

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CONDUTORES DE
ÍONS O²⁻ A PARTIR DE CERÂMICAS BIMEVOX**

Helder Biz

**SÃO CARLOS – SP
2005**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CONDUTORES DE
ÍONS O²⁻ A PARTIR DE CERÂMICAS BIMEVOX**

Helder Biz

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli.

Agência Financiadora: FAPESP.

SÃO CARLOS – SP

2005

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B625pc

Biz, Helder.

Processamento e caracterização de condutores de íons O^{2-} a partir de cerâmicas BIMEVOX / Helder Biz. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

151 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Cerâmica. 2. BIMEVOX. 3. Processamento cerâmico. 4. Reação de fusão de óxidos. 5. Sensores de oxigênio. I. Título.

CDD: 666 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha família, amor e apoio que a distância não diminui.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2001), Licenciado em Química pela Universidade Federal do Paraná (1998).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

HELDER BIZ

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 11 DE NOVEMBRO DE 2005.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
Orientador
PPG-CEM / UFSCar

Profa. Dra. Eliana N. S. Muccillo
IPEN / SP

Profa. Dra. Elíria M. J. A. Pallone
USF / SP

Prof. Dr. Pedro Íris Paulin Filho
PPG-CEM / UFSCar

Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Jr.
PPG-CEM / UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli, pelo apoio e orientação, e à FAPESP, pelo suporte financeiro, que permitiram a realização deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Roberto Tomasi, Dulcina M. P. F. de Souza e Ruth H. A. Kiminami, por disponibilizarem o uso de seus laboratórios e equipamentos.

À ECIL – Produtos e Sistema de Medição e Controle Ltda., pela montagem e realização dos testes dos protótipos desenvolvidos.

À Maria Helena, do LCE, pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (que trabalho!).

Aos técnicos dos Laboratórios de Cerâmica: Walter e Zezinho pela ajuda e cooperação nos experimentos desenvolvidos.

Ao amigo Mateus, por sua constante e intensa ajuda em todos esses anos, e aos demais companheiros de laboratório: Honda, Cláudia e Márcio.

Aos amigos do LaPCEC Glauber (“Chefe”), Thiago, Camila, Andressa e Guilherme, e principalmente ao Charles (agora Prof. Dr.) por suas valiosas sugestões e auxílio na realização das medidas de espectroscopia de impedância.

Ao Romualdo “Boca”, pela inestimável ajuda na prensagem isostática dos tubos cerâmicos para preparação dos protótipos dos sensores.

Aos amigos Christian (Buquim), Gustavo, Sandra, Arturo, Fernanda e Dennis pelos momentos “filosóficos”, de descontração e cultura.

À Thiana, grande companheira e cúmplice, por seu carinho e apoio. Valeu, Chuchu!

A Deus, por ter me dado saúde e força para enfrentar os desafios.

RESUMO

Nesse trabalho foi estudado o processamento de cerâmicas da família BIMEVOX (vanadatos de bismuto dopados com os cátions Cu^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+}), obtidas pelo método de fusão de óxidos precursores das fases de interesse. Os pós foram caracterizados por difração de raios X, espectrometria de emissão atômica, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, e por análise da distribuição de tamanho de partículas. Os resultados obtidos mostraram que o método de fusão de óxidos promoveu a formação das fases de interesse, inclusive com o teor de dopantes desejado. Os pós apresentaram uma porção cristalina majoritária e uma fase vítrea residual, a qual se acredita seja a responsável pelas densidades finais relativamente altas (acima de 95%) observadas para as amostras sinterizadas, alcançadas a menores temperaturas (750 °C para o BICUVOX e 800 °C para o BIFEVOX e para o BITIVOX) e tempos de patamar mais curtos (4 horas), se comparados com alguns dados de literatura. A microestrutura das amostras foi revelada sem a necessidade de qualquer tratamento superficial ou ataque (térmico ou químico), mas ainda não se sabe o motivo para tal fenômeno. Os grãos apresentaram um tamanho médio suficientemente pequeno (cerca de 3 μm), capaz de proporcionar às amostras uma reprodutibilidade na condutividade elétrica sobre um ciclo térmico de aquecimento-resfriamento, na faixa de temperatura avaliada (150 a 450 °C). A condutividade elétrica não foi significativamente influenciada pela pressão parcial de oxigênio ou pela densidade final das amostras, e os valores de energia de ativação para a condução apresentaram pequena variação. Medidas elétricas indicaram a ocorrência de transformações ordem-desordem entre 450-500 °C, evidenciadas pela variação na inclinação da curva condutividade-temperatura. Conforme os testes realizados em protótipos, apesar da inadequação dos materiais BIMEVOX estudados para a aplicação em banhos de metais fundidos a 1600 °C (devido a sua refratariedade relativamente baixa), isso não exclui a sua promissora aplicação como sensores de gases em ambientes menos severos de temperatura.

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF O²⁻ ION CONDUCTORS FROM BIMEVOX CERAMICS

ABSTRACT

In this work, the processing of BIMEVOX family ceramics (ME-doped bismuth vanadate, ME =Cu²⁺, Fe³⁺ and Ti⁴⁺), obtained by precursor oxides fusion method was studied. The resulting powders were valued by X ray diffraction, atomic emission spectrometry, scanning and transmission electronic microscopy, and analyzed by particle size distribution. The obtained results showed the oxides fusion method promoted the formation of the interest phases, with the desired content of dopants. The powders presented a majority crystalline portion and a residual vitreous phase, which can be responsible for the relatively high final densities (above 95%) of the sintered samples, reached at lower temperatures (750 °C for BICUVOX and 800 °C for BIFEVOX and BITIVOX) and shorter firing times (4 hours), if compared with some literature data. The microstructure of samples was revealed without any superficial treatment or etching (thermal or chemical), but there is not an explanation for this phenomenon yet. The grains presented a mean size small enough (about 3 μm) to promote a reproducibility of the electrical conductivity over a heating-cooling thermal cycle, at the temperature range valued (150–450 °C). Electrical conductivity was not significantly influenced by the pO₂ not even for the final density of the samples, and the activation energy values for the conduction presented small difference. Electrical measurements indicated the presence of order-disorder transformations in between 450-500 °C, which were showed up through the change of the slope in the conductivity-temperature curves. According to the carried out tests in prototypes, in spite of unsuitability of BIMEVOX materials studied for the application in melted metals at 1600 °C (due low melting point of these ceramics), they can be possibly applied as gas sensors in ambient of lower temperatures.

PUBLICAÇÕES

- BIZ, H.; MORELLI, M. R. Synthesis and characterization of BICUVOX ceramics. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS, 1, 2002, Rio de Janeiro. **Resumo...** Rio de Janeiro: Editora Teatral Ltda, 2002. p. 173.

- BIZ, H.; MORELLI, M. R. Characterization by SEM of BICUVOX ceramic powders produced by fusion reaction. In: EVENTO DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE NO MERCOSUL, 2002, Curitiba. **Resumo...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2002. CD-ROM

- BIZ, H.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Estudo da sinterização de cerâmicas BITIVOX por dilatométrica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48, 2004, Curitiba. **Resumo...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Cerâmica, 2004. CD-ROM.

- BIZ, H.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Síntese e caracterização elétrica e microestrutural de condutores BITIVOX. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, XVI, 2004, Porto Alegre. **Resumo...** Porto Alegre, 2004. CD-ROM.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. As Membranas Cerâmicas Densas para Transporte de O ²⁻	3
2.2. Aplicações dos Condutores de Íons O ²⁻	5
2.2.1. Células a Combustível de Eletrólito Sólido (“SOFCs”)	5
2.2.2. Sensores de Oxigênio	7
2.2.3. Membranas de Separação de Oxigênio do Ar (Geradores de Oxigênio)	9
2.2.4. Reatores de Membrana Catalítica	11
2.3. Teoria da Condução Iônica em Sólidos	13
2.4. Aspectos Estruturais dos Condutores de Íons Óxido	16
2.4.1. Estruturas Fluorita e Tipos Relacionados	16
2.4.2. Estrutura Perovskita e Tipos Relacionados	18
2.4.3. A Família LAMOX	20
2.4.4. Estrutura Apatita	21
2.4.5. A Família Bi ₂₆ Mo ₁₀ O ₆₉	21
2.4.6. A Família Aurivillius	22
2.5. As Cerâmicas BIMEVOX	25
2.5.1. Modelo para o Mecanismo de Condução nas Cerâmicas BIMEVOX	27
2.5.2. Métodos de Preparação de Cerâmicas BIMEVOX	29
2.5.3. Processamento das Cerâmicas BIMEVOX.....	32
2.5.4. Estabilidade Eletroquímica das Cerâmicas BIMEVOX	35

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1. Síntese dos Pós de BIMEVOX.....	39
3.2. Moagem e Compactação dos Pós de BIMEVOX.....	40
3.3. Queima dos Pós Compactados e Estudo da Sinterização dos BIMEVOX.....	41
3.4. Técnicas de caracterização	42
3.4.1. Difração de raios X	42
3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura	42
3.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	43
3.4.4. Distribuição do Tamanho de Partículas	43
3.4.5. Densidade e Porosidade Aparentes	44
3.4.6. Espectroscopia de Impedância e Técnica DC de Quatro Pontos	45
3.4.7. Confecção de Protótipos de Sensores de Oxigênio a Partir das Cerâmicas BIMEVOX.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1. Estudo preliminar da síntese por fusão dos óxidos.....	49
4.2. Síntese e Caracterização dos Pós de BIMEVOX.....	58
4.3. Moagem dos Pós de BIMEVOX.....	66
4.4. Influência dos Pós Sobre a Densidade Após a Queima	71
4.5. Análise Microestrutural de Compactos de BIMEVOX Sinterizados.....	77
4.6. Estudo da Sinterização dos Pós de BIMEVOX	87
4.6.1. Influência do Tempo de Patamar de Queima.....	87
4.6.2. Influência da Taxa de Aquecimento na Queima	90
4.6.3. Estágio Inicial de Sinterização dos BIMEVOX	95
4.6.4. Influência da Atmosfera Durante a Queima	97
4.7. Caracterização Elétrica das Cerâmicas BIMEVOX.....	99
4.7.1. Influência da Temperatura sobre a Condutividade	99
4.7.2. Influência da Densidade das Amostras sobre a Condutividade	103
4.7.3. Influência dos Eletrodos sobre a Condutividade	107
4.7.4. Influência do Ciclo Térmico Sobre a Condutividade	115
4.7.5. Influência da Atmosfera de Medida Sobre a Condutividade	118

4.7.6. Confecção de Protótipos de Sensores de Oxigênio a Partir das Cerâmicas BIMEVOX	123
5. CONCLUSÕES.....	133
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	135
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	137
APÊNDICE A – TESTES DE MOAGEM	151

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Processos industriais de oxidação parcial para a obtenção de alguns importantes intermediários orgânicos	11
Tabela 3.1 – Origem e pureza dos reagentes utilizados para a obtenção dos pós de BIMEVOX de composições de interesse.....	39
Tabela 4.1 – Valores dos tamanhos médios das partículas dos pós obtidos pelas diferentes condições de resfriamento dos óxidos fundidos, após o mesmo tratamento de moagem.....	53
Tabela 4.2 - Teores de vanádio e dos cátions dopantes nos pós de BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX, resultantes da reação de fusão de óxidos.	59
Tabela 4.3 - Tamanho médio de partículas do pó de BICUVOX, moído em moinho planetário por 1 hora, em função da proporção bola:material.....	67
Tabela 4.4 - Valores de tamanho médio dos grãos de amostras BICUVOX, obtidos pelo método do intercepto, em função dos diferentes tempos de patamar de queima, a 750 °C.....	89
Tabela 4.5 - Valores de tamanho médio dos grãos de amostras BICUVOX sinterizadas a 750 °C, obtidos pelo método do intercepto, em função das diferentes taxas de aquecimento.	92
Tabela 4.6 - Valores de densidades relativas à teórica de cerâmicas BICUVOX, em função da pressão de O ₂	97
Tabela 4.7 - Quadro resumo do estudo da influência da densidade sobre as propriedades elétricas de cerâmicas BITIVOX.....	105
Tabela 4.8 - Valores de energia de ativação para condução das cerâmicas BIMEVOX, calculados a partir dos dados de impedância medidos durante o aquecimento e resfriamento das amostras, com eletrodo de ouro.	117
Tabela 4.9 - Valores de energia de ativação para condução das cerâmicas BIMEVOX, no vácuo (proporcionado pela bomba mecânica), em atmosfera de argônio e ao ar.	121

Tabela 4.10 – Valores de energia de ativação para condução das cerâmicas BIMEVOX, acima e abaixo da faixa de temperatura de transição ordem-desordem.	122
--	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática do fluxo de íons oxigênio em (A) condutores mistos e (B) eletrólitos óxidos.....	4
Figura 2.2 - Princípio geral de funcionamento de uma célula a combustível.	6
Figura 2.3 – Sensor de oxigênio para monitoramento de exaustão de gases em escapamento de automóveis	8
Figura 2.4 – Relação entre o domínio do eletrólito e os domínios eletrônicos, no plano $\log pO_2$ versus $1/T$	15
Figura 2.5 – Diagrama de fases do sistema Bi_2O_3 - V_2O_5 . Estabilidade estequiométrica de soluções sólidas do $Bi_4V_2O_{11}$: (\otimes) temperatura de fusão de pastilhas; (x) temperaturas de transição no aquecimento por DTA; (\bullet) substância pura e (O) substância multifásica. A identidade da fase X não é conhecida	23
Figura 2.6 – Estrutura esquemática da fase γ do $Bi_4V_2O_{11}$	24
Figura 2.7 – Modelo do mecanismo de condução nas cerâmicas BIMEVOX, mostrando os estágios A) inicial; B) intermediário; C) final: (\bullet)= vanádio; (O)= oxigênio; (\square)= vacância	28
Figura 4.1 – Difractogramas de raios X dos pós de BICUVOX, obtidos por fusão de óxidos, a partir das diferentes condições de resfriamento do fundido.	50
Figura 4.2 – Difractogramas de raios X dos pós obtidos por fusão de óxidos, a partir do resfriamento do fundido em água, a temperatura ambiente (19 °C): (a) como preparado; (b) após tratamento térmico.	51
Figura 4.3 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas para os pós obtidos por reação de fusão, provenientes das diferentes condições de resfriamento do fundido, após moagem em moinho centrífugo.	53

- Figura 4.4 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de BICUVOX, obtidos a partir de diferentes condições de resfriamento do fundido: **(A)** em água, a temperatura ambiente (19 °C); **(B)** em gelo+água (aproximadamente 0 °C); **(C)** em nitrogênio líquido; **(D)** ao ar, à temperatura ambiente (25 °C); **(E)** no forno (taxa de resfriamento de 2 °C/min)..... 55
- Figura 4.5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de BICUVOX, obtidos a partir de diferentes condições de resfriamento do fundido: **(A)** em água, a temperatura ambiente (19 °C); **(B)** em gelo+água (aproximadamente 0 °C); **(C)** em nitrogênio líquido; **(D)** ao ar, à temperatura ambiente (25 °C); **(E)** no forno (taxa de resfriamento de 2 °C/min)..... 56
- Figura 4.6 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de BICUVOX, obtidos a partir de diferentes condições de resfriamento do fundido: **(A)** em água, à temperatura ambiente (19 °C); **(B)** em gelo+água (aproximadamente 0 °C); **(C)** em nitrogênio líquido; **(D)** ao ar, à temperatura ambiente (25 °C); **(E)** no forno (taxa de resfriamento de 2 °C/min)..... 57
- Figura 4.7 - Difrátogramas de raios X dos pós obtidos por fusão dos óxidos precursores..... 58
- Figura 4.8 – Fotografias obtidas por microscopia ótica dos fragmentos maiores de BICUVOX provenientes do resfriamento do fundido..... 60
- Figura 4.9 - Imagem de campo claro obtida por microscopia eletrônica de transmissão de fragmentos do pó de BICUVOX, como preparado, resultante da reação de fusão **(A)** e padrões de difração de suas porções claras e escuras **(B)** e **(C)**, respectivamente..... 61
- Figura 4.10 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pó de BICUVOX, como preparado, resultante da reação de fusão..... 63
- Figura 4.11 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pó de BIFEVOX, como preparado, resultante da reação de fusão..... 64

