mensuradas através da termogravimetria (TGA), enquanto as medidas de variações de energia estabelecem as bases técnicas da análise térmica diferencial (DTA - *differential thermal analysis*) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC - *differential scanning calorimetry*). A TGA demonstra quando a amostra está perdendo massa e quanto é esta massa. Já o DTA e o DSC informam se a reação é exotérmica (libera calor) ou endotérmica (absorve calor), sendo o DSC capaz de fornecer a quantidade de calor envolvido (PAULA, 2014)

2.4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

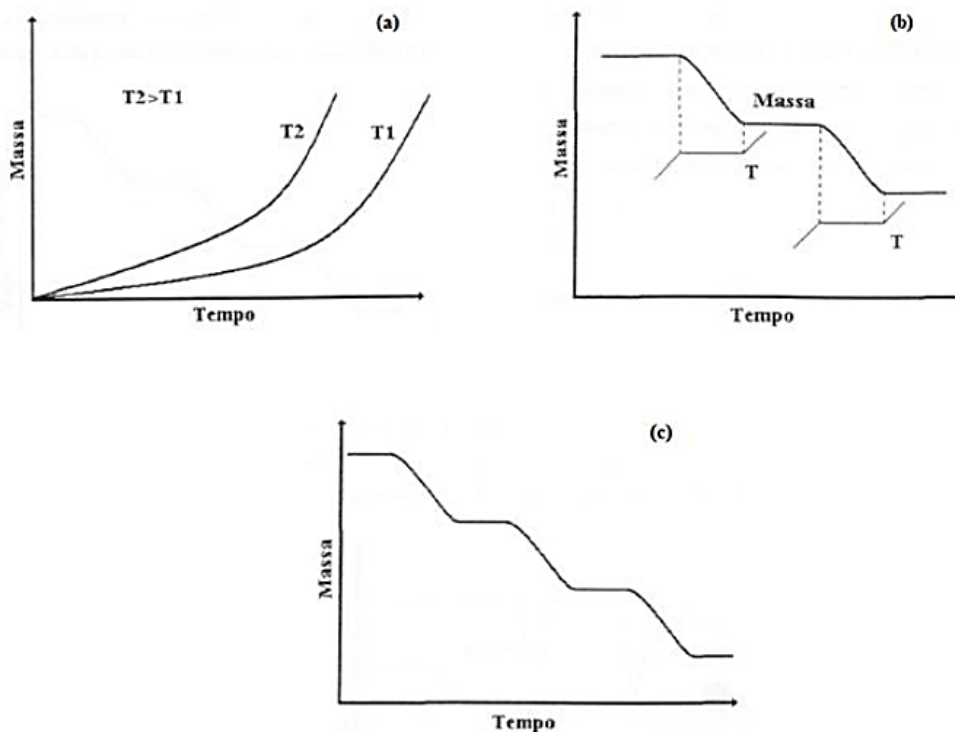
Mothe e Azevedo (2002), afirmam que a termogravimetria (TGA) ou análise termogravimétrica, fornece referências acerca da composição e estabilidade térmica.

É uma técnica de análise térmica basicamente quantitativa, utilizada para medir variações de massa sofridas pela amostra, resultado de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação), em função da temperatura ou do tempo.

Ionashiro (2004), cita em seu livro que esta é uma técnica muito demorada e trabalhosa, sendo utilizada pela primeira vez por P. Tutchot, em 1907, no levantamento das curvas de decomposição térmica de piritas.

Segundo os autores Mothe e Azevedo (2002), a termogravimetria pode ser dividida em: termogravimetria isotérmica (a massa da amostra é registrada em função do tempo com temperatura constante), semi-isotérmica (a amostra é aquecida à massa constante a cada série de acréscimo de temperatura) e dinâmica (a amostra é aquecida com variação de temperatura predeterminada), conforme mostra a Figura 19.

Figura 19 – (a) Termogravimetria isotérmica, (b) semi-isotérmica e (c) dinâmica (c)



Fonte: Mothé e Azevedo (2002).

De acordo com Ionashiro (2004) pág. 7,

O programador de temperatura pode ser ajustado para manter constante a temperatura da amostra (operação isotérmica) ou pode ser ajustado para fazer com que a sua temperatura varie linearmente com o tempo; a razão de aquecimento pode e deve ser ajustada de acordo com as peculiaridades próprias das transformações que a amostra deverá sofrer.

Sobre as variadas aplicações da termogravimetria, destacam-se a corrosão de materiais em várias atmosferas, curvas de adsorção e desadsorção, decomposição de materiais explosivos, degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas, decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos, estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis, etc. (FERREIRA, 2012).

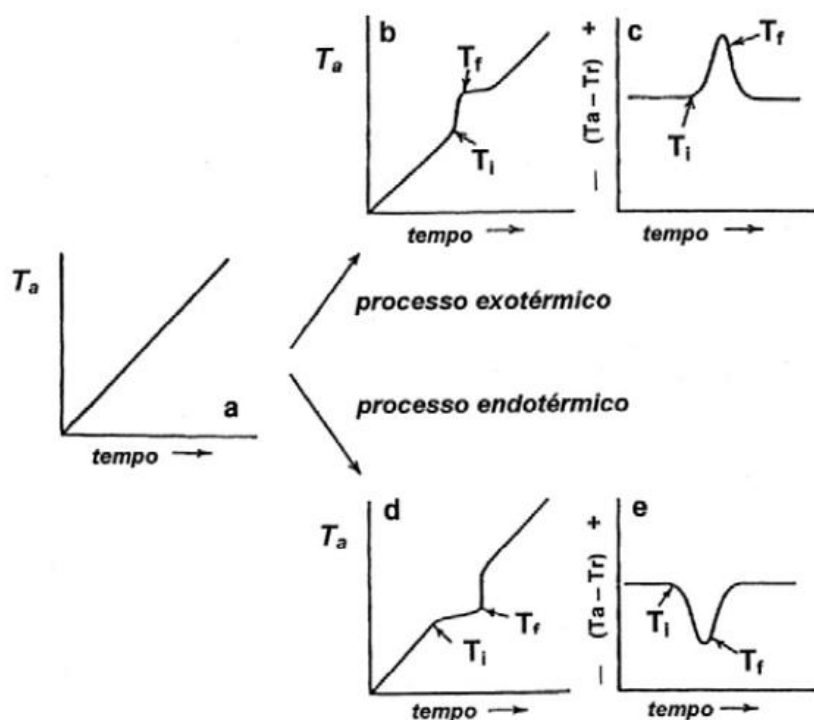
2.4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtém-se a quantidade de energia absorvida ou liberada pela amostra, quando equiparada a uma referência, em função da temperatura ou do tempo. Como consequência direta das medidas de energia, a temperatura precisa da amostra pode ser monitorada em qualquer ponto durante a experimentação (MOTHE; AZEVEDO, 2003).

De acordo com Bernal (et. al. 2002), as curvas de aquecimento de Le Chatelier acompanham a variação da temperatura de uma amostra em função do tempo, enquanto a mesma é aquecida.

Na Figura 20, observa-se o comportamento deste fenômeno. Caso não ocorra fenômeno físico ou químico com a amostra, observa-se uma reta para a variação de temperatura em relação ao tempo (ilustração a). Havendo liberação de calor, o processo é denominado exotérmico e ocorre um aumento na temperatura da amostra durante o processo, representada, geralmente, por uma inflexão no perfil temperatura - tempo, por um pico para cima (ilustração b; c.). Para um processo endotérmico, com absorção de calor, observa-se diminuição na temperatura da amostra, sendo a inflexão na curva representada, geralmente, por um pico para baixo (ilustração d; e.)

Figura 20 - Curva de aquecimento: (a) ausência de evento térmico; b) processo



Fonte: Bernal et al. (2002).

Abaixo, apresenta-se a equação para o cálculo da diferença de temperatura (T), que é dada pela temperatura da amostra (T_a) menos a temperatura da referência (T_r):

$$\Delta T = T_a - T_r \quad (16)$$

Onde:

ΔT = Diferença de Temperatura

T_a = Temperatura de Amostra

T_r = Temperatura de Referencia

A técnica de DSC traz informações qualitativas (onde a área dos picos é relacionada com a energia envolvida no processo) e quantitativas sobre

caracterização de polímeros e medidas específicas como temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura de fusão (T_m); temperatura de tempo de cristalização; calor específico; pureza; oxidação; estabilidade térmica; velocidade de cura. Sobre as determinações quantitativas trazidas pela técnica de DSC, são utilizados padrões (variação de entalpia conhecida – fusão) para calibração do equipamento, onde a área do pico deste processo é comparada com a área do processo apresentado pela amostra (FERREIRA, 2012).

Segundo Ionashiro (2004), através dessas técnicas, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos. Essas técnicas permitem também, estudar transições que envolvem variações de entropia (transições de segunda ordem), das quais, as mais comuns são transições vítreas que certos polímeros podem sofrer.

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritos os métodos experimentais utilizados para o desenvolvimento do trabalho. A metodologia aplicada consiste na sintetização dos materiais CaMnO_3 e $\text{Ca}_{(x-1)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, e nas técnicas de caracterização e análise das amostras.