Figura 4.12 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pó de BITIVOX, como preparado, resultante da reação de fusão.	65
Figura 4.13 - Curvas de distribuição do tamanho de partículas dos pós de BICUVOX, após vários tempos de moagem, em moinho de bolas.	67
Figura 4.14 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas do pó de BICUVOX, moído em planetário, em função de diferentes tempos de moagem.	68
Figura 4.15 - Curvas de distribuição dos tamanhos de partículas dos pós de BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX após a otimização da moagem em moinho planetário.	69
Figura 4.16 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de (A) BICUVOX, (B) BIFEVOX, (A) BITIVOX, preparados pela reação de fusão, após a moagem “padronizada”.	70
Figura 4.17 - Curvas de distribuição dos tamanhos de partículas dos pós de BITIVOX moídos por diferentes tempos, em moinho planetário (3:1 bolas:material)	71
Figura 4.18 - Densidade relativa à teórica ($7,84 \text{ g/cm}^3$) dos compactos preparados a partir do pó de BITIVOX moído ($d_{50} = 0,68 \text{ }\mu\text{m}$), sinterizados a diversas temperaturas, por 4 horas de patamar de queima, a uma taxa de 5°C/min	73
Figura 4.19 - Densidades aparentes finais dos corpos compactados e sinterizados a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, advindos dos pós de BITIVOX de diferentes tamanhos e distribuição de tamanhos de partículas..	73
Figura 4.20 - Densidade relativa à teórica dos compactos preparados a partir dos pós de BICUVOX e BIFEVOX moídos, sinterizados a diversas temperaturas, por 4 horas de patamar de queima.	75
Figura 4.21 - Porosidade dos compactos preparados a partir do pó de BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX moídos, sinterizados a diversas temperaturas, por 4 horas de patamar de queima.	75

- Figura 4.22 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida e termicamente atacada de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima..... 76
- Figura 4.23 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida e quimicamente atacada (Reagente de Keller) de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima.
Tempos de ataque: **(A)** 5 s; **(B)** 20 s, **(C)** 30 s..... 78
- Figura 4.24 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida e quimicamente atacada (H₃PO₄ 85%, a quente) de uma amostra de BIFEVOX, sinterizada a 800 °C por 4 horas de patamar de queima.
Tempos de ataque: **(A)** 5 s; **(B)** 10 s, **(C)** 20 s..... 80
- Figura 4.25 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida **(A, B)** e de fratura **(C)**, quimicamente atacadas (HNO₃, 40% e HF, 20%) de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima.
Tempos de ataque: **(A)** 5 s, **(B)** 5 s e **(C)** 40 s..... 82
- Figura 4.26 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura **(A)** da fratura quimicamente atacada (HNO₃, 40% e HF, 20%) de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima, e **(B)** do pó de BICUVOX como preparado. 83
- Figura 4.27 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície sem polimento nem ataque (térmico ou químico) de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima..... 84
- Figura 4.28 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida, sem ataque (térmico ou químico) de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima..... 85

- Figura 4.29 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: **(A)** da superfície polida e atacada termicamente e **(B)** da superfície sem ataque de amostras de BICUVOX, sinterizadas nas mesmas condições. 86
- Figura 4.30 - Densidades relativas dos corpos sinterizados a 750 °C (para o BICUVOX) e 800 °C (para o BIFEVOX e BITIVOX), com taxa de aquecimento arbitrária de 5 °C/min, em função do tempo de patamar de queima. 88
- Figura 4.31 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície sem polimento nem ataque (térmico ou químico) de amostras de BICUVOX, sinterizadas a 750 °C por tempos de patamar de queima (A) 0h; (B) 2h; (C) 4h; (D) 8h. 89
- Figura 4.32 - Densidades relativas dos corpos de BICUVOX sinterizados a 750 °C, com 4 horas de patamar de queima, em função da taxa de aquecimento..... 90
- Figura 4.33 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície sem polimento nem ataque (térmico ou químico) de amostras de BICUVOX, sinterizadas a 750 °C por 4 horas, com taxas de aquecimento de **(A)** 0,5 °C/min; **(B)** 5 °C/min; **(C)** 10 °C/min; **(D)** 15 °C/min..... 91
- Figura 4.34 - Curvas de retração linear de queima em função da taxa de aquecimento para amostras de BITIVOX..... 93
- Figura 4.35 - Curvas de taxa de retração linear de queima em função da taxa de aquecimento para amostras de BITIVOX..... 93
- Figura 4.36 - Curvas de densidades relativas em função da taxa de aquecimento na queima de BITIVOX..... 94
- Figura 4.37 - Gráfico de Woolfrey e Bannister para o BITIVOX, sinterizado a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. 96

- Figura 4.38 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície sem polimento nem ataque (térmico ou químico) de duas microrregiões de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima em uma “cama de grafite”. 98
- Figura 4.39 - Diagramas de impedância para a amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima e taxa de aquecimento de 5 °C/min, obtidos em várias temperaturas. 100
- Figura 4.40 - Diagramas de impedância para a amostra de BIFEVOX, sinterizada a 800 °C por 4 horas de patamar de queima e taxa de aquecimento de 5 °C/min, obtidos em várias temperaturas. 101
- Figura 4.41 - Diagramas de impedância para a amostra de BITIVOX, sinterizada a 800 °C por 4 horas de patamar de queima e taxa de aquecimento de 5 °C/min, obtidos em várias temperaturas. 102
- Figura 4.42 - Diagramas de impedância para as amostras de BITIVOX, com densidades finais **(A)** 6,26 g/cm³; **(B)** 7,02 g/cm³, obtidos em várias temperaturas. 103
- Figura 4.43 - Diagramas de impedância para as amostras de BITIVOX, com densidades finais **(A)** 7,37 g/cm³; **(B)** 7,47 g/cm³, obtidos em várias temperaturas. 104
- Figura 4.44 - Diagramas de impedância para as amostras de BITIVOX com densidade final de 7,53 g/cm³, obtidos em várias temperaturas. 104
- Figura 4.45 - Gráficos de Arrhenius para a condutividade das amostras de BITIVOX, de diferentes densidades finais, em função da temperatura. 105
- Figura 4.46 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície sem polimento nem ataque de amostras de BITIVOX, sinterizadas a 800 °C por 4 horas de patamar de queima. Densidades finais: **(A)** 7,02 g/cm³; **(B)** 7,37 g/cm³; **(C)** 7,47 g/cm³ e **(D)** 7,53 g/cm³ 107

- Figura 4.47 - Fotografias obtidas por microscopia ótica da **(A)** superfície, e **(B)** e **(C)** da fratura de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C, após o tratamento térmico (a 700 °C, por 30 minutos) para adesão do eletrodo de prata. 109
- Figura 4.48 - Diagramas de impedância para a amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C, obtidos em várias temperaturas, utilizando eletrodo de ouro depositado por “sputtering”. 110
- Figura 4.49 - Diagramas de impedância para as amostras de **(A)** BIFEVOX e **(B)** BITIVOX, sinterizadas a 800 °C, obtidos em várias temperaturas, utilizando eletrodo de ouro depositado por “sputtering”. 111
- Figura 4.50 - Diagramas de impedância para as amostras de BITIVOX, de mesma densidade utilizando eletrodo de **(A)** prata e **(B)** ouro, obtidos a 300 °C. 113
- Figura 4.51 - Diagramas de impedância para as amostras dos BIMEVOX, obtidos a 400 °C, utilizando eletrodo de ouro depositado por “sputtering”. 114
- Figura 4.52 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade das amostras de BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX em função da temperatura, utilizando o eletrodo de ouro depositado por “sputtering”. 114
- Figura 4.53 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade da amostra de BICUVOX, em função da temperatura, sob aquecimento e resfriamento, com eletrodo de ouro. 115
- Figura 4.54 - Gráficos de Arrhenius para a condutividade das amostras de BIFEVOX e BITIVOX, em função da temperatura, sob aquecimento e resfriamento, com eletrodo de ouro. 116
- Figura 4.55 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade das amostras de BICUVOX, em função da temperatura, sob diferentes atmosferas de medida. 119
- Figura 4.56 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade das amostras de BIFEVOX, em função da temperatura, sob diferentes atmosferas de medida, com eletrodo de ouro. 119

- Figura 4.57 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade das amostras de BITIVOX, em função da temperatura, sob diferentes atmosferas de medida, com eletrodo de ouro. 120
- Figura 4.58 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade elétrica das amostras de BIMEVOX, obtido pela medida de 4 pontos, em função da temperatura, com eletrodo de ouro. 122
- Figura 4.59 - Fotografias do molde confeccionado especialmente para a conformação de tubos de BIMEVOX, para posterior montagem de sensores de O₂: **(A)** vista das partes constituintes do molde; **(B)** conjunto completo montado..... 124
- Figura 4.60 – Fotografias dos tubos a verde, resultantes da conformação por prensagem isostática, utilizando o molde preparado..... 125
- Figura 4.61 - Fotografia do sistema montado para a queima vertical dos tubos de cerâmicas BIMEVOX..... 126
- Figura 4.62 - Fotografias dos tubos de BIMEVOX após a sinterização..... 127
- Figura 4.63 - Fotografia dos conjuntos de tubos de BIMEVOX sinterizados **(B)** horizontalmente e **(A), (C)** verticalmente..... 128
- Figura 4.64 – Protótipos de sensores de O₂ montados na empresa *Ecil*: STD = eletrólito padrão de zircônia; T1 = BITIVOX; T2 = BICUVOX; T3 = BIFEVOX..... 129
- Figura 4.65 - Gráfico mostrando a resposta dos protótipos de sensores de cerâmicas BIMEVOX, comparando os sinais obtidos com o do eletrólito padrão (zircônia), na detecção de O₂ em banho de aço fundido..... 130
- Figura 4.66- Fotografia dos sensores de BIMEVOX e do eletrólito padrão após o teste no banho de aço. 131
- Figura 4.67 - Fotografia de um protótipo de sensor de BITIVOX antes e após a imersão no banho de aço. 131

SIMBOLOS E ABREVIATURAS

a	distância de salto de cada vacância
A	área da amostra compactada e sinterizada onde foi depositado o eletrodo
B	mobilidade absoluta
BICUVOX	vanadato de bismuto dopado com cobre
BIFEVOX	vanadato de bismuto dopado com ferro
BIMEVOX	vanadato de bismuto dopado com cátions metálicos (ME)
BITIVOX	vanadato de bismuto dopado com titânio
C_v	número de vacâncias por unidade de volume
d_{50}	tamanho médio de partículas
D	difusividade
DA	densidade aparente
DR	densidade relativa à teórica
dY/dT	taxa de retração linear
E	força eletromotriz
E_a	energia de ativação para condutividade elétrica
e^-	elétron
F	constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$)
h	buraco eletrônico
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
k	constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
K'	fator geométrico das amostras caracterizadas eletricamente
L	espessura da amostra compactada e sinterizada onde foi depositado o eletrodo
LAMOX	molibdato de lantânio substituído por cátions metálicos
LSMG	galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio
M_I	massa da amostra imersa
M_S	massa da amostra seca
M_U	massa da amostra úmida
n_i	concentração dos portadores de carga

N_0	número de sítios de oxigênio por unidade de volume
PA	porosidade aparente
P_{O_2}	pressão parcial de oxigênio
Q	energia de ativação para sinterização
q_i	portadores de carga
R	constante dos gases ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
r_g	resistência elétrica do grão
r_{cg}	resistência elétrica do contorno de grão
SOFCs	células a combustível de eletrólito sólido
T	temperatura absoluta (em K)
$V_{O^{\bullet\bullet}}$	vacância de oxigênio
Y_1	retração linear antes da variação da temperatura
Y_2	retração linear após a variação da temperatura
YSZ	zircônia estabilizada com ítria
α	polimorfo do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ estável a baixa temperatura
α_0	atividade termodinâmica do oxigênio
β	polimorfo do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ estável a temperaturas intermediárias
ΔH_{at}	soma das entalpias de migração e de formação das vacâncias
ΔH_m	entalpia de ativação para difusão
$\Delta L/L_0$	retração linear de queima
ΔS_m	entropia de ativação para difusão
γ	polimorfo do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ estável a altas temperaturas
γ'	polimorfo do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ parcialmente ordenado, estável a temperatura ambiente
μ_i	mobilidade dos portadores de carga
μ_{O_2}	potencial químico do oxigênio
ν_0	freqüência de vibração da rede
ρ_0	densidade a verde do corpo cerâmico
ρ_L	densidade da água
σ	condutividade elétrica
σ_e	condutividade eletrônica

σ_{ion}	condutividade iônica
σ_{T}	condutividade elétrica total
σ_{g}	condutividade associada ao grão
σ_{cg}	condutividade associada ao contorno de grão

1. INTRODUÇÃO

Os óxidos condutores de íons oxigênio (ou íons óxido, O^{2-}) constituem um importante subgrupo dos materiais condutores iônicos. As membranas densas, fabricadas a partir desses materiais cerâmicos, formam a base de dispositivos eletroquímicos de alta temperatura, entre os quais incluem-se (i) os condutores mistos para membranas de separação de oxigênio do ar e de conversão de metano a gás sintético (“syngas”, H_2 e CO) e (ii) os eletrólitos usados em células a combustível de eletrólito sólido, eletrocatalisadores, e sensores de gases, entre outros.

Esses dispositivos possuem um potencial significativo em processos de combustão mais eficientes e no armazenamento e conversão de energia, por exemplo, o que pode resultar em indiscutíveis benefícios econômicos e ambientais. Entretanto para alcançar tais benefícios e tornar as membranas de transporte iônico comercialmente viáveis, alguns desafios técnicos devem ser superados, tais como:

- o desenvolvimento de materiais estáveis, com características adequadas para um desempenho satisfatório;
- o desenvolvimento de uma tecnologia econômica para sua fabricação;
- a confiabilidade de desempenho em um tempo prolongado.

Um dos principais objetivos na pesquisa de materiais condutores de íons oxigênio é o desenvolvimento de compostos que possuam alta condutividade de O^{2-} a temperaturas moderadas. Dentre esses compostos, a família BIMEVOX (vanadatos de bismuto dopados com cátions metálicos) ocupa um lugar de destaque, devido à rápida difusão do íon óxido que apresenta, combinando as vacâncias extrínsecas, obtidas pela dopagem, com as vacâncias já existentes na estrutura da fase $Bi_4V_2O_{11}$.

A aplicação desse material no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos eficientes de condução de íons oxigênio exige um controle adequado do processo de fabricação e dos parâmetros de processamento, uma vez que todas as etapas de preparação dessas cerâmicas podem afetar as propriedades do produto resultante, inclusive aquelas relativas à condução,

seja pela influência da morfologia do pó ou mesmo pela efetividade da reação de síntese.

São várias as técnicas de síntese sugeridas para a obtenção das fases BIMEVOX. Dentre essas, o método de fusão de óxidos precursores já foi objeto de um estudo específico no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (projeto FAPESP nº 96/6240-6) e, em resultados preliminares, permitiu a obtenção de corpos cerâmicos de elevada densidade, o que gerou inclusive um pedido de patente (PI 9901973-6). Entretanto não foram realizados estudos posteriores para uma melhor compreensão do método, principalmente no que se refere à avaliação e ao controle dos parâmetros de processamento.

Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo o estudo do processamento e caracterização das cerâmicas BIMEVOX (onde Bi = bismuto, V = vanádio, OX = oxigênio e ME = íon metálico Cu^{2+} , Fe^{3+} ou Ti^{4+}), utilizando a fusão de óxidos precursores das fases de interesse como método de síntese. Para isso, foi avaliado como as condições de resfriamento do fundido podem afetar as características físicas dos pós de BIMEVOX resultantes, e como essas características (além dos parâmetros de sinterização como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de patamar e atmosfera de queima) influenciam os corpos cerâmicos após sua compactação (por prensagem uniaxial e/ou isostática).

Quanto à caracterização desses materiais, além da análise de formação de fases e morfologia dos pós, foram realizadas medidas elétricas em corrente contínua e alternada, nos corpos dos BIMEVOX compactados e devidamente sinterizados, avaliando a influência da temperatura, densidade das amostras, ciclo térmico e atmosfera de medida sobre a condutividade.