3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1. Preparação da CaMnO_3

Para a síntese do material, foi utilizado o método de reação de estado sólido. Inicialmente, para a obtenção do sistema CaMnO_3 , foi feito o cálculo estequiométrico a fim de obter as quantidades de reagentes envolvidos na reação química. Os precursores utilizados foram Óxido de Cálcio (CaO) e Óxido de Manganês (Mn_2O_3) com pureza do fabricante Sigma-Aldrich.

Os cálculos foram feitos para obtenção de 5g de CaMnO_3 , e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Massas dos precursores para amostra de CaMnO_3 .

| Precursor | Massa (g) |
|-------------------------|-----------|
| CaO | 1,9605 |
| Mn_2O_3 | 2,7898 |

Fonte: Autoria própria

Com a determinação das massas dos compostos, os mesmos foram devidamente pesados numa balança de precisão com tolerância de $\pm 0,0001$. Os pós foram colocados em um recipiente com 50% de seu volume preenchido com água destilada e esferas de zircônio de 10 mm de diâmetro. Em seguida, o recipiente foi

vedado e levado para o Moinho de Jarros SL 34, onde permaneceu por 12 horas com uma velocidade de 100 rpm.

Após a moagem para homogeneização da amostra, a mistura foi separada das esferas de zircônio por uma peneira e colocada em um forno micro-ondas por 10 minutos intervalados a fim de evaporar toda a água destilada. Logo após a secagem, as amostras foram calcinadas em um forno mufla EDG F3000 em diferentes temperaturas e tempo conforme apresentados na Tabela 2, para verificação das fases do material.

Tabela 2 - Parâmetros de Calcinação da CaMnO_3 .

| Amostra | Temperatura (°C) | Tempo (h) |
|------------------------|-----------------------------|----------------------|
| CMO₁ | 1000 | 10 |
| CMO₂ | 1000 | 20 |
| CMO₃ | 900 | 10 |
| CMO₄ | 800 | 10 |

Fonte: Autoria própria.

Todas as amostras foram aquecidas, conforme a taxa descrita na Tabela 3, até a sua temperatura de calcinação, e mantida nessa temperatura no tempo correspondente.

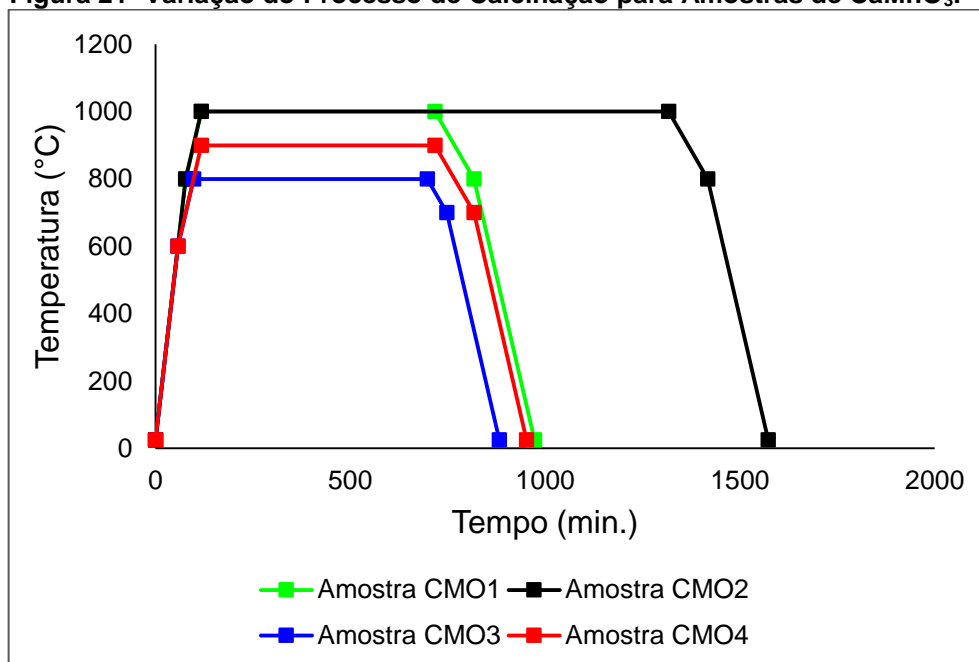
Tabela 3 - Taxas de Aquecimento e Resfriamento da Calcinação.

| Amostra | Aquecimento_i | Aquecimento_f | Resfriamento_i | Resfriamento_f |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| CMO₁ | 10°C/min até 800°C | 5°C/min até 1000°C | 2°C/min até 800°C | 5°C/min até 25°C |
| CMO₂ | 10°C/min até 800°C | 5°C/min até 1000°C | 2°C/min até 800°C | 5°C/min até 25°C |
| CMO₃ | 10°C/min até 600°C | 5°C/min até 900°C | 2°C/min até 700°C | 5°C/min até 25°C |
| CMO₄ | 10°C/min até 600°C | 5°C/min até 800°C | 2°C/min até 700°C | 5°C/min até 25°C |

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 21, está representada a variação do tratamento térmico para cada amostra.

Figura 21 -Variação do Processo de Calcinação para Amostras de CaMnO_3 .



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros foram variados para otimizar as condições de tratamento térmico das amostras. A partir da definição dos melhores parâmetros de calcinação para o sistema, iniciou-se a preparação das amostras de $\text{Ca}_{(x-1)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$.

3.1.2. Preparação da $\text{Ca}_{(x-1)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$

As amostras foram preparadas com a substituição do Bismuto, conforme a concentração indicada na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentração do Bi.

| Amostras | Bi (%) |
|--------------------|--------|
| CB ₂ MO | 2 |
| CB ₃ MO | 3 |
| CB ₅ MO | 5 |

Fonte: Autoria própria.

Para o cálculo estequiométrico foram utilizados os precursores CaO, Mn₂O₃ e Óxido de Bismuto (Bi₂O₃).

Os cálculos foram feitos para produção de 5g de cada amostra, e os valores obtidos através do balanço estequiométrico estão indicados na Tabela 5.

Tabela 5 - Massas dos precursores para a substituição do Bi.

| Amostras | CaO (g) | Mn₂O₃ (g) | Bi₂O₃ (g) |
|--------------------|--------------------|--|--|
| CB ₂ MO | 1,877 | 2,6961 | 0,1591 |
| CB ₃ MO | 1,8366 | 2,6653 | 0,236 |
| CB ₅ MO | 1,7587 | 2,6059 | 0,3846 |

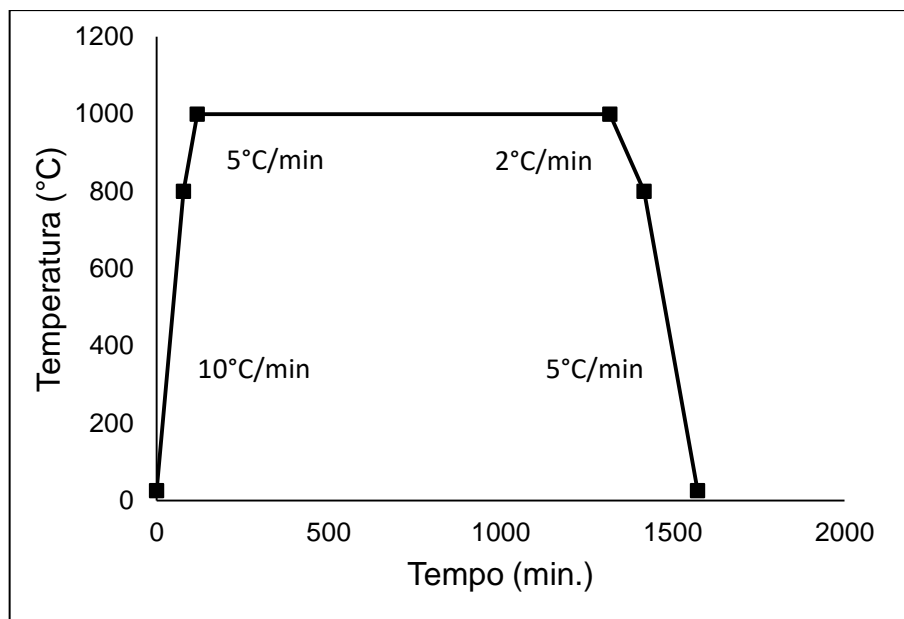
Fonte: Autoria própria.

O material Ca_(x-1)Bi_xMnO₃ foi sintetizado pelo mesmo processo da amostra de CaMnO₃.

Após a pesagem das amostras na balança de precisão, as amostras foram submetidas ao processo de moagem por 12h no Moinho de Jarros SL 34 , em seguida, a amostra foi levada ao forno micro-ondas por aproximadamente 10 minutos para homogeneização da amostra e evaporação da água. As amostras do sistema Ca_(x-1)Bi_xMnO₃ foram calcinadas a 1000 °C por 20 h no forno mufla EDG F3000, que foi o melhor resultado obtido através das variações dos parâmetros da calcinação no presente trabalho.

Na Figura 22 estão representados os parâmetros utilizados no processo de calcinação, onde inicialmente as amostras foram aquecidas com uma taxa de 10 °C/min até 800 °C, em seguida a uma taxa de 5 °C/min até 1000 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 20 horas. Em seguida a amostra foi resfriada até 800 °C com uma taxa de 2 °C/min e uma taxa de 5 °C/min até 25 °C.

Figura 22 - Variação do Processo de Calcinação para Amostras de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$.



Fonte: Autoria própria.

Após o processo de calcinação, as amostras puras e com Bi foram compactadas em uma prensa uniaxial em discos com diâmetro de 6,0 mm e espessura de 1,6 mm. Posteriormente, foram sinterizadas no forno mufla EDG F3000 a temperatura de 1150°C por 10 h, seguindo a mesma taxa de aquecimento e resfriamento da Tabela 3.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Análise Estrutural

3.2.1.1 Difração de raios-X (DRX)

O uso da técnica de difração de raios-X é fundamental na caracterização de sólidos cristalinos. Esta técnica baseia-se na incidência de um feixe de raios-x, sobre uma amostra, segundo um ângulo θ .

Para verificar a pureza das amostras e a estrutura cristalina foram realizadas as difrações de raios-X nas amostras em pó do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ utilizando um difratômetro de raios-X modelo D2 Phaser do fabricante Bruker com radiação $\text{CuK}\alpha$. A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foram realizadas analisando-se a faixa 2θ , variando o intervalo de 20° a 80° com incremento de $0,03^\circ/\text{s}$ e slit 0,2mm.

3.2.2 Análise Elétrica

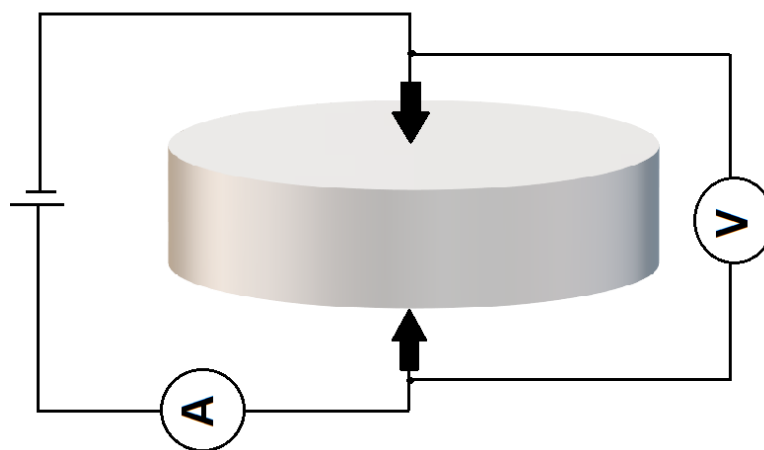
3.2.2.1 Resistividade Elétrica

O método utilizado para a determinação da resistividade elétrica foi o de “Duas Pontas”. A resistividade elétrica foi medida para todas as amostras do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$ para identificação do comportamento elétrico com a adição do Bi.

Para o ensaio, a amostra foi compactada através de uma prensa uniaxial em discos com diâmetro de 6,0 mm e espessura de 1,6 mm foram utilizados dois eletrodos de prata nas superfícies da amostra, um multímetro digital DT-830b e um gerador de tensão na temperatura ambiente de 25°C . Foi aplicada uma Diferença

de Potencial (DDP) de 1V pico a pico em corpos de prova com diâmetro de 6,0 mm e espessura de 1,6 mm para determinação da resistividade elétrica, conforme representação da Figura 23.

Figura 23 - Esquema da medição resistividade elétrica da amostra de CaMnO_3 em temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

3.2.3. Análises Térmicas

3.2.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas respectivamente, para analisar as variações de massa e a quantidade de energia absorvida ou liberada pelas amostras, respectivamente.

Os ensaios foram realizados nas amostras em pó no Equipamento de Análise Térmica Simultânea STA 6000 com linha de transferência de gases da marca PerkinElmer em atmosfera inerte. A taxa de aquecimento foi de 10K/min, iniciando em 323K até a temperatura de 1173K.

3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE

3.3.1 Parâmetros Estruturais

As densidades teóricas das amostras foram calculadas para cada uma das composições e determinadas a partir dos parâmetros de rede obtidos através das difratometrias de raios-X para os materiais CaMnO_3 e $\text{Ca}_{(x-1)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$.

Neste trabalho foram utilizadas as relações para a estrutura ortorrômbica para o cálculo dos parâmetros de rede das amostras sintetizadas. Além do cálculo dos parâmetros de rede, também foram calculados os volumes das células unitárias e a densidade teórica de cada uma das amostras, conforme descrito da seção 2.4.1 da Revisão Bibliográfica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

4.1.1 CaMnO_3

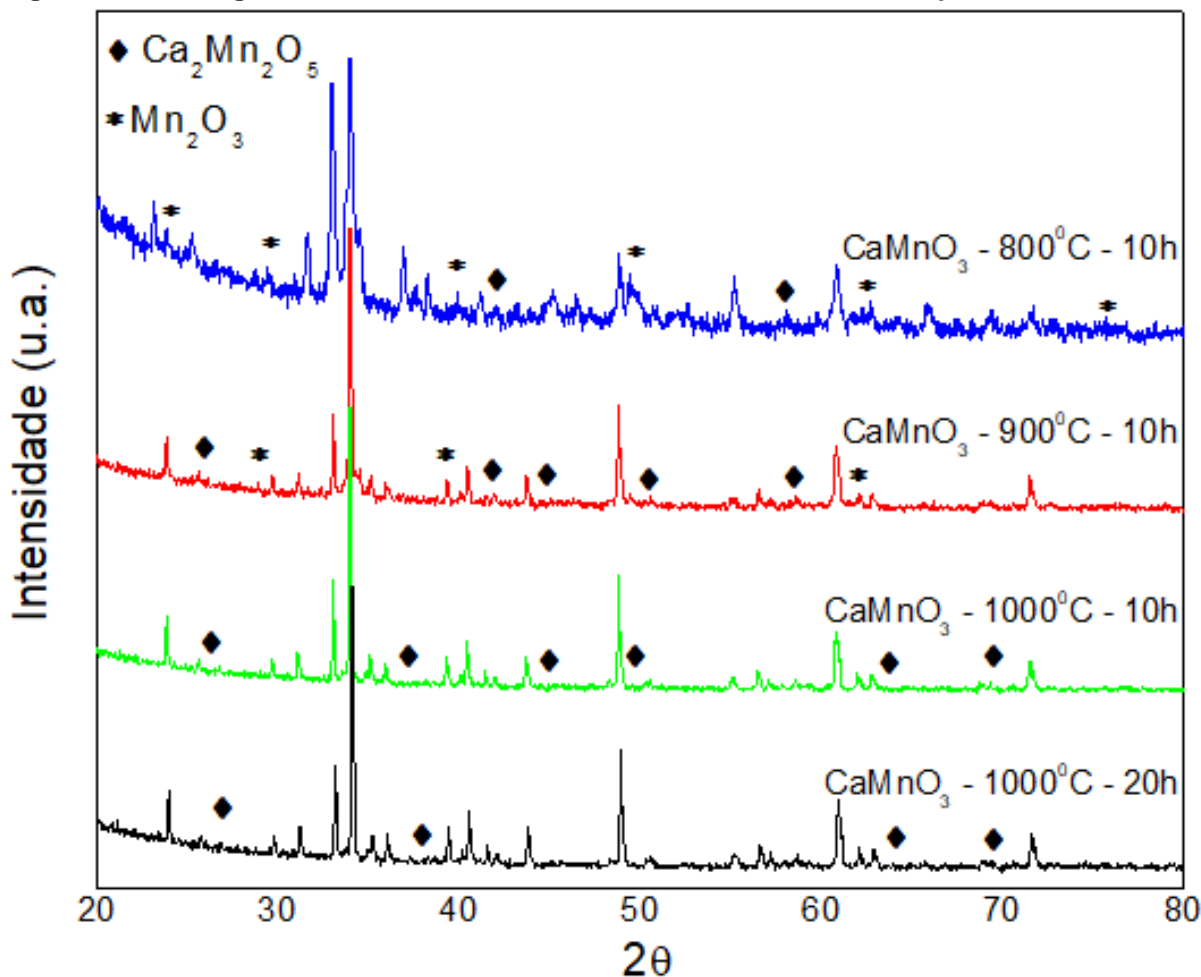
A Figura 24 mostra os padrões de difração de raios-X para o sistema CaMnO_3 , onde foram variadas a temperatura de calcinação de 800°C a 1000°C para verificar a formação de fase e estrutura cristalina. A identificação das fases dos materiais obtidos foi realizada por meio de estudos dos espectros de difração de raios-X, onde os picos dos difratogramas obtidos foram indexados com as fichas do banco de dados internacional JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*). No difratograma do material CaMnO_3 calcinado a 800°C, foi constatado a formação da estrutura perovskita CaMnO_3 com simetria ortorrômbica e grupo espacial Pnma da ficha JCPDS n°50-1746. Entretanto, foram identificadas a formação da fase Mn_2O_3 com simetria cúbica do grupo espacial Ia-3 da ficha JCPDS n°71-0636 e da fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ com simetria ortorrômbica do grupo espacial Pbam da ficha JCPDS n°76-1048.