Acredita-se assim que, com estudos e desenvolvimento adicionais, a técnica de fusão dos óxidos precursores venha a ser uma alternativa viável para a obtenção de cerâmicas BIMEVOX densas e de microestrutura controlada, as quais são características de fundamental importância para sua aplicação como membrana de transporte de íons oxigênio.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. As Membranas Cerâmicas Densas para Transporte de O^{2-}

O transporte de íons oxigênio nos meios materiais ocorre por meio de vacâncias aniônicas ($V_{O^{**}}$), pelas quais os O^{2-} podem migrar através de um mecanismo de saltos, movendo-se seqüencialmente para sítios vazios de energia equivalente. Para um íon se mover através da rede cristalina sob a ação de uma força motriz, este deve ter uma energia térmica suficiente para sobrepor uma barreira de energia, a posição intermediária entre os sítios da rede [1].

Os processos e materiais em desenvolvimento para as membranas de transporte de íons O^{2-} podem ser classificados pelo mecanismo da força motriz que rege seu desempenho. Entre estas, incluem-se as de condução mista e as de eletrólito sólido [2].

Os condutores mistos iônico-eletrônicos podem ser incorporados em processos nos quais é imposta uma diferença de pressão parcial de oxigênio (pO_2) através da membrana, a altas temperaturas, a qual conduz os íons oxigênio pelo gradiente de pO_2 aplicado. O gradiente de pressão origina um gradiente de potencial químico (μ_{O_2}), que resulta na migração de O^{2-} através da membrana no sentido do lado de maior para o de menor pO_2 , ocorrendo paralelamente um fluxo de elétrons e/ou buracos eletrônico na direção contrária à migração de íons [3]. Esse processo de separação de oxigênio do ar, utilizado para a produção de O_2 com alta pureza nos campos aeroespacial, da medicina e eletrônica, é mostrado esquematicamente na Figura 2.1A [4].

Dentre as várias propriedades físicas e/ou químicas desejáveis, uma membrana de condução mista deve possuir um número de transporte eletrônico próximo a 0,5 e um alto coeficiente de troca superficial de oxigênio [5].

Os eletrólitos sólidos são condutores puramente iônicos dentro de uma faixa específica de temperatura, pressão parcial de oxigênio e composição, a partir da qual a contribuição eletrônica (do tipo n ou p) torna-se significativa [6].

O processo de condução, conforme mostrado esquematicamente na Figura 2.1B é realizado quando um potencial elétrico é aplicado através da membrana. Com isso, íons O^{2-} são removidos do eletrólito sólido na interface ânodo-eletrólito e oxidados a uma molécula de oxigênio. Simultaneamente, a molécula de O_2 é reduzida a íons O^{2-} na interface cátodo-eletrólito, os quais migram para a interface ânodo-eletrólito.

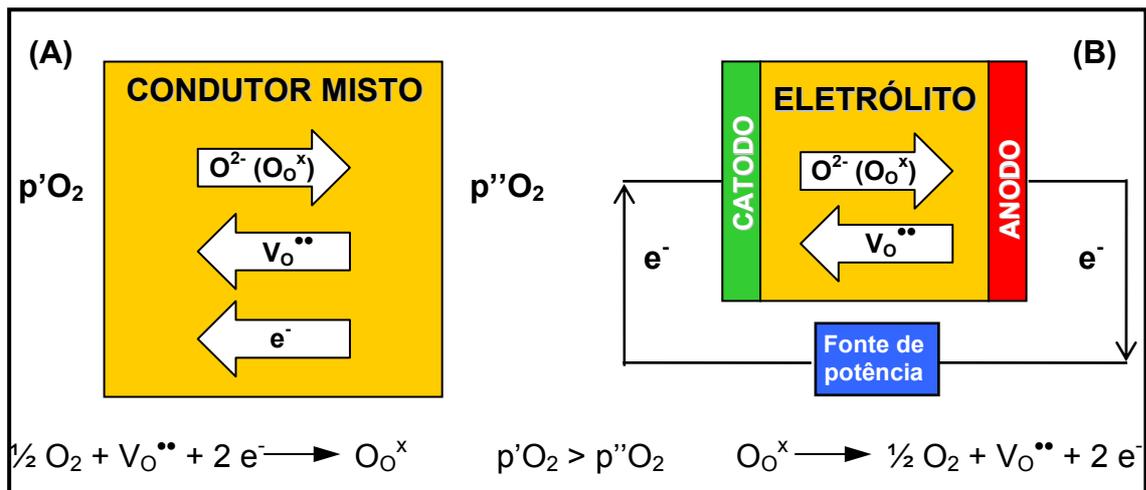


Figura 2.1 – Representação esquemática do fluxo de íons oxigênio em **(A)** condutores mistos e **(B)** eletrólitos óxidos [4].

Além de uma elevada densidade (para evitar a passagem de gases) e uma alta condutividade do íon oxigênio, um eletrólito deve satisfazer alguns critérios, tais com:

- número de transporte iônico próximo a 1, sobre uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de O_2 ;
- baixa resistência interfacial, para transferência de massa no interior e a partir do material;
- estabilidade química e expansão térmica compatível com os eletrodos e/ou substratos [1].

2.2. Aplicações dos Condutores de Íons O^{2-}

As membranas densas, obtidas a partir de materiais condutores de íons oxigênio são apropriadas para aplicações de difusão atômica, iônica, mista (eletrônica e iônica) ou molecular e são empregadas em dispositivos eletroquímicos que operam tipicamente a altas temperaturas [3]. Dentre estes, pode-se citar principalmente as células a combustível cerâmicas, os sensores de oxigênio, os separadores de ar e os reatores de membrana catalítica, dada a grande importância industrial e/ou científico-tecnológica que apresentam.

2.2.1. Células a Combustível de Eletrólito Sólido (“SOFCs”)

As células a combustível de eletrólito sólido (ou células a combustível cerâmicas) são dispositivos que usam a conversão direta de um combustível gasoso em eletricidade, por meio da combinação eletroquímica de um combustível (como H_2 ou CO , por exemplo) com um oxidante (usualmente o oxigênio), através de um condutor iônico [7].

O mecanismo de operação, conforme mostrado na Figura 2.2 [8], consiste na redução do oxigênio no cátodo (componente poroso para a passagem do ar) e na posterior condução dos íons O^{2-} resultantes, através do eletrólito, até o ânodo (componente poroso para a passagem do combustível). Na interface ânodo-eletrólito, os íons de oxigênio reagem com o combustível, formando água ou CO_2 (dependendo do combustível), enquanto liberam elétrons a um circuito externo [9]. A diferença de potencial que surge à medida que os eletrodos são supridos pelos gases reagentes é da ordem de 1,0 V, e por isso, na prática, esses componentes não são encontrados em unidades simples, mas conectados em série e/ou paralelo, por meio de um separador bipolar ou interconector, formando módulos (“stacks”) capazes de fornecer a voltagem desejada [7].

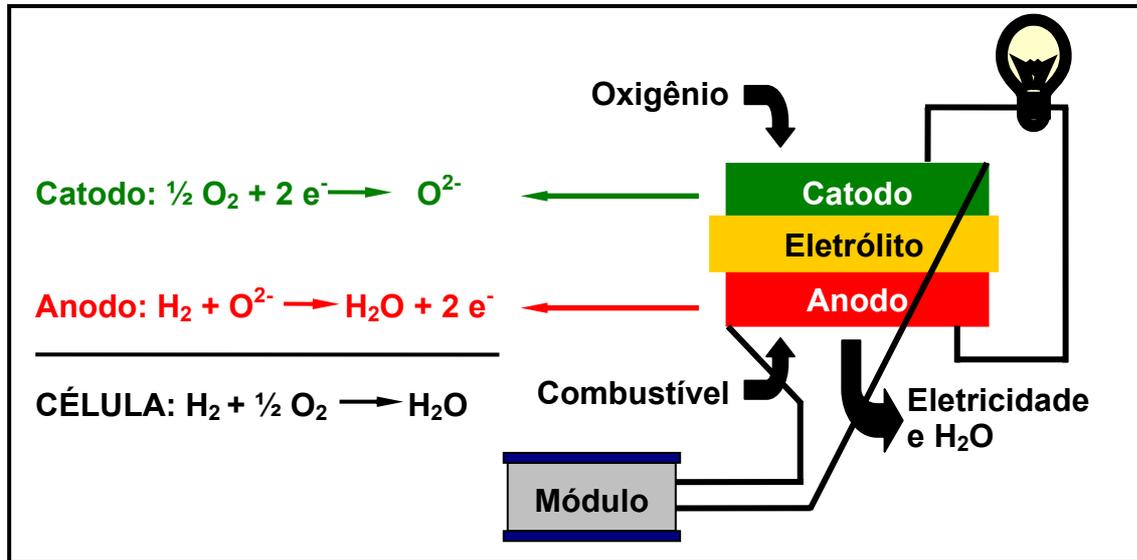


Figura 2.2 - Princípio geral de funcionamento de uma célula a combustível [8].

Como uma célula a combustível converte o potencial químico diretamente em trabalho elétrico, sem a passagem por calor, sua eficiência de conversão não é limitada pelo ciclo de Carnot. Entretanto, uma das maiores dificuldades com as “SOFCs” é que manter as altas temperaturas de operação (por volta de 1000 °C) necessárias para uma condutividade iônica suficiente no eletrólito (usualmente a zircônia estabilizada com ítria, YSZ) pode consumir parte da energia proporcionada pela grande eficiência teórica. Além disso, as condições severas de operação (altas temperaturas, atmosferas altamente oxidantes e redutoras) restringem os materiais usados como eletrodos e interconectores, principalmente quanto à estabilidade e compatibilidade entre eles [7].

Contudo, como são indiscutíveis os benefícios da tecnologia das células a combustível cerâmicas, pesquisas de novos materiais que exibam condutividade de íons O^{2-} a temperaturas mais baixas e/ou a redução do caminho de condução por meio da fabricação de membranas finas ou filmes de eletrólitos (que possam aumentar o fluxo de oxigênio a uma dada temperatura) podem superar as dificuldades técnicas e de custo de produção.

2.2.2. Sensores de Oxigênio

Entre os vários dispositivos eletroquímicos baseados em materiais condutores iônicos, os sensores de oxigênio têm um lugar de destaque devido à sua ampla aplicação prática, quer seja no monitoramento do ambiente para efetivo controle de emissão em motores de automóveis, ou mesmo no monitoramento de processos químicos em tempo real, permitindo um melhor controle da qualidade de produtos.

Sensores são dispositivos que reúnem informações do ambiente e agem como transdutores, convertendo a forma de energia associada com a informação detectada em uma forma na qual ela possa ser facilmente processada. As formas de energia tipicamente envolvidas no processo de monitoramento incluem a química, elétrica, magnética, mecânica, radiante e térmica [10].

Existem vários fatores que determinam a possibilidade de uma tecnologia de sensor, tais como a magnitude da sensibilidade para a propriedade medida, a velocidade de resposta e o custo do produto final, entre outros. Dessa forma, o conhecimento básico dos mecanismos de operação e do comportamento de degradação dos sensores (refletido principalmente no aumento do tempo de resposta, devido à redução na cinética de transferência de carga [11]) é necessário para a exploração de todo o potencial dos materiais existentes e métodos para obter novas tecnologias avançadas, adequadas e confiáveis.

A pressão parcial de oxigênio pode ser determinada eletroquimicamente pela medida da diferença de potencial entre dois eletrodos porosos, depositados sobre uma célula eletroquímica consistindo de uma membrana de eletrólito sólido, conforme é mostrado na Figura 2.3, que esquematiza um sensor de oxigênio para escapamento de automóveis. A reação de transferência total de carga sobre ambos os lados da célula é dada pela Equação 2.1,



onde O^{2-} representa o oxigênio da rede no eletrólito sólido e e^- representa um elétron associado ao eletrodo.

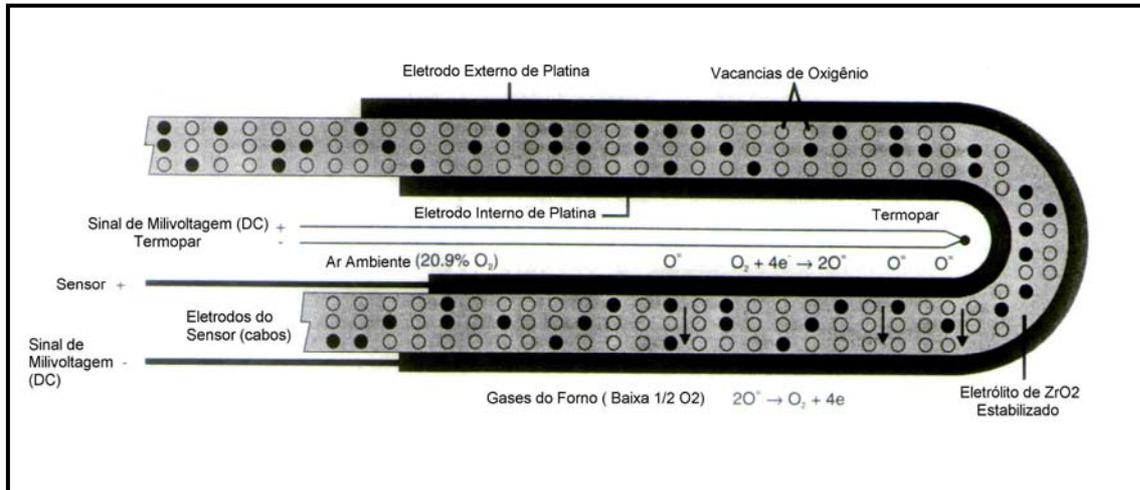


Figura 2.3 – Sensor de oxigênio para monitoramento de exaustão de gases em escapamento de automóveis [12]

Conseqüentemente, a força eletromotriz (E) da célula, relaciona-se com as pressões parciais de oxigênio sobre ambos os lados da membrana, através da Equação de Nernst (Equação 2.2)

$$E = \frac{R.T}{4F} \ln \frac{pO_2''}{pO_2'} \quad (2.2)$$

onde pO_2'' e pO_2' são as pressões parciais de oxigênio sobre ambos os lados da amostra, e F é a constante de Faraday (96,485 kC/mol) [13].

Na Equação 2.2, assume-se que o oxigênio adsorvido nas superfícies do eletrodo está em equilíbrio com o oxigênio na fase gasosa. No caso onde um dos eletrodos está exposto a uma mistura gasosa reativa, a força eletromotriz da célula torna-se um reflexo da atividade termodinâmica do oxigênio sobre o eletrodo em questão (levando-se em conta que não ocorra um potencial misto). Dessa forma, conforme é mostrado na Equação 2.3,

$$E = \frac{R.T}{4F} \ln \frac{\alpha_o^2}{pO_2'} \quad (2.3)$$

onde α_o é a atividade termodinâmica do oxigênio sobre o eletrodo.

Entretanto, em vários sensores para gases poluentes da atmosfera, a Lei de Nernst não é seguida, mas uma simples proporcionalidade entre a voltagem da célula e a concentração é usada para detecção (sensores de não-equilíbrio) [14].

O sensor de oxigênio de maior sucesso comercial é aquele que utiliza a zircônia como eletrólito sólido. Os sensores de oxigênio baseados em ZrO_2 são amplamente utilizados para se determinar a concentração de oxigênio em metais e vidros fundidos e, indiretamente, a concentração de elementos redutores, tais como carbono, fósforo ou manganês em aços, e ainda em escapamento de motores a combustão em automóveis

No entanto, para diversas outras aplicações, como por exemplo o monitoramento de águas ou a medida do oxigênio dissolvido no sangue arterial, é necessário o desenvolvimento de outros materiais condutores de O^{2-} que operem a menores temperaturas ou o uso de filmes ou membranas mais finas dos materiais condutores conhecidos.

2.2.3. Membranas de Separação de Oxigênio do Ar (Geradores de Oxigênio)

O mecanismo para o bombeamento de oxigênio é essencialmente o inverso do sensor de oxigênio: uma voltagem aplicada (E) produz uma diferença de pressão parcial de oxigênio sobre os lados de um eletrólito sólido, de acordo com a equação de Nernst. Dessa forma, um dispositivo pode ser usado para separar o oxigênio do ar ou de outros gases específicos e obter, por exemplo, nitrogênio ou argônio livres de O_2 . Em outros casos, o oxigênio puro é o produto desejado do processo de separação, o qual é frequentemente usado em processos de oxidação química, processos de combustão industrial, soldagens e geração de O_2 para medicina [15].

A destilação criogênica é o processo mais utilizado para a produção de O_2 de alta pureza (95%) em larga escala (50-2000 toneladas/dia). Alguns contaminantes no ar comprimido de alimentação, tais como H_2O , CO_2 e hidrocarbonetos, são removidos previamente para prevenir o bloqueio dos

trocadores de calor e evitar o acúmulo de resíduos na coluna de destilação [16]. Entretanto o custo para a remoção desses contaminantes é alto, devido ao equipamento de destilação necessário, além do gasto de energia.

O argônio natural é um dos produtos do processo de separação criogênica do ar. Nesse estágio ele contém de 2 a 7 % de oxigênio, que deve ser removido antes de seu uso em aplicações de atmosfera inerte; contudo, devido à proximidade dos pontos de ebulição do Ar (87,28 K) e do O₂ (90,19 K), uma purificação adicional do argônio torna-se extremamente dispendiosa.

Por outro lado, um separador de ar construído a partir de um condutor de íon óxido (livre de poros e defeitos) é completamente seletivo para o oxigênio e oferece significativas vantagens sobre os métodos baseados na tecnologia convencional [17]. A aplicação de uma diferença de potencial elétrico através da cerâmica condutora iônica “bomba” os O²⁻ contra um gradiente de pressão desfavorável, a uma taxa suficiente para induzir a separação. Para tanto é preferível se ter, concomitantemente, uma condução iônica e eletrônica, o que torna desnecessário um circuito externo para evitar o consumo de carga da membrana.

Entretanto existem ainda alguns problemas com essa tecnologia alternativa, relacionados a custos e ineficiência do processo, tais como perdas de potencial associados com a resistência ôhmica do eletrólito e dos eletrodos, além de processos de transferência de carga, adsorção e difusão superficial de oxigênio e íons óxido, que acarretam em um aumento do potencial teórico necessário (segundo a equação de Nernst) para atingir uma dada pO₂ [18].

Além disso, os separadores de ar devem operar a temperaturas acima de 800 °C para que o material cerâmico para eletrólito (tipicamente a YSZ) apresente condução iônica apreciável. Dessa forma, uma tentativa de se minimizar esses problemas é o desenvolvimento de materiais que conduzam O²⁻ a mais baixas temperaturas (200-400 °C) ou então diminuir a espessura da membranas para diminuir o caminho para condução, resultando em um aumento no fluxo total de oxigênio a uma dada temperatura, com a diminuição do sobrepotencial necessário [19].

2.2.4. Reatores de Membrana Catalítica

A possibilidade de incluir a separação do ar “in-line” em um processo químico torna-se particularmente atrativo para o uso dos reatores de membrana catalítica em reações de oxidação parcial. As reações de oxidação parcial estão entre as mais difundidas em uso na indústria, e são responsáveis por um número de importantes intermediários orgânicos, conforme é mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Processos industriais de oxidação parcial para a obtenção de alguns importantes intermediários orgânicos [20].

REAGENTE ORGÂNICO	PRODUTO	CATALISADORES UTILIZADOS
Naftaleno	Anidrido maleico	V_2O_5
Metanol	Formaldeído	$Fe_2(MoO_4)_3 + MoO_3$ ou Ag
Propileno	Acroleína	Molibdatos de bismuto
Metano	“Syngas” (CO + H ₂)	Catalisadores baseados em Rh
Metano	Etileno	Catalisadores baseados em Rh
1-buteno	Butadieno	Catalisadores baseados em Bi

A tecnologia para a realização dessas reações em escala industrial usa um reator no qual uma mistura de reagentes e gases inertes flui sobre um catalisador; ar ou oxigênio é injetado no início do fluxo e em pontos intermediários. Os reagentes tendem a diminuir com a distância a partir das admissões de oxigênio, e a seletividade para o produto de oxidação parcial desejado é baixa na região próxima à admissão, devido à oxidação completa pela alta pO_2 . Além disso, os materiais orgânicos devem ser diluídos a baixas concentrações com gases inertes para evitar explosões. Tais gases diluentes criam uma necessidade adicional de processos de separação posteriores [20].

Em virtude disso, são claros os potenciais benefícios de se utilizar um reator de membrana geométrico, onde os componentes dos reagentes são mantidos separados por uma barreira seletiva para o oxigênio. Em plantas

onde o O_2 puro é o reagente desejado, o sistema de reator de membrana elimina a necessidade de separação criogênica do ar. A habilidade de se adicionar o oxigênio contínua e gradualmente ao fluxo de reagentes pode aumentar as taxas de conversão e a seletividade para os produtos de oxidação parcial desejados. A modulação da injeção de oxigênio pela variação de pressão parcial ou do potencial elétrico resulta em um controle de reação mais preciso que aquele observado com a injeção em pontos localizados. Além disso, a possibilidade de um “escape” para o oxigênio permite o uso de estoques de abastecimento puros (não-diluídos) e reduz a necessidade de separação posterior.

Entretanto ainda existe uma grande limitação para as reações de conversão usando tais membranas. A grande maioria das oxidações parciais (todas as listadas na Tabela 2.1 inclusive, com exceção para aquelas envolvendo o metano) ocorre melhor entre 200 e 600 °C, abaixo portanto das temperaturas onde é esperada a ocorrência de um fluxo satisfatório de oxigênio nos eletrólitos de zircônia (material tradicionalmente utilizado como condutor de O^{2-}). Apesar dos esforços em aumentar a atividade dos catalisadores da oxidação parcial pela fabricação de membranas mais finas de YSZ ou por dopagem com Bi_2O_3 (para promover uma condução eletrônica adicional), os números de conversão não são suficientemente altos [21].

Dessa forma, os principais obstáculos para a construção de reatores de membranas catalíticas comercialmente úteis incluem: *i)* melhoria dos fluxos de oxigênio a temperaturas desejadas para as reações parciais; *ii)* adequação das taxas de fornecimento de oxigênio às taxas de reação, para otimizar o produção e a seletividade e *iii)* questões de transferência de calor e de projeto.

Apesar de alguns desses fatores serem problemas de engenharia química, os avanços iniciais devem partir da área da química dos materiais. Novos condutores de íons oxigênio com boa resistência e altos fluxos a menores temperaturas precisam ser desenvolvidos, sendo ainda de fundamental importância os métodos de fabricação para a obtenção de membranas finas e livres de defeitos [21].

2.3. Teoria da Condução Iônica em Sólidos [22,23]

O transporte rápido de oxigênio em membranas cerâmicas densas é um fenômeno de grande interesse de aplicação em dispositivos eletroquímicos de alta temperatura. Embora um grande número de trabalhos nessa área tenha sido publicado em literatura nos últimos anos, poucas são as pesquisas sobre as tendências que governam a condução iônica [24].

A condutividade iônica (σ) é dada pela soma dos produtos da concentração n_i e da mobilidade μ_i dos portadores de carga q_i ($\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i$).

No caso dos condutores iônicos de oxigênio, a condução ocorre via vacâncias aniônicas, segundo a Equação 2.4,

$$\sigma_V = C_V q_V \mu_V \quad (2.4)$$

onde o subscrito V significa vacância e C_V é o número de vacâncias por unidade de volume (em cm^3). O termo C_V é representado pela Equação 2.5,

$$C_V = \left[V \ddot{o} \right] \left\{ 1 - \left[V \ddot{o} \right] \right\} N_0 \quad (2.5)$$

onde N_0 é o número de sítios de oxigênio por unidade de volume.

A mobilidade iônica, por sua vez, é descrita por sua difusividade (D) correspondente, conforme a Equação 2.6 (relação Nernst-Einstein),

$$\mu = qB = \frac{qD}{kT} \quad (2.6)$$

onde B é a mobilidade absoluta, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta.

A difusividade pode ser escrita pela Equação 2.7,

$$D = a^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (2.7)$$

sendo a = distância de salto de cada vacância, ν_0 uma frequência de vibração da rede e ΔS_m e ΔH_m a entropia de ativação e a entalpia de ativação para difusão, respectivamente.

Dessa forma, substituindo-se as Equações 2.6 e 2.7 na Equação 2.5, a condutividade iônica pode ser expressa de acordo com a Equação 2.8.

$$\sigma T = A' \left[V \ddot{o} \right] \left\{ 1 - \left[V \ddot{o} \right] \right\} \exp \left(- \frac{\Delta H_m}{kT} \right) \quad (2.8)$$

sendo o fator pré-exponencial $A' = (4e^2/k)a^2 v_0 N_0 \exp(\Delta S_m/k)$.

Para pequenos valores de $[V \ddot{o}]$, a forma geral da condutividade iônica é descrita pela Equação 2.9, onde ΔH_{at} é a soma das entalpias de migração e formação das vacâncias ($\Delta H_{at} = \Delta H_m + \Delta H_f/2$).

$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left(- \frac{\Delta H_{at}}{kT} \right) \quad (2.9)$$

Entretanto, a condutividade elétrica total σ_t de um sólido é a soma das condutividades parciais dos portadores iônicos e eletrônicos (elétrons, e , e buracos eletrônicos, h), conforme a Equação 2.10.

$$\sigma_t = \sigma_{ion} + \sigma_e + \sigma_h \quad (2.10)$$

Essas condutividades parciais são expressas de acordo com as Equações 2.11 a 2.13 [25], levando-se em conta o caso dos óxidos.

$$\sigma_{ion} = \sigma_{ion}^0 \exp \left(- \frac{\Delta H_{at}}{kT} \right) \quad (2.11)$$

$$\sigma_h = \sigma_h^0 P_{O_2}^{1/n} \exp \left(- \frac{\Delta H_{at}}{kT} \right) \quad (2.12)$$

$$\sigma_e = \sigma_e^0 P_{O_2}^{1/n} \exp \left(- \frac{\Delta H_{at}}{kT} \right) \quad (2.13)$$

onde P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio, σ^0 é um fator pré-exponencial e n é o fator determinado por uma estrutura de defeito predominante.

As Equações 2.11 a 2.13 determinam os domínios de condução, os quais são mostrados esquematicamente na Figura 2.4.

Para se obter um material que seja condutor de íon oxigênio “puro” (um eletrólito sólido), o nível de qualquer contribuição eletrônica para a condutividade elétrica total deve ser desprezível. Esse comportamento não é fácil de ser alcançado, visto que mesmo concentrações muito baixas de portadores eletrônicos causam um componente eletrônico significativo devido à mobilidade muito alta dos elétrons e buracos eletrônicos em comparação com as mobilidades iônicas [26].

Para favorecer uma alta mobilidade do íon óxido, são necessários alguns requisitos básicos [27].

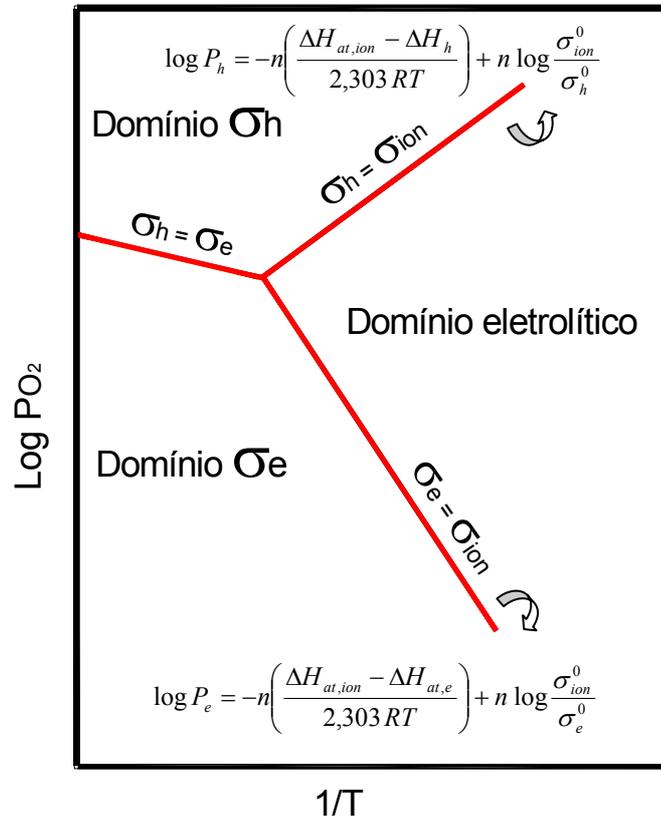


Figura 2.4 – Relação entre o domínio do eletrólito e os domínios eletrônicos, no plano $\log pO_2$ versus $1/T$ [25].

Para a difusão eficiente, é necessária a existência de um número adequado de sítios cristalográficos vacantes equivalentes, a fim de permitir os saltos de O^{2-} . Se esses sítios estão, a princípio, completamente ocupados por ânions, essa condição é alcançada por dopagem, usando um cátion substituinte aliovalente (de valência diferente) no composto matriz. Tais fases deficientes de oxigênio exibem mobilidade do íon óxido e pertencem à classe dos condutores iônicos extrínsecos. O critério de sítios cristalográficos equivalentes pode ser satisfeito naturalmente. Esse é o caso dos materiais que já contém uma porcentagem de sítios de oxigênio desocupados, os quais são chamados de condutores intrínsecos.

O critério de equivalência de energia entre os muitos sítios é mais facilmente satisfeito quando a rede cristalina pertence a um sistema de alta simetria. Essa é a razão pela qual a maioria dos condutores rápidos de íons oxigênio exibe uma célula unitária cúbica ou quase cúbica.

As necessidades geométricas entre raios de cátion e ânion, levando a uma estabilidade ótima da estrutura cristalina, podem ser facilmente calculadas para simetrias cúbicas. O desvio dessa razão ideal deve ser minimizado para prevenir distorções.

Outro parâmetro importante é a polarizabilidade do cátion na estrutura hospedeira. Para saltar de um sítio a outro disponível, o O^{2-} deve atravessar um obstáculo usualmente delimitado por cátions. Sendo polarizáveis, os cátions podem deformar-se durante o mecanismo de saltos, diminuindo a energia de ativação para o fenômeno e tornar essa passagem muito mais fácil. Além disso, um efeito adicional pode ocorrer se a polarizabilidade do cátion resulta da presença de pares eletrônicos ativos isolados. Nesse caso, um acompanhamento dinâmico do salto do ânion pode aumentar a mobilidade.

2.4. Aspectos Estruturais dos Condutores de Íons Óxido

Para a obtenção de condutores iônicos com propriedades otimizadas, a estrutura cristalina deve apresentar uma interação eletrostática reduzida entre os elementos da rede cristalina e os íons móveis.

Devido aos critérios necessários para uma mobilidade adequada dos íons, os condutores rápidos de O^{2-} adotam um número limitado de estruturas.

2.4.1. Estruturas Fluorita e Tipos Relacionados

A estrutura fluorita é a mais estudada e melhor conhecida classe de eletrólitos óxidos. A estrutura cristalina consiste de uma rede cúbica com íons oxigênio nos sítios tetraédricos e cátions nos pontos de rede de face centrada. A fórmula geral de um óxido fluorita é AO_2 , onde A é um grande cátion tetravalente.

Os condutores de íons oxigênio baseados em zircônia (ZrO_2) são os materiais mais utilizados como eletrólitos sólidos em células a combustível cerâmicas e sensores de oxigênio, por se adequarem satisfatoriamente às necessidades para esse componente [28].

O cátion Zr^{4+} é pequeno demais para sustentar a estrutura fluorita, e a zircônia é estável nessa estrutura somente a altas temperaturas ou então quando o íon Zr^{4+} é parcialmente substituído por outro (normalmente de maior tamanho). Essa dopagem é usualmente feita pela substituição do cátion hospedeiro por um terra rara ou um alcalino-terroso [26]. A adição de óxidos aliovalentes dopantes como CaO , MgO , Sc_2O_3 e Y_2O_3 estabiliza a estrutura cúbica fluorita do ZrO_2 e promove a substituição direta de cátions hospedeiros Zr^{4+} por cátions di ou trivalentes, que criam uma grande concentração de vacâncias de oxigênio pela compensação de carga. Embora dopantes como Yb_2O_3 e Sc_2O_3 resultem em maiores valores de condutividade para ZrO_2 , devido a fatores de disponibilidade e custo, a zircônia estabilizada por Y_2O_3 (YSZ) é a mais freqüentemente indicada como eletrólito sólido [29].