No difratograma para a amostra calcinada a 900°C, identificou-se a formação do sistema CaMnO_3 com simetria ortorrômbica do grupo espacial Pnma da ficha JCPDS n°50-1746. Semelhante ao caso anterior, foram identificadas a formação da fase Mn_2O_3 com simetria cúbica do grupo espacial Ia-3 da ficha JCPDS n°71-0636 e da fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ com simetria ortorrômbica do grupo espacial Pbam da ficha JCPDS n°76-1048.

Para o material calcinado a 1000°C por 10 h foi identificado a formação do sistema CaMnO_3 com simetria ortorrômbica do grupo espacial Pnma da ficha JCPDS n°50-1746, praticamente todos os picos da amostra coincidiram com os picos da ficha. Todavia, ainda foi verificada a formação de uma fase secundária fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ com simetria ortorrômbica do grupo espacial Pbam da ficha JCPDS n°76-1048..

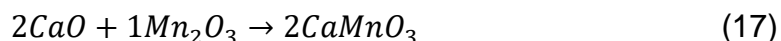
Por fim, no difratograma para o material CaMnO_3 com temperatura de calcinação de 1000°C por 20 h. Foi identificada a formação do sistema CaMnO_3 com simetria ortorrômbica do grupo espacial Pnma da ficha JCPDS nº50-1746 e fase secundária $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ com simetria ortorrômbica do grupo espacial Pbam da ficha JCPDS nº76-1048. Semelhante a amostra calcinada por 10 h, praticamente todos os picos coincidiram com o da ficha JCPDS nº50-1746, entretanto, verificou-se a formação da fase secundária, entretanto um pouco menos evidente que na amostra calcinada a 10 h.

Figura 24 - Difratograma do material CaMnO_3 calcinado em diferentes temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

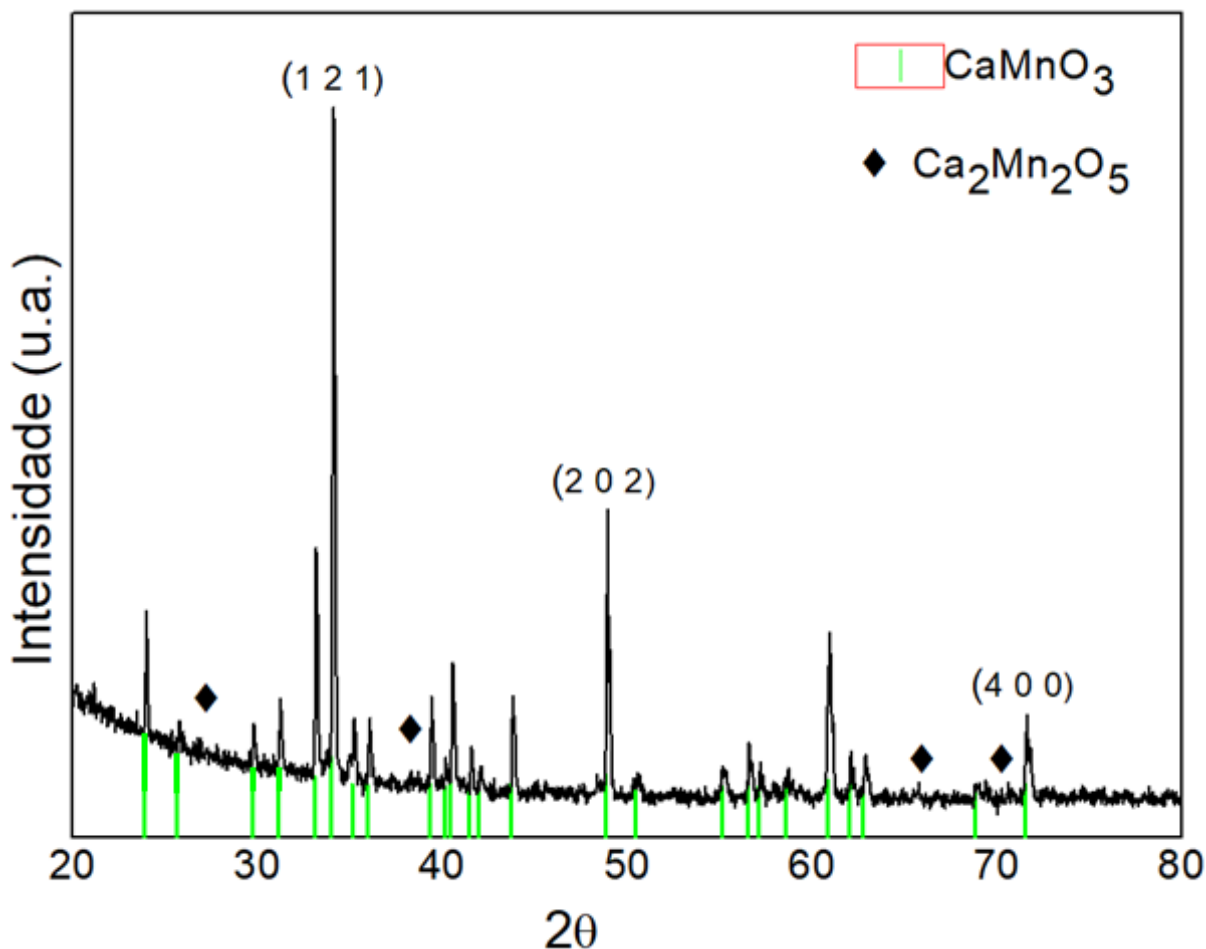
Os difratogramas obtidos encontram-se em concordância com os resultados obtidos na literatura, segundo os autores Kabir et al (2015), Mouyane et al (2017) e Paengson et al (2017). Foi identificada como fase majoritária nas amostras acima a formação do sistema CaMnO_3 com simetria ortorrômbica do grupo espacial Pnma . Verificou-se na literatura o aparecimento desta mesma fase secundária $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ quando utilizado o processo de síntese por reação de estado sólido, segundo Kabir et al (2015), o aparecimento dessa fase se deve a falta do controle estequiométrico inerente da técnica de moagem em altas energias e devido ao processo de síntese por reação de estado sólido ser mais propenso a formação de uma fase secundária, além disso, os precursores utilizados no processo de síntese apresentaram uma deficiência de oxigênio no balanceamento estequiométrico, conforme a reação descrita na Equação 17.



Percebe-se pela equação que não foi possível realizar o balanço da reação por completo, pois há um déficit de 1 oxigênio por conta dos óxidos utilizados como reagentes, o que contribuiu para a formação de fases secundárias. Mesmo que, o processo de calcinação tenha ocorrido em atmosfera ambiente, o oxigênio retirado do ar no processo de síntese do CaMnO_3 não foi o suficiente para compensar esta falta.

Para efeito de comparação, a Figura 25 ilustra o difratograma da amostra de CaMnO_3 sintetizada a 1000 °C por 20 h verificado através do banco de dados internacional da ficha JCPDS. Foram identificados os planos (1 2 1), (2 0 2) e (4 0 0) que foram utilizados posteriormente nos cálculos dos parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade teórica do material.

Figura 25 - Difratoograma do CaMnO_3 ortorrômico sintetizado a 1000 °C por 20 h.



Fonte: Autoria própria.