Entretanto uma grande desvantagem do uso do YSZ em dispositivos eletroquímicos é a necessidade de altas temperaturas de operação, devido às baixas condutividades do íon oxigênio apresentada pela YSZ a temperaturas menores que $800^\circ C$. Estas altas temperaturas de operação causam sérios problemas, tais como restrições severas na escolha de materiais, sinterização do eletrodo, tensões mecânicas devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica [30], além de reações deletérias nas interfaces eletrodo-eletrólito devido a interdifusão de espécies que levam à formação de camadas resistivas favorecidas termodinamicamente, muitas vezes limitando a performance destes dispositivos pelo aumento da impedância da célula [31].

Para tanto, outros óxidos condutores de O^{2-} com a estrutura cúbica fluorita foram estudados [32]. O óxido de cério (CeO_2) dopado com CaO , Y_2O_3 , assim como vários outros óxidos de terras raras, mostrou-se um excelente condutor de O^{2-} , exibindo uma maior condutividade e uma menor energia de ativação para condução quando comparada à zircônia estabilizada. Entretanto o seu uso na substituição do ZrO_2 tem o inconveniente de, sob condições redutoras,

apresentar uma contribuição eletrônica apreciável na condutividade (pela redução relativamente fácil dos íons Ce^{4+} para Ce^{3+}). Essa condutividade mista resulta em um menor número de transporte iônico, implicando não só em uma perda de eficiência, mas também em uma diminuição da voltagem de circuito aberto disponível do dispositivo [33].

O óxido de bismuto (Bi_2O_3) estabilizado pela dopagem com óxidos de ítria ou de terras raras mostra a mais alta condutividade a temperaturas comparáveis. Em certa faixa de composição, os valores das condutividades do Bi_2O_3 são uma ou duas ordens de grandeza maiores que a da zircônia estabilizada a temperaturas correspondentes. Entretanto a principal desvantagem desse material é a sua facilidade em se reduzir sob baixas pressões parciais de oxigênio ($p\text{O}_2$), decompondo-se em bismuto metálico em $p\text{O}_2$ por volta de 10^{-8} Pa, a 600°C [34].

Devido a uma relação bastante próxima com a estrutura fluorita, os materiais do tipo pirocloro também foram investigados [27]. A estrutura, cuja fórmula geral pode ser escrita como $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, consiste de um arranjo de oito unidades de fluorita ordenadas, cada uma tendo uma vacância natural de oxigênio.

A ordenação na estrutura dos pirocloros estequiométricos acarreta em características não satisfatórias para condução. Entretanto, a introdução de vacâncias extras desordenadas pode levar a materiais mais interessantes. Os melhores desempenhos nesse sentido foram relatados para os óxidos de titânio e gadolínio ($\text{Gd}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,95}$), exibindo um valor de condutividade iônica pura de $5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a 800°C , sob uma ampla faixa de $p\text{O}_2$ (10^{-1} a 10^{-20} atm) [35].

2.4.2. Estrutura Perovskita e Tipos Relacionados

Vários eletrólitos sólidos com a estrutura perovskita têm sido identificados, baseados na relação empírica entre a energia de ativação para condução do íon oxigênio e o volume livre das estruturas de rede [29].

A fórmula geral corresponde à ABO_3 , na qual os sítios cristalográficos do oxigênio são totalmente preenchidos. Dessa forma, assim como para as fluoritas, é necessária a dopagem para se gerar vacâncias de oxigênio.

Tipicamente, o cátion do sítio *A* é grande, tal como um terra rara, sendo coordenado pelos ânions na rede. O cátion do sítio *B* é tipicamente menor e freqüentemente um metal de transição. É coordenado por seis oxigênios, formando octaedros BO_6 ; é através de distorções desses octaedros que ocorrem desvios da simetria cúbica perfeita [26]. Os óxidos perovskitas são muito interessantes por possuírem dois sítios que podem ser substituídos por cátions de menor valência, levando a uma gama muito mais ampla de materiais condutores de íon oxigênio possíveis.

Um dos materiais mais promissores é o galato de lantânio dopado com Sr (para os sítios de lantânio) e Mg (para os sítios de Ga). Os $La(Sr)Ga(Mg)O_{3-\alpha}$ (denominados como LSGM) [36] possuem uma excelente condutividade do íon oxigênio (a 800 °C é a mesma que a da YSZ a 1000 °C [37]) sob uma ampla faixa de pressões parciais de oxigênio.

Muitos materiais perovskita oferecem a oportunidade, sob pO_2 apropriada, de combinar condutividade iônica e eletrônica. Por essa razão, tais materiais são particularmente investigados como condutores mistos no desenvolvimento de membranas densas regidas por gradiente de pressão [38].

As brownmilleritas são estruturas bastante próximas às perovskitas. A fórmula geral é $A_2(BB')O_5$. O grande número de sítios de oxigênio desocupados favorece o volume livre da estrutura, mas também o ordenamento a longo alcance (ao longo da direção 110) e a distorção da estrutura. Ao invés dos blocos octaédricos como nas perovskitas, as brownmilleritas exibem octaedros distorcidos alternados com blocos tetraédricos. Um material típico pertencente a essa família é o $Ba_2In_2O_5$. A condutividade a 800 °C é igual a $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. O aumento da entropia surgido da temperatura leva a uma transição de fase brownmillerita-perovskita a alta temperatura, acompanhada por um salto de condutividade [27].

2.4.3. A Família LAMOX [39]

A série de compostos LAMOX tem como matriz o molibdato de lantânio ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$), que apresenta uma transição de primeira ordem de monoclinica à cúbica a 580 °C. Associada a essa transição observa-se um aumento abrupto na condutividade por cerca de duas ordens de grandeza, alcançando um valor de $0,03 \text{ S.cm}^{-1}$, a 720 °C.

A fase de alta temperatura pode ser estabilizada pela substituição do La^{3+} por K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} ou Bi^{3+} , ou ainda substituindo-se o Mo^{6+} por V^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} ou W^{6+} . Essa forma tem uma relação bastante próxima com a do $\beta \text{ SnWO}_4$ ($\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_8$).

No $\beta \text{ SnWO}_4$, os elétrons das camadas mais externas dos íons Sn^{2+} formam pares de elétrons isolados (“lone electron pairs”) que são projetados em uma vacância do íon oxigênio. Assumindo a ocupação de um volume equivalente de um ânion por par isolado Sn^{2+} , duas unidades SnWO_4 podem ser escritas como $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_8\text{E}_2$, onde E representa o par isolado Sn^{2+} . A substituição de Sn por La, W por Mo e dois pares isolados por um O e uma vacância(\square) leva à $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_8+\square$ Essa relação sugere uma nova forma de designar condutores de íons óxido, que consiste em partir de um óxido misto contendo um elemento com par isolado de oxidação $n+$, e substituir este elemento por um sem par isolado (para liberar o sítio cristalográfico previamente ocupado por um par isolado) com um estado de oxidação $n+1$ (para trazer um íon óxido extra e deixar uma vacância para cada dois cátions substituídos).

Entretanto, o conteúdo de Mo deste material torna-o suscetível a redução e, portanto, um desenvolvimento significativo deste material é necessário antes de sua utilização comercial [26].

2.4.4. Estrutura Apatita

Uma descoberta recente no campo dos condutores iônicos são os óxidos com a estrutura da apatita, sendo que a maioria das pesquisas tem se dedicado a composições baseadas em lantânio, notavelmente germanatos e silicatos de composição $\text{La}_{10-x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+y}$ e $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+y}$.

Esses materiais possuem níveis relativamente altos de mobilidade de íon óxido com um material dopado com Sr, $\text{La}_9\text{SrGe}_6\text{O}_{26,5}$, atingindo $0,14 \text{ S cm}^{-1}$ a $950 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperaturas menores, essa composição apresenta valores de condutividade iônica maiores que YSZ por meia ordem de magnitude [40].

Entretanto, esses materiais necessitam particularmente de altas temperaturas para síntese e sinterização, e pouco ainda é conhecido de sua compatibilidade e desempenho com os materiais de eletrodos usuais [26].

2.4.5. A Família $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$

O íon Bi^{3+} apresenta aspectos específicos de alta polarizabilidade e atividade eletroquímica sob dissociação de moléculas de oxigênio [27], entre outros, o que faz com que a pesquisa de novos materiais baseados em bismuto seja bastante interessante.

Uma das classes de condutores de íons oxigênio mono-dimensional baseada em bismuto possui como matriz o composto $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$, que faz parte de uma solução sólida no ternário $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$. Ela cristaliza no sistema triclínico e transforma-se reversivelmente à forma monoclínica, a $310 \text{ }^\circ\text{C}$. A estrutura é constituída por colunas covalentes $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]$ extendendo-se ao longo da direção [010] e separadas por uma área iônica altamente desordenada (como líquido), baseada em unidades $\text{Bi}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{41}$.

A substituição pode ser feita facilmente em sítios catiônicos pertencentes ao domínio iônico da estrutura (Bi^{3+} por Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Ba^{2+} , e Mo^{6+} por P^{6+} ou W^{6+}) e usualmente resulta na estabilização da forma monoclínica a temperatura ambiente. Entre as substituições realizadas, os maiores valores de condutividade foram observados com W^{6+} [41]

2.4.6. A Família Aurivillius

Ao contrário do que acontece, por exemplo, com algumas perovskitas que contém cátions de grande tamanho (tais como Ba^{2+} e Sr^{2+}) no sítio A, onde o aumento da polarizabilidade do cátion leva a uma diminuição da condutividade iônica pelo aumento da covalência e reforço das ligações M-O, as fases Aurivillius beneficiam-se da polarizabilidade do cátion sem aumentar a força da ligação de íons móveis [27].

A estrutura básica é a do Bi_2MoO_6 , constituída por camadas covalentes $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, alternadas com camadas iônicas $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Um dos principais aspectos específicos dessa estrutura é que os pares isolados de bismuto se situam direcionados na camada perovskita. Assim, íons oxigênio fracamente ligados nas camadas perovskitas tem a vantagem de se moverem facilmente no plano *ab*, enquanto que os íons óxido ligados ao Bi^{3+} não participam na difusão, devido às fortes ligações covalentes Bi-O, mas contribuem extensivamente para a estabilidade da estrutura.

Não há vacâncias de oxigênio presentes na camada perovskita do Bi_2MoO_6 , mas a substituição do Mo^{6+} por um cátion de menor valência permite alcançar esta condição. O uso de V^{5+} é uma boa escolha, devido a acomodar facilmente uma coordenação octaédrica, além da triangular bipiramidal e tetraédrica, as quais necessariamente também ocorrem nas camadas deficientes de oxigênio. Por essa substituição, sintetizou-se o vanadato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) [42].

No $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, as camadas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ continuam invariadas; entretanto muitas vacâncias são distribuídas pelas camadas perovskitas, de acordo com a fórmula geral $(\text{VO}_{3,5})^{2-}$, (a qual é deficiente em oxigênio), formando o composto $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{VO}_{3,5} \square_{0,5})^{2-}$, onde \square refere-se a vacâncias de oxigênio, o que possibilita a condução iônica [43, 44].

O vanadato de bismuto exibe três fases polimórficas (α , β e γ), dependendo da temperatura, conforme é mostrado no diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ na Figura 2.5 [45].

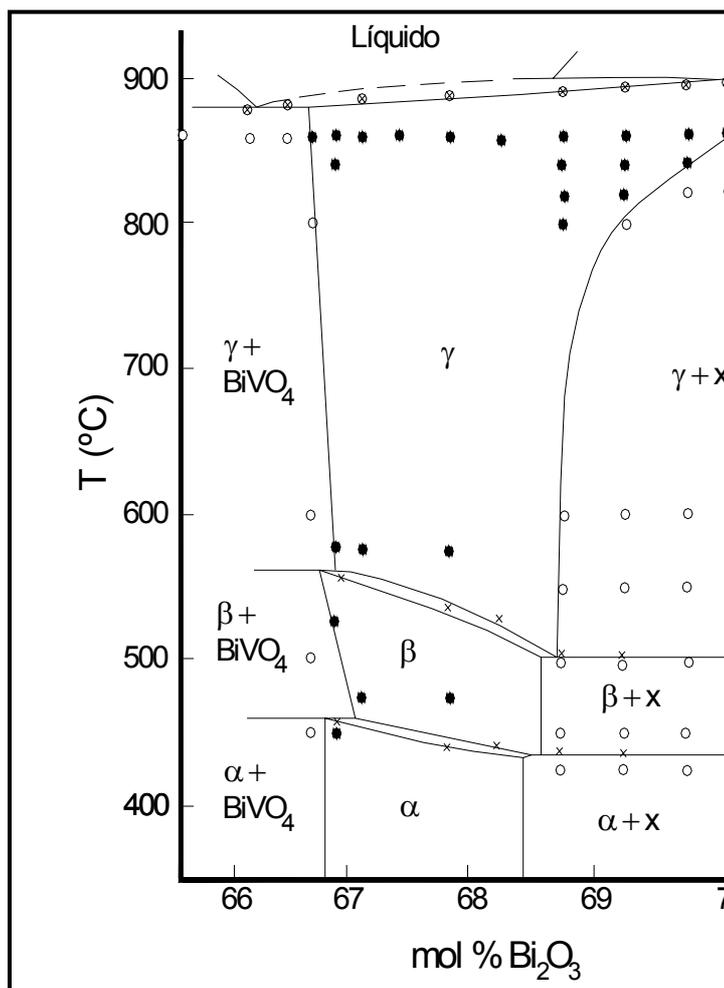


Figura 2.5 – Diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. Estabilidade estequiométrica de soluções sólidas do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$: (\otimes) temperatura de fusão de pastilhas; (x) temperaturas de transição no aquecimento por DTA; (\bullet) substância pura e (O) substância multifásica. A identidade da fase X não é conhecida [45].

O polimorfo α (monoclínico) é estável a partir da temperatura ambiente até 430 °C; β (ortorrômbico) se estabiliza entre 430 °C e 570 °C; e a fase γ (tetragonal) entre 570 °C até a faixa de fusão, por volta de 870 °C.

Combinando-se os dados de difração de raios X de monocristais e de difração de nêutrons de pós, as estruturas cristalinas dos três polimorfos do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ foram refinadas [46]. Apesar de todos apresentarem a estrutura bem definida de camadas de $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ espaçadas por blocos $\text{VO}_{3,5}$, o ordenamento das vacâncias de oxigênio nesses blocos é que os difere e explica seus

diferentes desempenhos com relação à condutividade e correspondentes energias de ativação para condução.

A maior desordem é observada no polimorfo γ de alta temperatura, que varia de 66,7 a 70,4% em mol de Bi_2O_3 , onde todos os átomos de oxigênio do ambiente de coordenação do vanádio estão desordenados e envolvidos no processo de difusão. Tal situação está associada com uma menor energia de ativação, sendo a condutividade nessa fase uma das mais altas já registradas para um condutor de íon óxido ($\sigma_{600\text{ }^\circ\text{C}} = 0,2\text{ S.cm}^{-1}$) [42]. Tal estrutura é mostrada na Figura 2.6 [46].

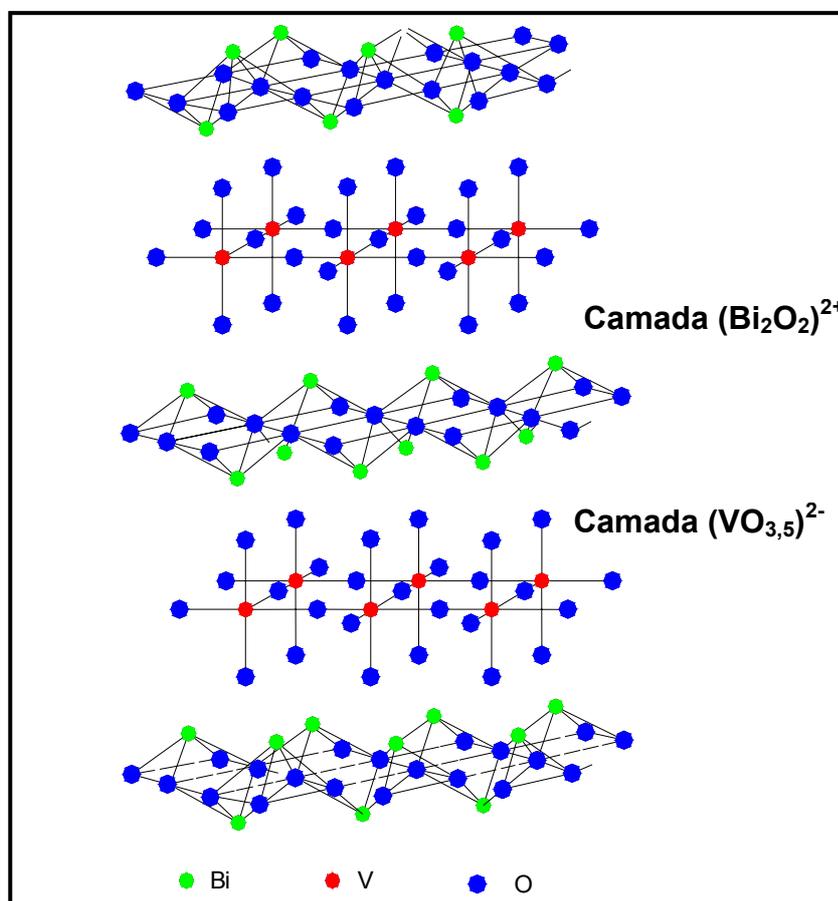


Figura 2.6 – Estrutura esquemática da fase γ do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [46].

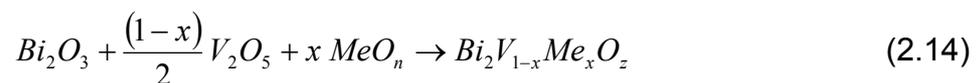
O polimorfo α , de temperatura ambiente, caracteriza-se também por uma desordem complexa, mas envolvendo apenas um número limitado de átomos de oxigênio, levando a uma menor condutividade e uma maior energia de ativação.

O polimorfo β é caracterizado por uma alta energia de ativação ainda mais alta, devido a uma estrutura mais ordenada, onde um de dois ambientes V-O exibe uma desordem mais simples [46].

A partir da estrutura em camadas da família Aurivillius, pode-se antecipar uma anisotropia elétrica [47] da fase $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. De fato, os valores de condutividade iônica, medidos na direção paralela às camadas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, σ_{\parallel} , são duas ordens de grandeza maiores que ao longo da direção perpendicular, σ_{\perp} , o que está de acordo com a configuração bi-dimensional da vacância de oxigênio ao longo da direção paralela à camada covalente.

2.5. As Cerâmicas BIMEVOX

A condutividade da fase vanadato de bismuto a baixa temperatura pode ser aumentada pela substituição parcial do vanádio (e/ou bismuto) por outros íons metálicos da mesma ou de diferentes valências no composto $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, que levam à formação de vacâncias aniônicas adicionais. Tal substituição parcial (ou dopagem), cuja reação pode ser escrita segundo a Equação 2.14, permite a estabilização da fase condutora.



sendo os índices n e z dependentes do estado de valência do cátion metálico substituinte (dopante) Me , e x a substituição molar do vanádio pelo cátion metálico [48]. Esses novos compostos são chamados de BIMEVOX.

Muitos exemplos deste tipo de substituição têm sido relatados [43,49,50,51] os quais revelam a habilidade do vanádio em ser substituído por uma grande variedade de cátions com diferentes tamanhos e estados de valência, tais como os dos elementos da primeira, segunda e terceira séries de transição, bem como os alcalinos e os alcalino-terrosos.

O tipo de estrutura que se forma depende muito dos raios iônicos dos cátions metálicos dopantes e de suas concentrações. Isto influencia o número de vacâncias iônicas e, conseqüentemente, afeta a condutividade iônica que é

diretamente dependente dos defeitos estruturais e dos efeitos do aprisionamento dos íons O^{2-} [52].

Praticamente quase todas as fases dos compostos BIMEVOX que são condutoras aniônicas de O^{2-} bidimensionais exibem um nível semelhante de condutividade na faixa de altas temperaturas (entre 450 e 750 °C). Contudo, existem algumas diferenças marcantes em baixas temperaturas (de 150 a 450 °C), dependendo do tipo de estrutura estabilizada à temperatura ambiente e da natureza química do dopante para uma dada estrutura [53].

As maiores condutividades são exibidas pelo vanadato de bismuto substituído por cobre (BICUVOX). Através de estudos de difração de raios X e de nêutrons [43,49], observou-se que a estabilização da fase γ - $Bi_4V_2O_{11}$ é alcançada, a temperatura ambiente, pela substituição do vanádio por íons cobre entre $0,07 \leq x \leq 0,2$; entretanto considera-se quando $x=0,1$ (correspondendo ao $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$, denominado “BICUVOX.10”) a condutividade é máxima para essa série de compostos, atingindo, a 300 °C, valores de 50 a 100 vezes maiores que qualquer outro eletrólito sólido nesta faixa de temperatura [48].

A substituição de vanádio por cobre no $Bi_4V_2O_{11}$ influencia notavelmente a anisotropia da condutividade elétrica ao longo da direção paralela à camada $(Bi_2O_2)^{2+}$, resultando em um grande aumento da condutividade, enquanto que na direção perpendicular tal aumento é muito menos pronunciado. Isso confirma o mecanismo de condução bi-dimensional [47].

Outros cátions substituintes também resultam em γ -vanadatos de bismuto com bom desempenho no campo dos óxidos difusores de ânions, como é o caso do BIFEVOX, o qual pode ser explicado pelo alto caráter iônico da ligação Fe-O e pela possibilidade dos íons Fe^{3+} adotarem tanto coordenações tetraédricas como octaédricas [53]. Segundo estudos posteriores [54,55], a dopagem com o ferro não é um simples processo de substituição. O aumento do conteúdo de ferro resulta em uma diminuição no conteúdo de oxigênio e no aparecimento de dois diferentes domínios estruturais, que crescem juntos numa razão variável em função do teor desse dopante, apesar de conterem V^{5+} e Fe^{3+} em uma distribuição aleatória.

A microestrutura em ambos os domínios, junto com a composição química é interpretada em termos de ordenamento curta distância-longa distância dos poliedros V-O e Fe-O nas camadas perovskitas da estrutura básica, e o efeito de substituição do ferro é uma redução sistemática da condutividade a temperatura ambiente e um aumento na energia de ativação para condução.

Entre os diversos íons tetravalentes analisados como dopantes no sistema BIMEVOX, estudos da condutividade de O^{2-} em função da temperatura (entre 227 e 627 °C) mostram que os vanadatos de bismuto substituídos por Ti^{4+} (que possuem um mínimo de vacâncias de íon oxigênio) exibem maiores valores de condutividade que os substituintes análogos [56], sendo maior até mesmo que a da fase γ do BICUVOX, o qual é considerado o melhor condutor de íon oxigênio conhecido. Tal fato indica que a condutividade dos γ -vanadatos de bismuto substituídos estariam relacionados não só com a concentração de vacâncias, mas também com a “força” de polarizabilidade dos cátions substituintes (potencial iônico) [51].

2.5.1. Modelo para o Mecanismo de Condução nas Cerâmicas BIMEVOX

A partir de medidas de condutividade em BIMEVOX monocristalinos, estabeleceu-se que a condução do íon óxido é essencialmente bi-dimensional, com $\sigma_{\perp} < \sigma_{\parallel}$ [47,57].

Para ocorrer a condução na camada dos vanadatos, os íons oxigênio e as vacâncias devem trocar de posições, originando um fluxo. Há várias maneiras pelas quais isso pode ser alcançado; entretanto estudos de difração de nêutrons de alta resolução [58] indicam a ausência de vacâncias em certas posições da estrutura, sugerindo assim um provável mecanismo básico.

Na Figura 2.7 é ilustrado o possível mecanismo de condutividade iônica nas cerâmicas BIMEVOX. São mostrados quatro poliedros de vanádio, com as espécies V e O indicadas por círculos preenchidos e vazios, respectivamente, e as vacâncias representadas por cubos vazios [59].

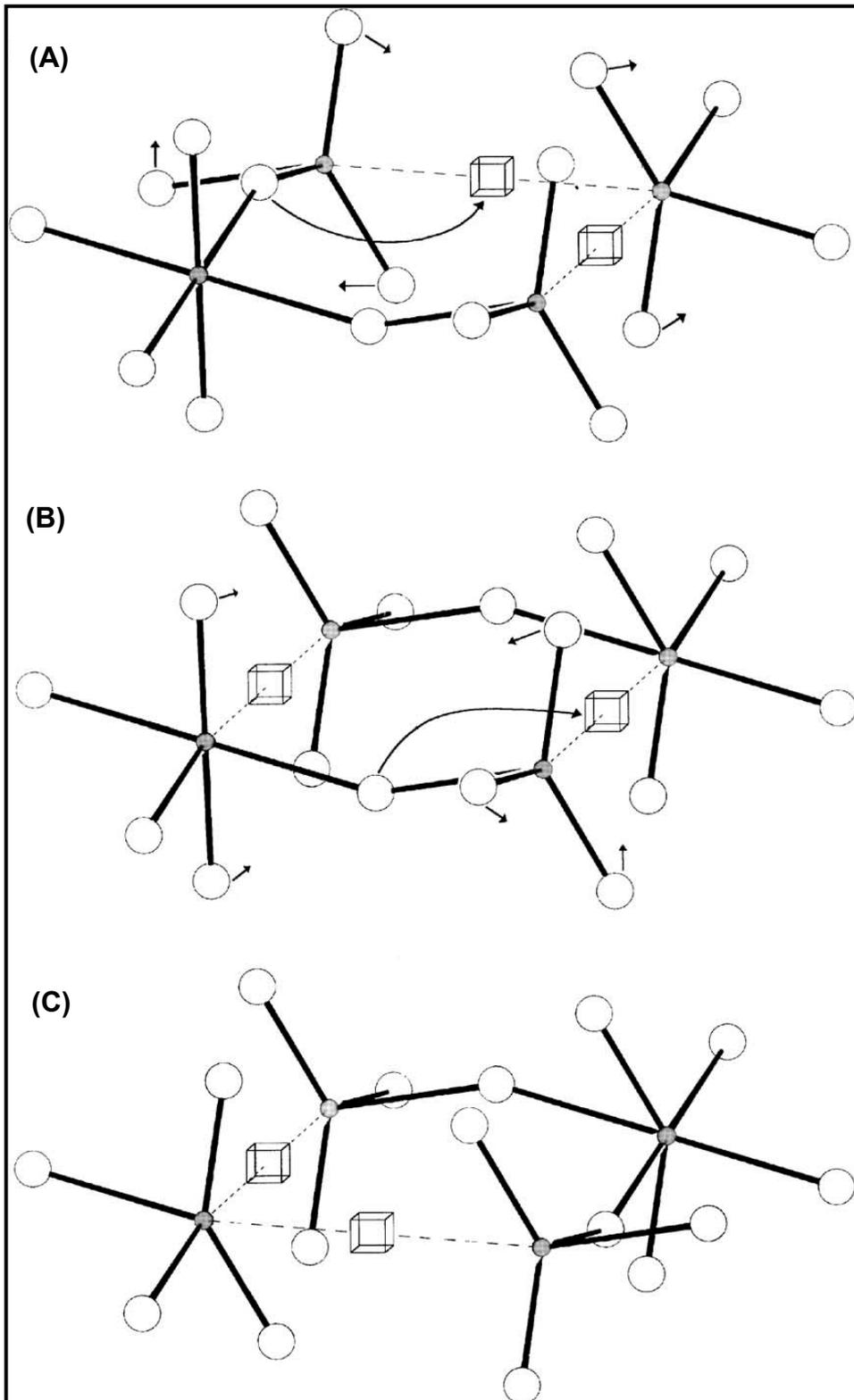


Figura 2.7 – Modelo do mecanismo de condução nas cerâmicas BIMEVOX, mostrando os estágios **A**) inicial; **B**) intermediário; **C**) final: (●)= vanádio; (O)= oxigênio; (□)= vacância [59].

A primeira etapa do mecanismo envolve o movimento de um íon óxido de um sítio equatorial do octaedro de vanádio para uma vacância equatorial do poliedro vizinho (Figura 2.7A). Essa primeira etapa resulta em um estágio intermediário de dois tetraedros e dois poliedros de coordenação 5 (Figura 2.7B). A segunda etapa envolve o movimento de um segundo íon óxido de um dos poliedros de vanádio de coordenação 5 para outro, resultando no estágio inicial, com um octaedro e três tetraedros (Figura 2.7C).

Dessa forma, observa-se que os octaedros e tetraedros possuem uma mobilidade efetiva dentro da camada de vanádio. Deve-se observar, entretanto, que esse é um modelo simplificado, uma vez que o rearranjo dos tetraedros em ambas as etapas envolve a criação de vacâncias equatoriais vizinhas adicionais, a medida que os íons O^{2-} se transferem do vértice compartilhado para a coordenação final [59].

2.5.2. Métodos de Preparação de Cerâmicas BIMEVOX

A condutividade, além de várias outras propriedades das cerâmicas BIMEVOX, depende também da microestrutura final, uma vez que contornos de grão, porosidade, número e natureza de defeitos podem influenciar muito as propriedades mecânicas e elétricas. Dessa forma, as técnicas de preparação dessas cerâmicas tornam-se de fundamental importância, visto que o uso em dispositivos eletroquímicos exige uma alta reprodutibilidade de suas características e propriedades, o que implica em um controle adequado de seu processo de fabricação e dos parâmetros de processamento, a fim de se obter produtos com alta densidade, requisito básico para aplicação como eletrólito sólido.

As técnicas de preparação de materiais na forma de óxidos mistos podem ser classificadas de acordo com a forma pretendida (monocristal, policristal, filmes finos ou espessos) ou pelo tipo de reação de síntese envolvida.

Diferentes técnicas para a síntese da matriz de vanadato de bismuto e das fases BIMEVOX têm sido utilizadas.

O α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ foi preparado usando-se radiação de microondas, partindo da mistura estequiométrica de Bi_2O_3 e V_2O_5 . A mistura inicial foi exposta por 15 minutos às microondas e então tratada termicamente por 2 horas a 973 K. Os resultados indicaram a necessidade desse tratamento térmico, uma vez que as amostras não tratadas apresentaram uma reação limitada quando analisadas após a radiação de microondas sozinha [60]. Entretanto, a preparação das fases de vanadato de bismuto dopadas com íons Mn^{4+} , Ce^{4+} , Ga^{3+} , Y^{3+} e Ag^+ , também investigadas por esse método assistido por radiação de microondas, resultou em produtos com boa cristalinidade e pureza de fase, alcançando a estabilização da fase γ , o que segundo seus autores poderia advir das rápidas taxas de reação envolvidas no processo [61].

Uma síntese sol-gel do α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ foi realizada a partir do 2-metaetóxido de vanádio (preparado por destilação azeotrópica de V_2O_5 em excesso de metóxido-etanol e benzeno) e do acetato de bismuto solúvel (obtido de Bi_2O_3 e ácido acético glacial, sob fluxo de nitrogênio). A fase foi obtida após aquecimento do gel a 110 °C e dos pós resultantes a 725 °C, sendo que alguns traços de BiVO_4 foram detectados no produto final [62].

A técnica de co-precipitação, utilizando a síntese de uma fase isomorfa do γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, foi realizada a partir do nitrato hidratado de bismuto e vanadato de amônio, obtendo-se uma fase amorfa que se tornou completamente cristalina a 320 °C, com tamanho médio de cristalito de aproximadamente 10 nm, estável à temperatura ambiente sem a adição de qualquer dopante [63].

A estabilidade da fase γ do vanadato de bismuto à temperatura ambiente, sem a necessidade de dopagem, também foi alcançada por um método de ativação mecano-química dos óxidos precursores. Esse procedimento de síntese resultou, inicialmente, na formação de pós amorfos, os quais foram posteriormente cristalizados por um tratamento térmico a baixas temperaturas (275-375 °C) [64].

Foi proposta ainda a síntese química de preparação por Pechini para a obtenção das fases $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [65]. Esse método, conhecido como o dos precursores poliméricos, foi também utilizado em outros estudos [66,67], na síntese de cerâmicas policristalinas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_{0,2}\text{V}_{1,8}\text{O}_{10,7}$ e de $\text{Bi}_4\text{Co}_{0,2}\text{V}_{1,8}\text{O}_{10,7}$,

além do $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, cujas características de pureza, densidade final e propriedades de condução superaram as das técnicas convencionais.