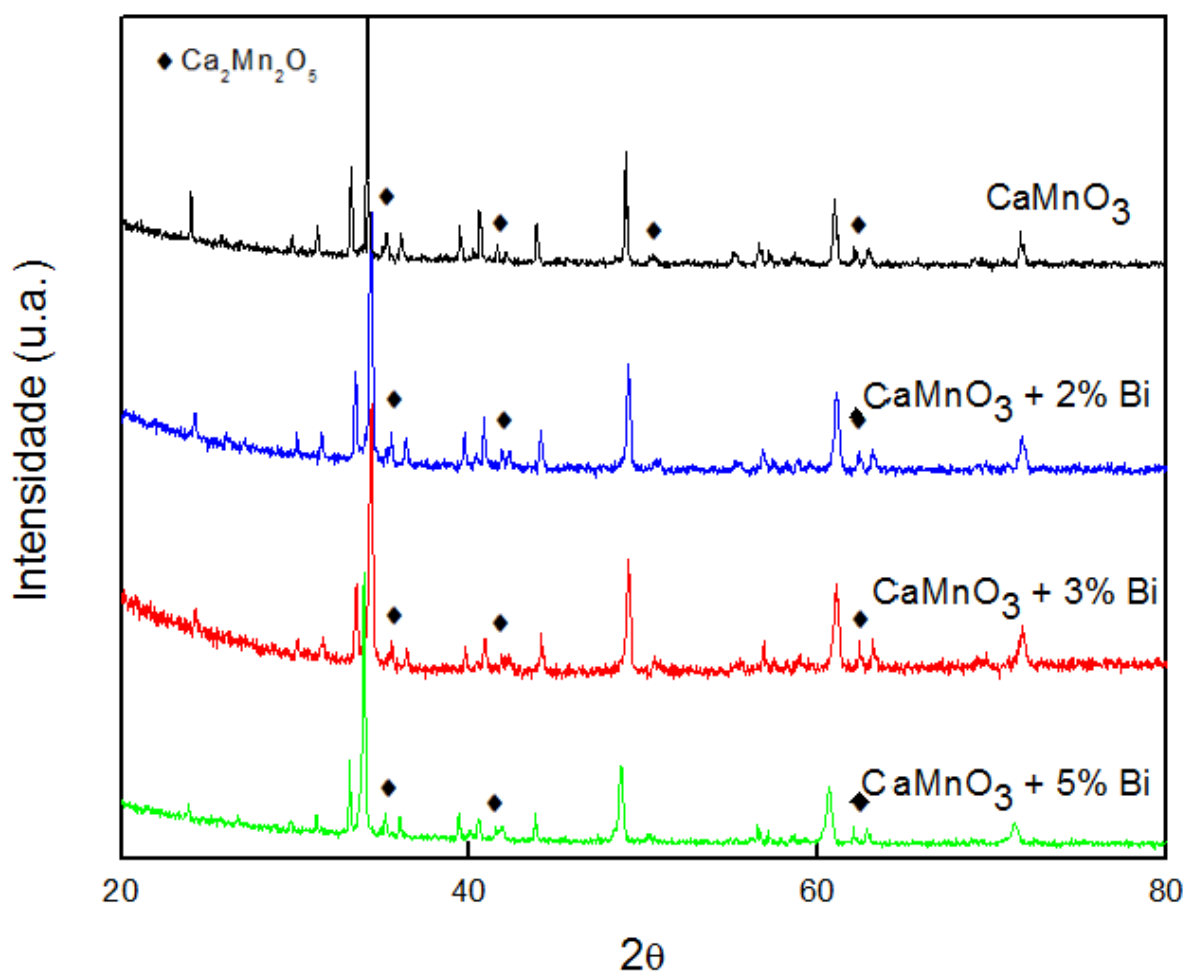
A fase majoritária do sistema CaMnO_3 com simetria ortorrômica do grupo espacial Pnma foi identificada e destacada na figura acima, apresentando boa concordância. Dentre as amostras sintetizadas, foi a que obteve um melhor resultado com base na formação de fase e estrutura cristalina. Verificou-se que, com o aumento da temperatura e tempo de calcinação, a intensidade dos picos relativos e a presença da fase secundária foram diminuídas.

4.1.2 $\text{Ca}_{(x-1)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$

Com base na análise dos difratogramas das amostras de CaMnO_3 calcinadas, as amostras substituídas com Bi foram calcinadas a 1000°C por 20 h. A Figura 26

ilustra os difratogramas para o sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$. Conforme análise por difratometria de raios-X, foi possível identificar a formação da fase de CaMnO_3 identificada como nas amostras acima a formação do sistema CaMnO_3 com simetria ortorrômbica do grupo espacial Pnma da ficha JCPDS n°50-1746 como fase majoritária para todas as composições estudadas, conforme representado abaixo.

Figura 26 - Difratogramas para o sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$, a 1000°C por 20 h.



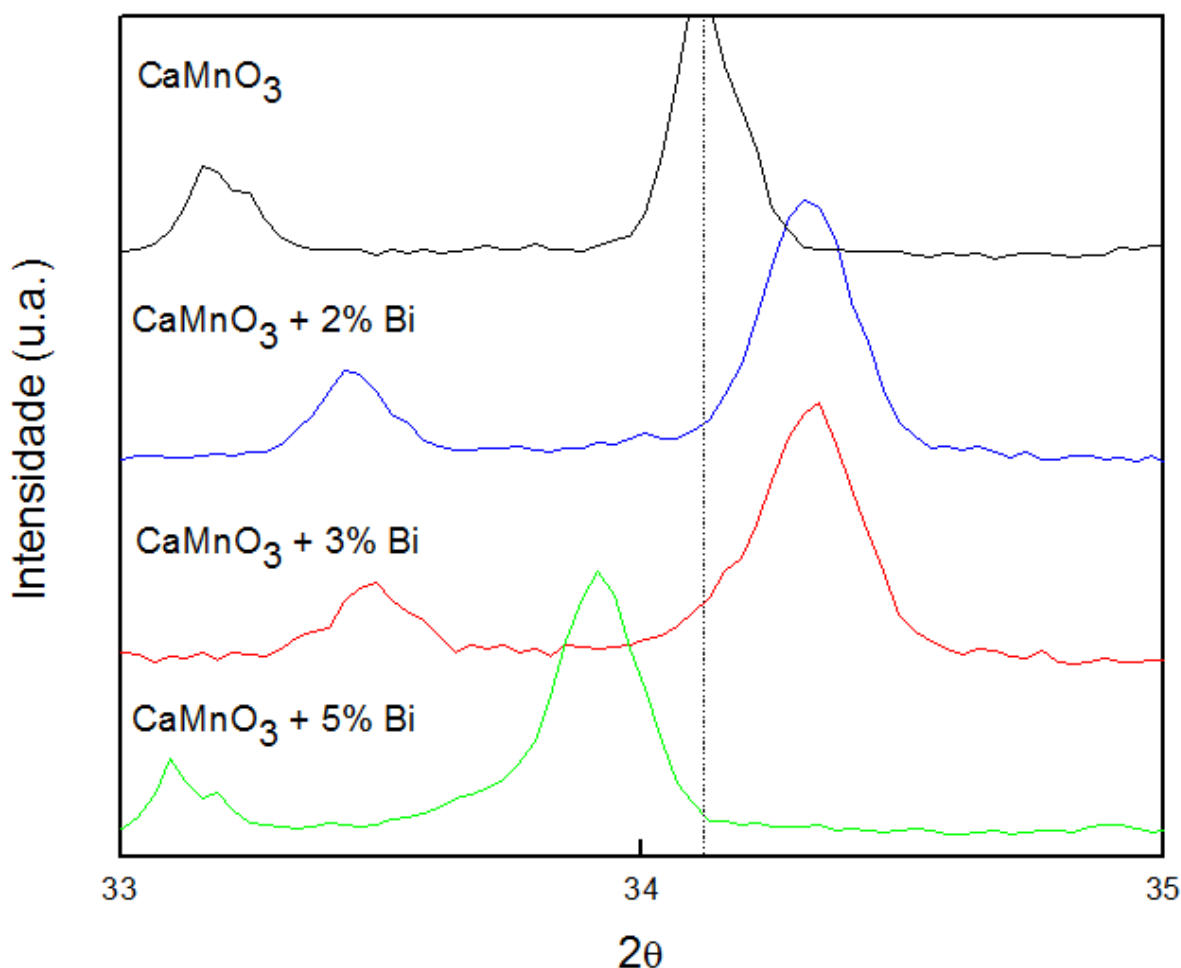
Fonte: Autoria própria.

Os difratogramas obtidos encontram-se em concordância com os resultados encontrados na literatura, apesar da formação da fase secundária como na amostra pura, provavelmente devido ao processo de síntese escolhido e aos precursores utilizados como reagentes conforme descrito na seção 4.1.1.

Em todas as amostras preparadas com Bi também foram identificadas a formação da fase secundária $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ com simetria ortorrômbica do grupo espacial Pbam da ficha JCPDS nº76-1048.

O que diferencia os difratogramas apresentados anteriormente é a posição de cada pico, ou seja, entre um difratograma e outro há uma pequena mudança nos parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade de cada amostra, modificando assim o tamanho de cada célula unitária. Pode-se visualizar o deslocamento de alguns picos das amostras na Figura 27.

Figura 27 - Difratograma com aproximação com destaque para a fase (1 2 1) das amostras sintetizadas.



Fonte: Autoria própria.

Este deslocamento está associado à modificação causada na vibração das moléculas pela substituição do bismuto, devido a mudança nos parâmetros de rede,

entretanto, isso evidencia que a concentração não interfere na formação da fase CaMnO_3 . Todas as amostras apresentaram os picos mais intensos característicos do sistema CMO e apresentaram estrutura ortorrômbica em temperatura ambiente.

4.2 PARÂMETROS ESTRUTURAIS

Os volumes das células unitárias e as densidades teóricas das amostras foram determinadas a partir dos parâmetros de rede obtidos através da difratometria de raios-X para cada uma das composições.

Para os cálculos foram utilizados os planos (4 0 0), (2 0 2) e (1 2 1), e assim os parâmetros de rede do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$ com simetria ortorrômbica foram calculados e descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de Rede dos pós calcinados de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$.

| Amostras | Parâmetros de Rede | | |
|--------------|--------------------|--------|--------|
| | (Å) | | |
| | a | b | c |
| CMO2 | 5,2700 | 7,4190 | 5,2587 |
| CB2MO | 5,2740 | 7,4262 | 5,2607 |
| CB3MO | 5,2890 | 7,4513 | 5,2656 |
| CB5MO | 5,2930 | 7,4668 | 5,2853 |

Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros de rede estão em boa concordância com outros autores como Kabir et al (2015) e Mouyane et al (2017), onde foi identificado que os parâmetros ficaram próximos do esperado para o CaMnO_3 com estrutura do tipo ortorrômbica. Os parâmetros de rede a, b e c foram identificados através da ficha JCPDS n° 50-1746 do banco de dados, com valores aproximados de 5,28 Å, 7,45 Å e 5,26 Å, respectivamente.