Outra técnica de preparação de cerâmicas BIMEVOX descrita na literatura envolve a decomposição de um gel de cátion bem disperso, e que segundo seus idealizadores, tem como parte crucial na preparação dos óxidos, a completa dissolução de todos os cátions no estágio inicial da síntese, o que permite a fabricação de membranas de uma maneira mais rápida e simples [68].

Os processos de formação de fase nos sistemas $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ e $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO-V}_2\text{O}_5$ (com $M = \text{Zn, Pb, Cu, Co e Ni}$) foram também investigados pelo método de mistura de óxidos com calcinações sucessivas, onde as misturas iniciais eram aquecidas entre 450–700 °C, permanecendo em cada temperatura por 4 horas. Esse estudo estabeleceu a seqüência associada às transformações de fase e o procedimento adotado, e resultou em soluções sólidas com propriedades estruturais e elétricas reproduzíveis [69].

Entretanto, o método mais utilizado para a síntese da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, conforme mostra os trabalhos em literatura [48,50,53,70], têm sido a mistura convencional de óxidos, que resulta em materiais condutores, porém, em muitos casos, com densidades finais baixas e variáveis, o que torna difícil avaliar a qualidade desses materiais no que diz respeito ao processamento, comportamento na síntese e microestrutura apresentada.

Nesse contexto foi idealizado o método de fusão de óxidos precursores [71], que consiste basicamente na fusão a uma temperatura em torno de 900 °C de todos os reagentes óxidos previamente misturados, seguida do resfriamento brusco do fundido em água, à temperatura ambiente, obtendo-se desse choque térmico um composto (sob a forma de pó) homogêneo e muito fino. As condições utilizadas nesta técnica resultaram na obtenção da fase desejada, sobretudo conferindo ao pó características capazes de propiciar a obtenção de corpos sinterizados densos.

2.5.3. Processamento das Cerâmicas BIMEVOX

Apesar da necessidade de investigações no campo da tecnologia para se estabelecer a relação entre as condições de preparação e as propriedades físicas do material obtido, pouco é relatado em literatura sobre as etapas de processamento dos pós de BIMEVOX (antes da etapa de sinterização) preparados pelos diversos métodos de síntese.

O tratamento de moagem descrito na maioria dos trabalhos em literatura, por exemplo, é realizado principalmente com o intuito de homogeneizar os pós precursores das fases BIMEVOX de interesse, ao se utilizar a mistura convencional de óxidos como método de síntese. Outra finalidade da moagem pode ser citada na síntese do γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [64], onde os óxidos Bi_2O_3 e V_2O_5 , após a homogeneização manual em almofariz de ágata, foram mecanicamente ativados ao ar em um moinho vibratório por tempos que variavam de 1 hora a 1 semana. Nesse caso, o processo de cominuição serviu não apenas como uma forma de homogeneizar os pós precursores, mas também como um ativador da síntese.

Entretanto, em um estudo sobre as propriedades elétricas de BICUVOX e BICOVOX por espectroscopia de impedância [5], a moagem dos pós obtidos foi realizada como ferramenta para o controle de distribuição de tamanho de partículas e melhoria da densidade do produto final, no qual uma distribuição mais estreita e menor tamanho de partículas favoreceram uma maior densificação, devido à maior atividade do pó na sinterização.

A moagem foi também estudada na preparação de pós de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, duplamente substituído por titânio e cobre ($\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_{5,4}$ – BITICUVOX.10), utilizando-se um moinho de atrito por tempos que variavam entre 1 e 25 horas. O tempo ótimo para produção de pós de pequenos tamanhos de partículas ($d_{50} < 1\mu\text{m}$), com boa compactação e baixo grau de impurezas oriundas dos meios de moagem foi obtido por volta de 10 a 15 horas, produzindo amostras com densidades acima de 95% da teórica, a uma temperatura de sinterização de 750 °C, por 3 horas [72].

Em um estudo da influência da compactação por prensagem isostática e das condições de queima nas propriedades físicas das cerâmicas BICUVOX, foram realizadas medidas de densidade a verde das amostras em função da pressão aplicada. Os resultados mostraram que a densidade final alcançada pelas amostras do material sinterizado não dependia significativamente da pressão aplicada no material a verde. Tal constatação levantou a suspeita de que uma fase líquida poderia estar presente durante a sinterização [73].

A suposição da presença de fase líquida durante o processo foi reforçada pelos resultados obtidos na preparação de cerâmicas BICOVOX, nos quais se observou uma rápida cinética de sinterização, resultando em corpos densos, mesmo após alguns minutos de queima [74]. Entretanto, nenhum outro trabalho ou estudo sobre o assunto foi encontrado em literatura e pouco é conhecido sobre o comportamento de sinterização dos compostos BIMEVOX além de relatos de que as densidades finais variam de 72 a 95%, com os mais altos valores sendo alcançados a temperaturas por volta de 800 °C [48].

De uma maneira geral, as principais variáveis que controlam a retração em todos os estágios da sinterização são a temperatura, o tempo, o tamanho de partículas, a composição química da cerâmica e a composição química e a pressão da fase gasosa em que esta é sinterizada.

Durante a sinterização de sistemas cerâmicos, os processos competitivos para crescimento de grão ou densificação operam em diferentes regimes de temperatura. Uma vez que uma alta taxa de densificação sem crescimento de grão usualmente ocorre a temperaturas suficientemente baixas, um programa de queima pode ser padronizado para maximizar o tempo de patamar no estágio de densificação a temperaturas intermediárias, ou ainda uma sinterização rápida, com um tempo curto a altas temperaturas. Variações microestruturais resultantes do resfriamento também têm sido observadas [75].

A atmosfera de sinterização também provoca efeitos sobre a densificação e o desenvolvimento microestrutural dos corpos cerâmicos. Se um gás possui uma solubilidade limitada em uma cerâmica durante a sinterização, este pode ficar aprisionado nos poros fechados do corpo cerâmico, inibindo sua maior densificação [76].

A atmosfera de sinterização pode afetar os estados de oxidação de certos cátions formadores das fases cerâmicas, onde uma determinada pressão parcial de oxigênio pode promover processos de evaporação-condensação, aumentar o crescimento do pescoço e o tamanho do grão, e não contribuir para o processo de densificação [77,78].

A atividade do oxigênio na atmosfera de sinterização pode variar a concentração e o tipo de defeitos na rede, sendo que a taxa de densificação pode ser significativamente afetada pela estequiometria e pela variação desses defeitos [79,80]. Na maioria dos óxidos cerâmicos, os íons oxigênio são usualmente menos móveis que os cátions; assim, uma atmosfera que favoreça um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio pode promover a densificação. Desse modo é esperado que a densificação e o desenvolvimento microestrutural nesses óxidos possam depender da pO_2 [75].

No caso específico das cerâmicas BIMEVOX são escassas as informações a respeito da influência dessas variáveis de sinterização. Efeitos da temperatura e tempo de sinterização sobre a microestrutura do BICUVOX, obtido por reação no estado sólido, mostram um pequeno aumento no tamanho de grão do material a maiores temperaturas e pouco incremento no crescimento dos grãos com o aumento do tempo de sinterização [48]. Essas mesmas considerações são relatadas em um estudo com o BICOVOX [74].

Outro estudo sobre a dependência da sinterização e do tamanho de grão nas características elétricas do BICOVOX [81], avaliou a influência da pressão parcial de O_2 e a consequência de longos tempos de sinterização, ao ar, na queima de corpos cerâmicos compactados, advindos de pós obtidos pela reação convencional no estado sólido. Nessa investigação, observou-se que a retração se inicia a menores temperaturas quando a pressão parcial de oxigênio é maior, e que maiores tempos de sinterização resultam em menores densidades, devido ao tamanho excessivo dos grãos, que promovem o surgimento de trincas pelo crescimento anisotrópico destes. Entretanto, a pressão parcial de O_2 parece ser mais investigada na literatura por seu efeito nas propriedades elétricas das cerâmicas BIMEVOX, do que propriamente em estudos de sinterização.

2.5.4. Estabilidade Eletroquímica das Cerâmicas BIMEVOX

As aplicações das cerâmicas BIMEVOX em dispositivos eletroquímicos necessitam, entre outros critérios, de propriedades de condução estáveis e reproduzíveis. Nesse contexto, entre os trabalhos publicados em literatura sobre a estabilidade térmica e eletroquímica desses compostos, há controvérsias.

Alguns estudos, utilizando pastilhas sinterizadas de BICUVOX.10, determinaram o limite de voltagem catódica do intervalo de estabilidade redox, observando-se uma significativa redução no material entre -0,3 e -0,4 V [82,83].

A investigação desse processo de redução por difração de raios X em diferentes BIMEVOX e na matriz $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ em atmosfera de hidrogênio, mostrou que a origem da condutividade eletrônica estava relacionada com a redução de parte dos V^{5+} a V^{4+} , o que levava (no caso do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) à formação do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10,66}$. Observou-se a reversibilidade do processo de redução se a razão V^{4+} era igual ou menor que 33% da quantidade total de vanádio. Se o processo de redução química fosse ainda prolongado, o material era destruído, levando à formação de Bi metálico e V_2O_3 . Caso bastante semelhante ocorreu com o BIMEVOX (exceto pela ausência do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10,66}$). A principal conclusão dessas investigações é que as fases BIMEVOX oferecem a possibilidade de, pelo menos por meio químico, modificar progressiva e reversivelmente a razão $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ no eletrólito e essa modificação é provavelmente responsável pela condução mista [84].

Outros estudos da influência da pressão parcial de oxigênio sob as propriedades elétricas do BICUVOX.10 foram realizados por medidas de impedância, em uma faixa de 10^{-5} a 10 Pa, e também mostram a ocorrência de um pequeno aumento na semicondutividade tipo - n com a diminuição da $p\text{O}_2$, sendo tal variação diretamente proporcional à temperatura. No entanto, as variações de condutividade em função da atmosfera não foram investigadas em detalhes nesse estudo [82].

Entretanto, esses resultados não são confirmados por trabalhos posteriores [5], que não registraram nenhuma variação significativa da condutividade e consideram o BICUVOX.10 como um eletrólito sólido na faixa de pressão parcial de O₂ de 10⁻⁷ a 1 bar, para temperaturas inferiores a 650 °C. Segundo os autores desse estudo, os dados obtidos em trabalhos anteriores [82] foram obtidos usando as medidas de Faraday, que não revelariam precisão suficiente, e poderiam ainda ser prejudicados devido à redução catódica dos compostos BICUVOX.10 e pelas condições de sinterização não otimizadas.

A literatura indica claramente uma forte dependência da história térmica sobre a condutividade, pela ocorrência de uma histerese no diagrama de Arrhenius [85,86]. Esses estudos da estabilidade térmica e da condutividade iônica de compostos BICUVOX mono e policristalinos, mostraram uma transformação polimórfica reversível, entre 450 e 500 °C, da fase γ de alta temperatura para uma fase γ' , estável a temperatura ambiente. Tal polimorfo de baixa temperatura apresentava uma super-estrutura complexa de difícil determinação (mas com uma condutividade relativamente alta) e a transformação foi atribuída a um ordenamento parcial dos íons óxido. Entretanto, a fase γ' ao ser tratada isotermicamente a 450 e 500 °C por longos períodos de tempo, apresentou uma considerável degradação na condutividade.

Estudos posteriores não confirmam esses resultados [48,5]. Segundo seus autores, análises térmicas e de difratometria de raios X antes e após o aquecimento isotérmico prolongado não indicaram variação na estrutura ou na transformação $\gamma - \gamma'$, e as variações na condutividade foram muito menores que as relatadas pelas investigações anteriores [85,86]. A análise desses trabalhos anteriores sugere que seus resultados poderiam ser atribuídos a desvios estequiométricos da fase BICUVOX.10, visto que pela análise de raios X de energia dispersiva, a razão de Bi:V:Cu encontrada foi de 2:0,84:0,06 ao invés da razão desejada de 2:0,9:0,1. A literatura mostra que o nível de dopagem de Cu a 0,06 está no limite entre duas regiões de composição, e que a fase

estabilizada a temperatura ambiente não é a γ , mas sim a metaestável β , que se transforma em α , em aquecimentos prolongados [44].

Além da composição, sem um controle significativo da microestrutura, é sempre relatada uma dependência do tempo na condutividade elétrica [5]. Essa situação foi ratificada pela sinterização de pós reativos finos ($d_{50}=0,5 \mu\text{m}$) de BICUVOX.10, a temperatura relativamente baixa (750 °C) por menores tempos (1 h). Devido à microestrutura fina e homogênea, demonstrou-se que o controle no tamanho de grão é o de maior importância na estabilidade térmica dos materiais BIMEVOX, suprimindo inclusive a histerese característica.

A influência da microestrutura sobre as propriedades elétricas de vários compostos da família BIMEVOX foi objeto de estudo de uma investigação do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dopado com Co, Cu, Ni, Mn, Zn, Sb, Ta e Nb, usando as técnicas de dilatometria e microscopia de elétrons secundários, além da espectroscopia de impedância [87]. Nesse estudo foram determinadas as condições de sinterização para os vários compostos BIMEVOX, que foram divididos em dois grupos principais: os dopados com cátions divalentes (caracterizados por pontos de fusão mais baixos, menores que 890 °C) e os dopados com cátions de maior valência (mais refratários, com pontos de fusão acima de 950 °C). A espectroscopia de impedância revelou que uma menor condutividade era observada para amostras com grãos grandes e que um tamanho de grão pequeno poderia prevenir a transformação para fases mais ordenadas (menos condutoras) ou, pelo menos, desacelerar sua cinética.

As transições de fase também foram o assunto tratado por um trabalho que estudou o sistema BIZRVOX através de uma combinação das técnicas de difração de raios X, espectroscopia de impedância e análise térmica diferencial. [88]. Esse foi um estudo complementar de um anterior, dos mesmos autores, que mostrava que as fases α , β e γ a temperatura ambiente são dependentes da composição. O estudo atual mostrou a dependência da temperatura sob essas fases e as correlacionou com mudanças no comportamento elétrico.

A espectroscopia de impedância também foi a ferramenta utilizada para caracterização e obtenção de informações detalhadas sobre transições de fase em compostos de condução iônica, através de gráficos de Arrhenius da

condutividade total. Utilizando os compostos BIMEVOX como exemplo [89], sugeriu-se que a técnica de impedância era superior aos métodos padrão de laboratório, tais como análise térmica e difração de raios X a temperaturas variáveis na identificação do intermediário metaestável ε - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, na estabilidade da fase β do BIMGVOX e no estudo cinético da transição $\gamma - \gamma'$ do BIZNVOX.

Outros trabalhos relacionaram-se ao comportamento de células de concentração de oxigênio, utilizando as cerâmicas BIMEVOX como condutores de íons O^{2-} [70,90], investigando a aplicação desses materiais como sensores potenciométricos de O_2 . Segundo os autores, o desempenho desses dispositivos depende muito do material do eletrodo utilizado. Quando unido a eletrodos de platina, a célula produziu uma resposta razoavelmente boa apenas a temperaturas acima de 600 °C. O uso de uma perovskita ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$) em substituição à platina permitiu que a célula tivesse um bom desempenho a temperaturas acima de 400 °C. Considerou-se assim, que a possibilidade de operação a menores temperaturas poderá ser aumentada, explorando-se futuramente ainda mais os materiais para eletrodos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desse estudo, foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Origem e pureza dos reagentes utilizados para a obtenção dos pós de BIMEVOX de composições de interesse.

MATERIAL	FÓRMULA MOLECULAR	PROCEDÊNCIA	PUREZA* (%)
Óxido de bismuto	Bi_2O_3	Vetec Química Fina Ltda	98
Óxido de vanádio	V_2O_5	Vetec Química Fina Ltda	99,5
Óxido de cobre	CuO	Mallinckrodt Incorporation	99,8
Óxido de ferro	Fe_2O_3	J. T. Baker	99,5
Óxido de titânio	TiO_2	Vetec Química Fina Ltda	99,5

* Fornecida pelo fabricante

3.1. Síntese dos Pós de BIMEVOX

A etapa de obtenção dos pós de BIMEVOX consistiu na técnica de síntese por reação de fusão.

Foram medidas as massas de Bi_2O_3 , V_2O_5 e dos óxidos dopantes CuO , Fe_2O_3 e TiO_2 , cujas proporções foram calculadas a fim de permitir a quantidade estequiométrica necessária para a obtenção das composições $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ (BICUVOX.10), $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ (BIFEVOX.10) e $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ (BITIVOX.10).