Através dos parâmetros de rede foi possível realizar os cálculos dos volumes das células unitárias das amostras e os valores encontrados estão apresentados na Tabela 7.

Comparando com a ficha JCPDS n° 50-1746 do banco de dados internacional JCPDS, onde para o CaMnO_3 o valor do volume da célula unitária é de aproximadamente 207 Å³, é possível visualizar que os valores calculados estão bem próximos do esperado.

Tabela 7 - Volume da Célula Unitária dos pós calcinados de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$.

| Amostras | Volume da Célula Unitária (\AA^3) |
|-----------------|--|
| CMO2 | 205,61 |
| CB2MO | 206,04 |
| CB3MO | 207,52 |
| CB5MO | 208,88 |

Fonte: Autoria própria.

Os resultados mostram que os parâmetros de rede a, b, c e o volume da célula unitária V aumentaram com o aumento da concentração de Bi. A influência nos parâmetros de rede deve-se a substituição do Ca^{2+} bivalente com Bi^{3+} trivalente na estrutura $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$. Segundo Paengson et al (2017) e Kabir et al (2015), apesar dos raios iônicos do Ca e Bi serem similares, o aumento observado dos parâmetros de rede é atribuível com a formação de Mn^{3+} (0,645 \AA) cujo raio iônico é maior que Mn^{4+} (0,53 \AA)

Além disso, foram calculadas as densidades das amostras que estão apresentadas na Tabela 8 através do volume V e da massa molecular descrita na seção 2.4.1.

Tabela 8 - Densidade dos pós calcinados de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$.

| Amostras | Densidade (g/cm^3) |
|-----------------|---|
| CMO2 | 4,8180 |
| CB2MO | 4,9785 |
| CB3MO | 5,112 |
| CB5MO | 5,2817 |

Fonte: Autoria própria.

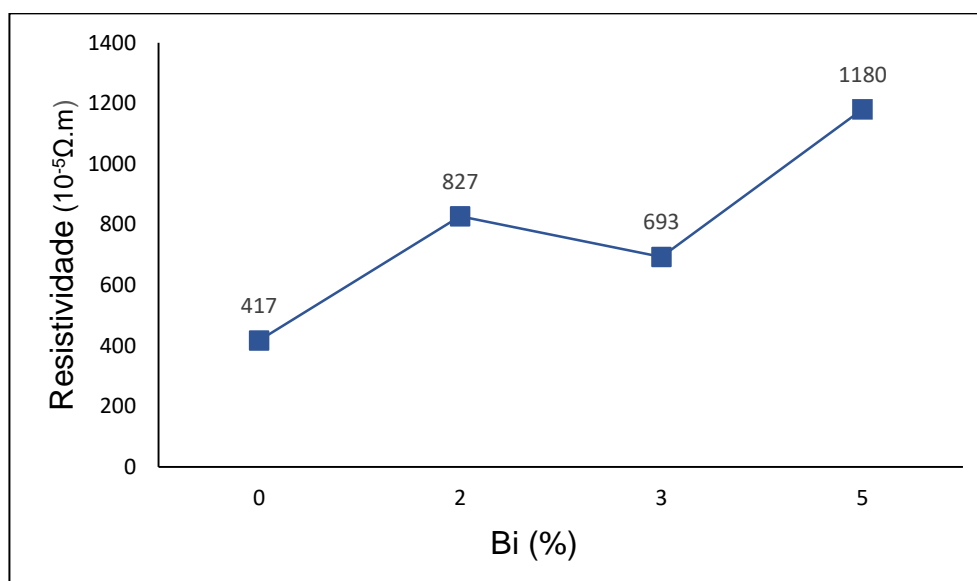
Ocorreu um aumento dos valores de densidade teórica das amostras de acordo com a concentração de Bi, conforme mostrado na tabela acima. Esse aumento da densidade ocorreu devido a contribuição mássica do Bi (208, 98 u) que é superior a do Ca (40,078 u), conforme descrito por Kabir et al (2015).

4.3 RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Na Figura 28 estão representados os valores obtidos nas medidas de resistividade elétrica das amostras. Os valores para $x=0$ corroboram com os valores determinados por Zhou (2003) e Sharma (2016) para o CaMnO_3 .

De acordo com os autores Paengson et al (2017), Kabir et al (2015) e Park (2009), esperava-se uma diminuição da resistividade elétrica com o aumento da concentração de Bi devido ao efeito da adição do Bi^{3+} no local do Ca^{2+} , que proporciona uma redução parcial do Mn^{4+} para Mn^{3+} ocasionando um aumento dos portadores de carga no CaMnO_3 , aumentando a condutividade elétrica através desses portadores. Kabir et al (2015), atingiram resultados satisfatórios com a adição Bi, reduzindo a resistividade elétrica da amostra pura de $120 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ para $6 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ com 3% de Bi. Entretanto, no presente trabalho não foi possível alcançar este resultado, devido a sinterização não ter atingido uma densificação satisfatória. O comportamento da resistividade elétrica das amostras de acordo com a concentração de Bi, medida em temperatura ambiente está apresentado na figura abaixo.

Figura 28 - Resistividade elétrica do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$.



Fonte: Autoria própria.

Como os parâmetros estruturais estão coerentes com a literatura, o comportamento da resistividade elétrica não foi o esperado provavelmente devido a imprecisão no processo de sinterização, acredita-se que, ocorreu uma má densificação das amostras, o que impediu uma análise precisa dos valores de resistividade elétrica.

4.4 ANÁLISE TÉRMICA

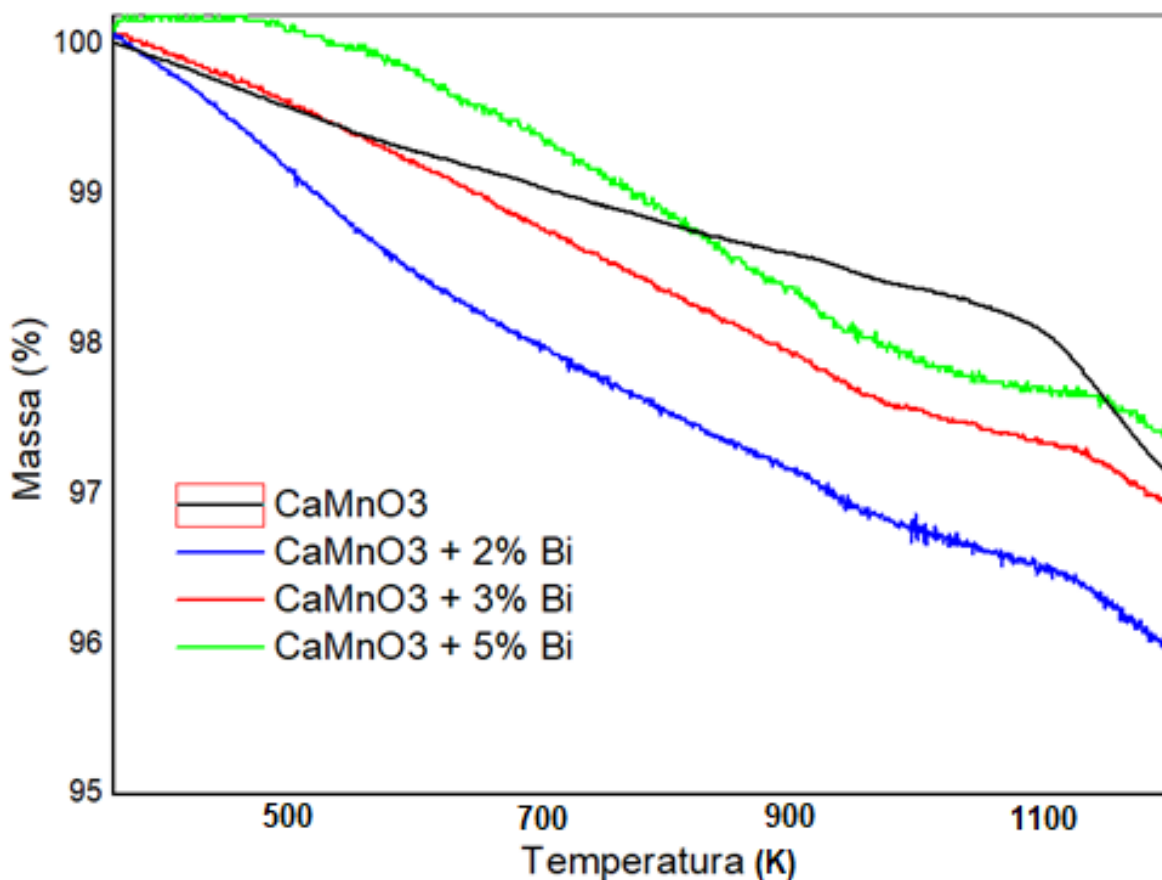
4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foi realizada a análise termogravimétrica para determinação das variações de massa das amostras com início em 323K até a temperatura até 1173K, conforme descrito anteriormente.

Berbeth et al (2019) descreveram o comportamento da curva TGA com o aumento da temperatura para a amostra de CaMnO_3 não calcinada, o método de síntese utilizado por eles foi o Sol-gel Hidrotérmico. Os autores observaram que ocorreu uma variação da massa das amostras em três diferentes regiões de temperatura. Para o material CaMnO_3 , a primeira região onde ocorreu a primeira perda de massa é onde acontece a volatilização da água, em torno de 250°C . A segunda região que ocorreu uma perda de massa é devido à decomposição do sulfato na faixa de 300°C a 350°C , e por fim a terceira região indicando a etapa da calcinação, que ocorreu aproximadamente em 500°C . Acima da temperatura da última região não houve perda considerável de massa observado devido à decomposição completa de compostos orgânicos e a formação de pós estáveis CaMnO_3 com estrutura perovskita. Segundo Mouyane (2014), a significativa perda de massa se deve à remoção do oxigênio da rede da amostra, indicando que a amostra é deficiente em oxigênio.

Neste trabalho, as amostras submetidas à análise já passaram pelo processo de calcinação. O resultado da curva TGA do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$ está representado na Figura 29 abaixo.

Figura 29 - Termogravimetria das amostras calcinada do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$.



Fonte: Autoria própria.

Como as amostras analisadas do presente trabalho já estavam calcinadas, não foi identificada a terceira região, que é caracterizada por um pico endotérmico. Segundo os autores Berbeth et al (2019) e Mouyane (2014), isso indica a boa formação dos pós calcinados e que o material apresenta uma fase perovskita estável.

Conforme apresentado na Figura 29, houve uma perda considerável de massa na faixa de 1100K a 1200K para a amostra de CaMnO_3 , que é quando ocorre uma transição de fase de ortorrômbico para tetragonal, conforme reportado na literatura por Berbeth et al (2019). Nas amostras com Bi, não foi possível visualizar a transição de fase, provavelmente, essa mudança de fase ocorra em temperaturas mais elevadas devido a presença do Bi.

Na amostra pura, ocorreu uma perda de 2,5% de massa, que é compatível com o encontrado na literatura. Berbeth et al (2019) teve uma variação de 2,3% enquanto Mouyane et al (2014) obteve 3,5%. Observou-se nas curvas acima que, com

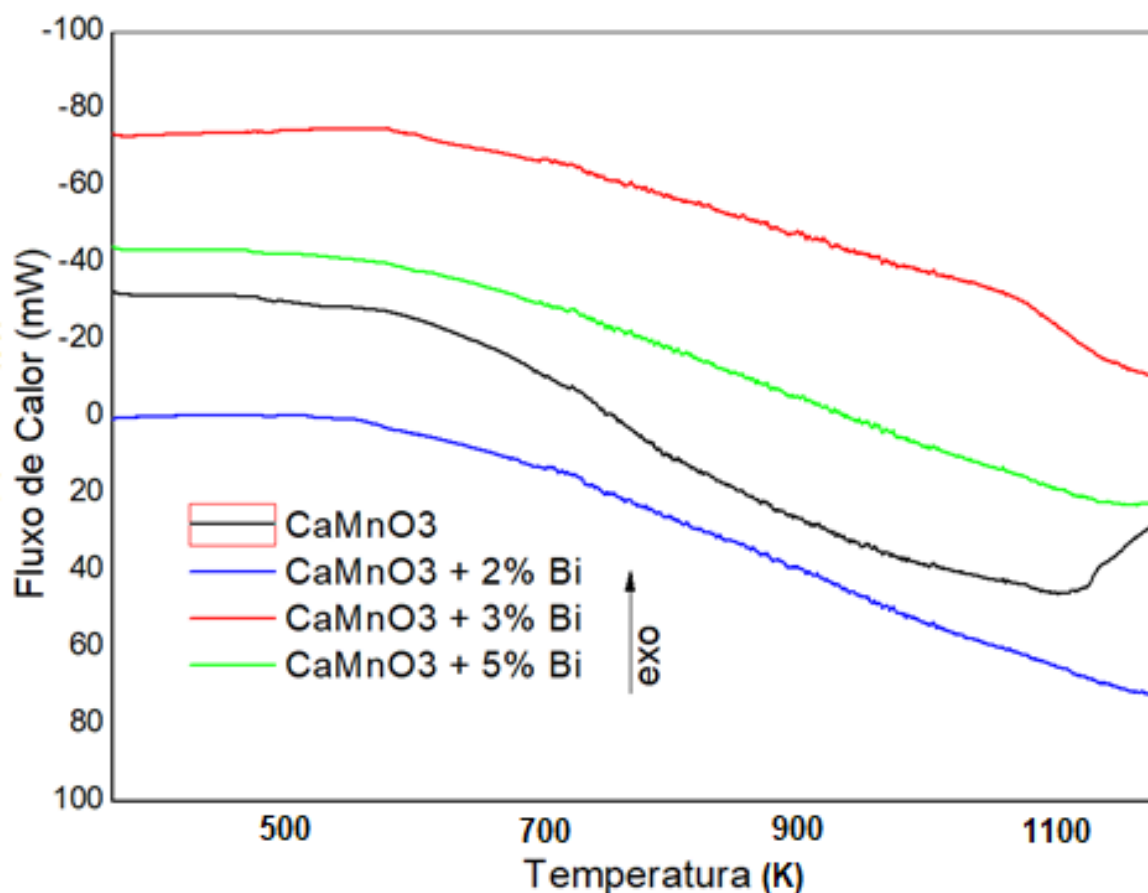
a adição do Bi houve uma maior perda de massa em relação à amostra pura sendo possível visualização em torno de 1000K, isso porque, segundo Mouyane et al (2014), Ca^{2+} divalente com Bi^{3+} trivalente na estrutura $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ irá gerar um elétron por dopante de cátion, fazendo com que, tenha uma maior perda de oxigênio. De acordo com Thiel et al (2015), o início da redução do oxigênio depende, predominantemente, do nível da carga. Ainda, segundo o mesmo autor, compostos moderadamente substituídos começam a perder oxigênio em níveis mais baixos e altamente substituídos em temperaturas mais altas, conforme pode ser observado no comportamento das curvas acima. A partir disso, foi possível observar, se tratando das amostras substituídas, que a redução de massa diminui com o aumento do nível de substituição de Bi, pois a amostra $\text{CaMnO}_3 + 2\% \text{ Bi}$ teve uma maior redução em comparação com a amostra $3\% \text{ Bi}$ e $5\% \text{ Bi}$, consecutivamente.

Além disso, foi notado que, a transição de fase para as amostras com Bi ocorreu em temperaturas superiores às analisadas pelo ensaio e em comparação a amostra pura, caracterizando uma maior estabilidade de fase nos materiais com bismuto.

4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada para verificar o comportamento do fluxo de calor em cada amostra em função da temperatura. A Figura 30 descreve as curvas do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$.

Figura 30 – Calorimetria exploratória diferencial do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,05$.



Fonte: Autoria própria.

A medida de DSC para a amostra CaMnO_3 revela uma transição de fase estrutural em torno 1100K onde ocorre um pico endotérmico que, segundo Thiel et al (2015) e Hao et al (2020), é quando ocorre uma transição de simetria de ortorrômbica para uma tetragonal corroborando com os resultados de TGA.

A temperatura de transição de fase para as amostras com Bi, como já descrito na seção 4.4.1 para o TGA, ocorrem em temperaturas superiores às analisadas a da amostra pura, caracterizando uma maior estabilidade de fase nesses materiais.

Com base na Lei de Fourier, é possível relacionar o comportamento do fluxo de calor e da condutividade térmica em função da variação de temperatura.

Como o fluxo de calor é definido como a quantidade de calor transferida para uma dada superfície, o fluxo de calor pode ser descrito de acordo com a Equação 18:

$$\Phi = k \cdot \frac{A(\Delta T)}{L} \quad (18)$$

Onde:

Φ = Fluxo de Calor [W]

k = Condutividade Térmica [W/m.K]

A = Área da superfície [m²]

L =Espessura [m]

ΔT = Variação de Temperatura [K]

A condutividade térmica está diretamente relacionada a quantidade de energia térmica (fluxo de calor) liberada pela amostra. Diante disso, considerando a geometria das amostras como constantes, pode-se notar também, que o fluxo de calor para a amostra com a concentração de 2% Bi obteve um maior fluxo de calor em relação às outras amostras, aproximadamente 70 mW a 1200K, indicando uma maior condutividade térmica para esta amostra.

A amostra com 3% Bi apresentou um menor fluxo de calor através da variação de temperatura, de aproximadamente -20mW a 900°C, portanto, para esta concentração, sugere-se que a condutividade térmica foi reduzida.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos verificou-se que o método de síntese por reação de estado sólido se mostrou eficaz na síntese do sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, apesar da identificação da fase secundária $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ nos pós calcinados. Essa fase foi apurada em outros trabalhos com o mesmo método de síntese utilizado. A formação da fase secundária muito provavelmente se deve ao déficit de oxigênio por conta dos óxidos utilizados como reagentes, que foram Óxido de Cálcio (CaO) e Óxido de Manganês (Mn_2O_3). Observou-se que, com o aumento da temperatura e do tempo de calcinação, a intensidade dos picos relativos e a presença da fase secundária diminuíram, e todas as amostras apresentaram como fase majoritária a fase CaMnO_3 com estrutura perovskita e simetria ortorrômbica.

Com a adição do Bismuto, concluiu-se que, as posições dos picos foram modificadas, ou seja, houve uma pequena mudança nos parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade de cada amostra, modificando assim o tamanho de cada célula unitária. Através dos valores calculados de parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade pode-se notar que as amostras com Bi tiveram os parâmetros de rede e os volumes das células unitárias maiores do que a amostra pura. Notou-se o aumento progressivo desses parâmetros conforme a concentração de bismuto, que pode ser atribuído a substituição do Ca^{2+} bivalente por Bi^{3+} trivalente na estrutura $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ que contribui com a formação de Mn^{3+} , cujo raio iônico é maior que Mn^{4+} . Além disso, ocorreu um aumento dos valores de densidade teórica das amostras de acordo com a concentração de Bi, devido a contribuição mássica do Bi que é superior à do Ca.

Apesar dos parâmetros estruturais estarem coerentes com a literatura, o comportamento da resistividade elétrica não foi o esperado, visto que, na literatura trabalhos com a adição do bismuto no CaMnO_3 identificaram uma redução na resistividade elétrica, enquanto no presente trabalho, notou-se um aumento. Isso se deve, provavelmente, a falha no processo de sinterização, acredita-se que, ocorreu uma má densificação das amostras provocando um aumento da resistividade elétrica. Verificou-se a necessidade de um processo de sinterização em temperaturas mais elevadas, e possivelmente com um maior tempo de tratamento a fim de otimizar este processo.

As análises térmicas mostraram que, com a adição do Bi houve uma maior perda de massa em relação à amostra pura devido ao Bi^{3+} trivalente na estrutura $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, fazendo com que, tenha uma maior perda de oxigênio. Além disso, foi possível concluir que, compostos moderadamente substituídos começam a perder oxigênio em níveis mais baixos e altamente substituídos em temperaturas mais altas. Sendo assim, foi capaz de observar que a redução de massa diminuiu com o aumento do nível de substituição de Bi, pois a amostra com 2% de Bi teve uma maior redução em comparação com a amostra 3% Bi e 5%Bi, consecutivamente. Também, foi notado que, a transição de fase para as amostras com Bi ocorreu em temperaturas superiores às analisadas e da amostra pura, caracterizando uma maior estabilidade de fase nos materiais com bismuto. Pode-se notar também, que o fluxo de calor para a amostra com a concentração de 3% Bi apresentou um baixo fluxo de calor através da variação de temperatura, portanto, para esta concentração o que sugere é que a condutividade térmica foi reduzida.

Levando-se em consideração os aspectos analisados, a amostra com 3% Bi apresentou as características mais interessantes para o material termoeletrico, uma vez que obteve uma redução considerável da condutividade térmica em relação às amostras pura e com bismuto. Além disso, em comparação com as amostras com Bi, foi a que obteve a menor resistividade elétrica. Apesar do comportamento da resistividade elétrica não ter sido o esperado em relação à amostra pura, autores que sinterizaram o sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ obtiveram o mesmo desempenho com a amostra de 3%. Portanto, o resultado alcançado se mostrou compatível com a literatura.

Assim, sugere-se para trabalhos futuros que o sistema $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ seja sintetizado com temperaturas maiores de sinterização e com diferentes concentrações de substituição e outros elementos químicos, tanto no sítio A, quanto no sítio B do sistema.

REFERÊNCIAS

ASKELAND, Donald R. WRIGHT, Wendelin J. **Ciência e Engenharia dos materiais**. 3 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

BERBETH, M. S. et al. **Enhanced thermoelectric property of nanostructured CaMnO₃ by sol-gel hydrothermal method**. Physica B: Physics of Condensed Matter 575 (2019) 411707.

CALLISTER, William D. Jr., RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CARMO, João R. do. **Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro**. 2011. 116f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CHIAVERINI, Vicente. **Metalurgia do pó**. 4. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.

COSTA, Vânia A. da. **Estudo das propriedades Termoelétricas de Fios Quânticos de Telureto de Chumbo**. 2010. 90 f. Dissertação de Mestrado. Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, São José dos Campos, 2010.

COSTA, Vania A. da. **Efeitos termoelétricos em ligas e nanoestruturas de semicondutores IV-VI**. 2015. 126 f. Tese de Doutorado. Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, São José dos Campos, 2015.

DINIZ, Marcus A. **Sinterização de Matrizes Cerâmicas à base de Alumina reforçadas por carbetos a partir de precursores poliméricos**. 139 f. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2007.

ENESCU, Diana., **Thermoelectric Energy Harvesting: Basic Principles and Applications**, Targoviste, 2018.

FERREIRA, Rondinele Alberto dos Reis. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de**

análises termogravimétricas e calorimetria. 2012 62 p Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

GOLDSMID, H. J. **Introduction to Thermoelectricity.** 2 ed. Springer. Berlin, Heidelberg, 2016.

GOUPIL, Christophe et al. **Thermodynamics and Thermoelectricity** Continuum Theory and Modelling of Thermoelectric Elements, First Edition. - VCH Verlag Gmb & Co. KG, 2016.

GOTARDO, Ricardo A. M. **Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos.** 2011. 154f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

HAO, Y. et al. **Sodium tungstate-promoted CaMnO₃ as an effective, phase-transition redox catalyst for redox oxidative cracking of cyclohexane.** . Journal of Catalysis (2020) 213–223.

HEREMANS, Joseph. P. et al. **Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states.** Science, v.321 (2008) p.554-557.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da Termogravimetria: Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial.** Araraquara: Giz, 2004. 96 p.

KABIR, R. et al **Role of Bi doping in thermoelectric properties of CaMnO₃.** Journal of Alloys and Compounds 628 (2015) 347–351.

LIU, C. J.. et al. **Thermoelectric property and x-ray absorption near edge structure studies on Si-dopedCaMnO₃.** Ceramics International 42 (2016) 4048–4053.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais.** São Paulo. Editora, 2002. 300 p.

MOUYANE, M. et al. **Flash combustion synthesis of electron doped-CaMnO₃ thermoelectric oxides.** Powder Technology (264) 71-77.

NEWELL, James. **Fundamentos da Moderna Engenharia e Ciência dos Materiais.** Rio de Janeiro: LTC, 2010.

OLIVEIRA, José C. da S. **Desenvolvimento e Produção de Cerâmicas Perovskitas Complexas Baseadas em Tungstato Para Encapsulamento de Sensores de Temperatura Para Indústria Petrolífera**. 2013. 96f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

PAENGSON, Supasit et al. **Improvement in thermoelectric properties of CaMnO_3 by Bi doping and hot pressing**. *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 6289–6295.

PARK, J. W. et al **Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted CaMnO_3 at high temperature** *Journal of Alloys and Compounds* 487 (2009) 550–555.

PAULA, Luana Elís de Ramos e. **Efeito da torrefação e briquetagem nas propriedades energéticas de resíduos agroindustriais** 2014 88 p. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras:, 2014.

ROSA, Aldo V. da. **Fundamentals of Renewable Energy Processes**. Burlington, Elsevier Academic Press, 2005.

SHACKELFORD, James F. **Ciência dos Materiais**. 6 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SHARMA, N. A. et al. **Phase separated behavior in yttrium doped CaMnO_3** . *Materials Research Bulletin* 77 (2016) 284–290.

SMITH, William F., HASHEMI, Javad. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5 ed. Porto Alegre: AMGH, 2012.

SOARES, Vássia Carvalho. **Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em diferentes idades**. 2011 108 p. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras:, 2011.

SPARKS, Tylor D. **Oxide Thermoelectrics the Role of Crystal Structure on Strong Correlated Spinels**. 2012. 177 f. Tese de Doutorado, Harvard University, 2012.

TERVO, Jyrki; MANNINEN, Antti. LLOLA, Risto; HÄNNINEN, Hannu. **State-of-the-art of Thermoelectric Materials Processing: Properties and Applications**. Junho, 2009.

THIEL, P. et al. **Enhancement of redox-and phase-stability of thermoelectric CaMnO₃ by substitution.** Journal of Solid State 229 (2015) 62-67.

VAN VLACK, Lawrence H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais.** 3 ed. Rio de Janeiro: Campus. 1984.

WANG, H. et al.. **Synthesis of Dy doped Yb_{0.1}Ca_{0.9}MnO₃ ceramics with a high relative density and their thermoelectric properties.** Materials Research Bulletin 47 (2012) 2252–2256.

ZHANG, F. P. et al. **Electronic structure and thermal properties of doped CaMnO₃ systems.** Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 4171–4175.

ZHOU, Y. et al. **Influence of Mn-site doped with Ru on the high-temperature thermoelectric performance of CaMnO₃.** Materials Research Bulletin 38 (2003) 341–346.