Esses óxidos foram então homogeneizados em um misturador planetário por cerca de 90 minutos.

Depois de misturados, os óxidos foram aquecidos até sua fusão, a uma temperatura em torno de 900 °C, em um cadinho de ZAS ($ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$) em forno mufla, até aproximadamente por 1 hora. Procedeu-se então o resfriamento brusco do fundido em água. Para assegurar uma melhor homogeneização, repetiu-se essa etapa de fusão e resfriamento dos pós resultantes.

3.2. Moagem e Compactação dos Pós de BIMEVOX

Os tratamentos de moagem dos pós de BIMEVOX foram realizados em moinho de bolas, moinho centrífugo *Fritsch Pulverisette* e/ou em moinho planetário *Fritsch Pulverisette*, utilizando jarros e meios de moagem de zircônia, em meio alcoólico (álcool isopropílico *Synth*), por diversos tempos e proporções material/meios de moagem, conforme detalhadamente descrito na seções 4.1 e 4.3. Posteriormente os pós foram secos em estufa (*Quimis*) por 12 horas e passados em peneira # 400 (*Granutest*), para desaglomeração.

A compactação dos pós foi realizada de duas formas diferentes: na primeira, uniaxial, os pós foram conformados em prensa hidráulica manual na forma de pastilhas cilíndricas com cerca de 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura a 75 MPa, sem adição de ligantes ou qualquer outro aditivo de processamento. Na segunda, os pós pré-conformados através da primeira forma de compactação anteriormente descrita, foram prensados isostaticamente em uma prensa automática, a 250 MPa, obtendo-se dois lotes de amostras distintos, com diferentes densidades a verde.

Para os ensaios de dilatação térmica à taxa de aquecimento constante, os pós foram compactados (uniaxial e isostaticamente) nessas mesmas condições, em forma de cilindros com aproximadamente 10 mm de diâmetro e 8 mm de espessura.

3.3. Queima dos Pós Compactados e Estudo da Sinterização dos BIMEVOX

As amostras compactadas de BIMEVOX foram sinterizadas ao ar, em forno elétrico (*Lindberg Blue* – 1200 °C) em diversas temperaturas (650 a 850 °C), tempos de patamar (0, 2, 4 e 8 h), taxas de aquecimento (0,5, 5, 10 e 15 °C/min), e em uma atmosfera de baixa pO₂ (obtida pela queima de amostras em uma “cama de grafite”) com o intuito de se avaliar as condições de sinterização que proporcionariam as maiores densidades finais aos compactos.

Para o estudo de sinterização com taxa de aquecimento constante, foram realizados ensaios de dilatação térmica nas amostras, aquecendo-as com uma velocidade de 1, 5, 10 e 15 °C/min, da temperatura ambiente até 850 °C, utilizando-se um dilatômetro horizontal interfaceado *Netzsch 402 C*. Os dados de retração linear de queima, assim obtidos, foram usados para a avaliação contínua da densidade das amostras, por meio da relação apresentada na Equação 3.1 [91].

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (3.1)$$

onde: ρ = densidade aparente do corpo cerâmico

ρ_0 = densidade a verde do corpo cerâmico

$\Delta L/L_0$ = retração linear de queima

Os dados obtidos pelo tratamento térmico realizado em dilatômetro ($\Delta L/L_0$) foram utilizados também para a determinação teórica do mecanismo dominante no estágio inicial da sinterização das amostras. Para tanto, aplicou-se o Método de Woolfrey e Bannister [92], utilizando o Método de Dorn [93] para o cálculo da energia de ativação do processo.

3.4. Técnicas de caracterização

A caracterização dos pós de BIMEVOX produzidos, bem como dos corpos de prova compactados e sinterizados, foi realizada por diversas técnicas de análise. A metodologia analítica utilizada neste trabalho é apresentada a seguir.

3.4.1. Difração de raios X

A análise de formação de fases e verificação da cristalinidade foi realizada por difratometria de raios X de pó do material seco após a fusão e dos corpos de prova obtidos após a sinterização, utilizando-se um difratômetro *Siemens*, modelo *D5005*, com tubo de alvo de cobre a 40 kV e 40 mA. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 5° a 75° , modo contínuo a $2^\circ/\text{min}$. As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do programa computacional *DIFFRACplus - EVA*, com a base de dados centrada no sistema JCPDS (“*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*”).

3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura

Com a finalidade de se observar o tamanho e a forma das partículas e/ou aglomerados de partículas, as amostras dos pós de BIMEVOX como preparados (na forma de pequenos fragmentos) e provenientes do processo de moagem (após a dispersão do material em acetona, seguido de secagem) foram recobertas pela vaporização de uma fina camada de ouro a fim de se obter uma superfície condutora de elétrons.

Para observação microestrutural e determinação do tamanho médio dos grãos das pastilhas sinterizadas (feita pelo Método dos Interceptos), as amostras foram polidas e atacadas termicamente (a uma temperatura 50°C menor que a temperatura de sinterização), a uma taxa de aquecimento de 10°C , por 5 minutos de patamar). Posteriormente, estas foram fixadas sobre o

porta-amostra, fazendo-se o contato entre a amostra e o porta-amostra por meio de uma tinta prata, e recobertas com ouro, por “sputtering” (*Balzers SCD 004*).

Dessa forma, tanto os pós como os corpos sinterizados foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura *Philips XL 30 FEG*, com feixe de elétrons secundários e retro-espalhados de 20 kV.

3.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Alguns fragmentos dos BIMEVOX resultantes do resfriamento brusco do fundido foram selecionados para análise por microscopia eletrônica de transmissão.

Para tanto, estes fragmentos foram inicialmente acoplados sobre a base da mesa do equipamento, através de grades de cobre dotadas de um furo central, no qual as amostras foram fixadas por gotas de tinta de carbono em suas extremidades. Posteriormente as amostras tiveram suas espessuras reduzidas por meio polimento iônico, utilizando um equipamento *Bal-Tec RES 010*, com intensidade de 5 kV, a um ângulo de 15°, com uma potência de canhão de 36%, por 4 horas. Após a detecção do furo sobre as amostras, estas foram submetidas a mais 30 minutos de exposição ao feixe, a um ângulo de 8° e 18% de potência, com o intuito de se remover eventuais resíduos de titânio da mesa, que poderiam estar presentes nas amostras.

A análise microscópica foi realizada em equipamentos *Jeol JEM 100 CX* e *Philips CM120*.

3.4.4. Distribuição do Tamanho de Partículas

A análise de distribuição de tamanhos de partículas (ou aglomerados de partículas) dos pós provenientes do método de fusão, após a moagem, foi realizada utilizando-se o método de sedimentação em uma fase líquida, associado a um processo de medida ótica através da transmissão de luz. Nesse método, a equação de Stokes é combinada com a relação proporcional entre a absorção da luz e a concentração das partículas.

Foram preparadas suspensões com os pós de BIMEVOX, utilizando como meio líquido água destilada e deionizada, adicionando-se em seguida o defloculante poliacrilato de amônia (*DREW*). As suspensões foram dispersadas em ultra-som com uma amplitude de 40 μm (pico-a-pico) em modo pulsado, por 3 minutos, e posteriormente analisadas em equipamento *Horiba US Version*.

Os resultados foram obtidos em termos de massa acumulada (em porcentagem) versus diâmetro esférico equivalente das partículas, fornecendo as curvas de distribuição de tamanho de partículas.

3.4.5. Densidade e Porosidade Aparentes

As medidas de densidade e porosidade aparentes utilizaram a técnica de imersão, baseada no princípio de Arquimedes, na qual as amostras sinterizadas foram submersas em água, por 24 horas, à temperatura ambiente, medindo-se a massa imersa M_i (com a amostra dentro da água) e a massa úmida M_U (retirando a amostra da água e enxugando levemente sua superfície). Após a secagem das amostras, realizada em estufa (*Quimis*), a 110 °C, foi medida a massa seca M_S . Para tais determinações, foi utilizado um sistema de medidas de densidade, em uma balança digital *Mettler*, modelo AG 245.

Com esses dados e o valor da densidade da água na temperatura de medida (ρ_L), calculou-se os valores de densidade e a porosidade aparentes (DA e PA , respectivamente), utilizando-se as relações das equações 3.2 e 3.3.

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \cdot \rho_L \quad (\text{g} / \text{cm}^3) \quad (3.2)$$

$$\%PA = \frac{M_U - M_S}{M_U - M_I} \times 100 \quad (3.3)$$

3.4.6. Espectroscopia de Impedância e Técnica DC de Quatro Pontos

As medidas elétricas das amostras de BIMEVOX sinterizadas foram realizadas em corrente contínua e corrente alternada.

A resistência elétrica em corrente alternada foi determinada utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância no equipamento *HP 4192 LP Impedance Analyser*. As medidas foram realizadas ao ar, no vácuo (proporcionado por uma bomba mecânica) e em uma atmosfera rica em argônio, no intervalo de temperatura entre 100 e 500 °C, na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, e os dados coletados foram analisados pelo programa computacional *Spect*, que permite obter os valores de resistência, capacitância, frequência de relaxação e ângulo de depressão das amostras caracterizadas.

Para estas medidas, foram depositados os eletrodos em faces opostas das amostras de BIMEVOX pela aplicação de suspensão de prata *Demetron*, sendo posteriormente tratados termicamente a 650 °C por 30 minutos para eliminação da resina e fixação das partículas metálicas.

Uma vez medidas as resistências elétricas do grão (r_g) e do contorno de grão (r_{cg}), obtidas diretamente do gráfico fornecido pelo equipamento, e através do fator geométrico $K' = L/A$, onde L e A representam respectivamente a espessura e área da amostra onde foi depositado o eletrodo, calculou-se as condutividades associadas ao interior do grão (σ_g) e ao contorno deste (σ_{cg}), através das Equações 3.4 e 3.5, respectivamente.

$$\sigma_g = \frac{L}{r_g \cdot A} \quad (\Omega \cdot cm^{-1}) \quad (3.4)$$

$$\sigma_{cg} = \frac{L}{r_{cg} \cdot A} \quad (\Omega \cdot cm^{-1}) \quad (3.5)$$

A energia de ativação para condutividade total foi obtida através de um gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da

temperatura, uma vez que o processo de condução obedece a relação de Arrhenius (Equação 3.6).

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{k.T}\right) \quad (3.6)$$

onde k = constante de Boltzman e T = temperatura (em kelvin).

A condutividade elétrica por impedanciometria foi avaliada pelas variações de temperatura, atmosfera de medida, bem como quanto às diferentes microestruturas das amostras obtidas na etapa de sinterização.

Para a realização das medidas de condutividade elétrica pela técnica de quatro pontos foram utilizadas amostras de BIMEVOX prensadas isostaticamente na forma de barrinhas, com dimensões aproximadas de 3x5x30 mm e devidamente sinterizadas. Os eletrodos foram depositados nas amostras, e o ensaio de medida elétrica foi realizado na faixa de temperatura de 250 – 800 °C com coleta de dados em intervalos de 25 °C.

3.4.7. Confeção de Protótipos de Sensores de Oxigênio a Partir das Cerâmicas BIMEVOX

Com o objetivo de se avaliar o desempenho dos BIMEVOX em condições reais de operação, confeccionou-se protótipos de sensores de oxigênio a partir dessas cerâmicas.

Para tanto, foram preparados pequenos tubos dos pós provenientes do processo de fusão, pela conformação por prensagem isostática. Para a realização dessa etapa de conformação, um molde foi especialmente preparado, cujas dimensões foram idealizadas com base em sensores disponíveis comercialmente (fabricados a partir de zircônia), levando-se em conta também as retrações que os materiais BIMEVOX experimentaram após sua sinterização.

O molde preenchido com os pós foi então colocado em uma prensa isostática, sob a ação de uma pressão de 250 MPa, durante cerca de 1 minuto.

Para a sinterização dos tubos resultantes do processo de conformação, utilizou-se o mesmo regime de queima que originou as melhores características cerâmicas aliadas à microestrutura adequada, conforme estudo realizado, descrito e discutido nesse trabalho. Posteriormente, estes foram encaminhados a uma empresa nacional que atua na área de sensores e monitoramento (*Ecil – Produtos e Sistemas de Medição e Controle Ltda*), que fez a montagem propriamente dita dos protótipos e os analisou em condições reais de operação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo preliminar da síntese por fusão dos óxidos

Com o intuito de se estudar com mais detalhes alguns aspectos relacionados à reação por fusão dos óxidos, a fim de se obter um melhor entendimento desse novo método de síntese, procurou-se avaliar como as condições de resfriamento do fundido poderiam afetar as características físicas dos pós de BICUVOX resultantes.

O mecanismo básico adotado foi o mesmo descrito na seção 3.1 desse trabalho, até a etapa de fusão dos pós precursores. Entretanto, para o resfriamento do fundido foram arbitradas diferentes condições, a saber:

- i)* em água, à temperatura ambiente (19 °C);
- ii)* em água e gelo (aproximadamente 0 °C);
- iii)* em nitrogênio líquido;
- iv)* ao ar, em temperatura ambiente (25 °C)
- v)* dentro da própria mufla (taxa de resfriamento de 2 °C/min).

Os pós, resultantes dos resfriamentos (bruscos ou não), foram caracterizados quanto à formação de fases por difratometria de raios X, e analisados por microscopia eletrônica de varredura e distribuição de tamanho de partículas.

Na Figura 4.1 são mostrados os difratogramas de raios X para as amostras dos pós da reação de fusão de óxidos, obtidos pelas diferentes condições de resfriamento do fundido.

Através da análise de difratometria de raios X pode-se observar que todas as formas adotadas para o resfriamento dos fundidos formaram a fase cristalina $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ (BICUVOX.10), aparentemente sem a presença de outras fases concorrentes indesejáveis ou picos característicos de frações não reagidas de algum dos componentes da mistura inicial.

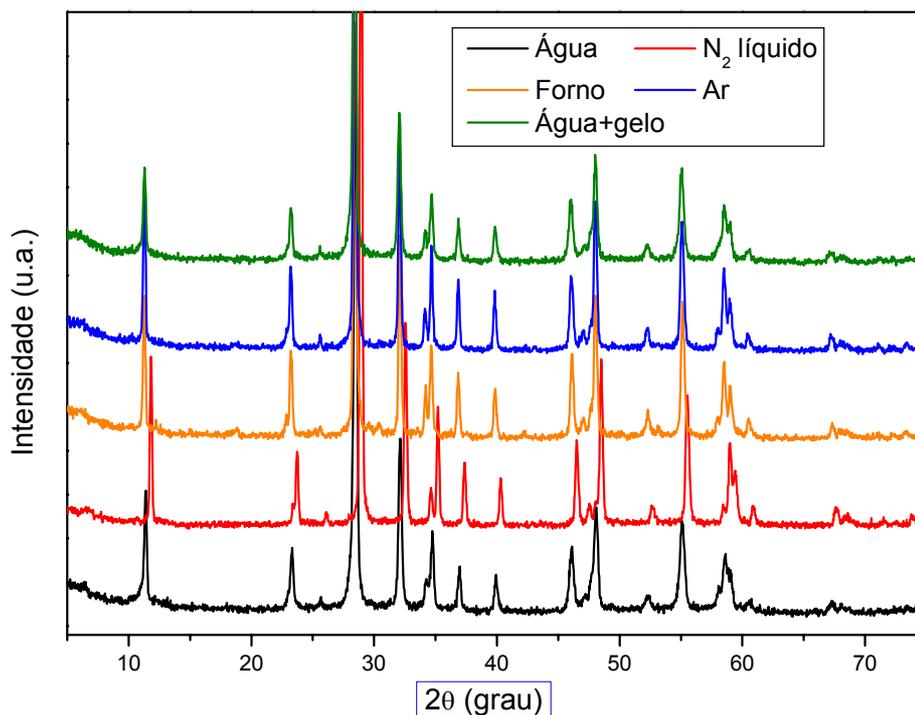


Figura 4.1 – Difratomogramas de raios X dos pós de BICUVOX, obtidos por fusão de óxidos, a partir das diferentes condições de resfriamento do fundido.

Apesar da evidente cristalinidade dos pós, observada nos difratogramas da Figura 4.1, procurou-se avaliar se os pós, como preparados, realmente não possuíam nenhuma fração “vítrea”, visto que a reação de fusão é tipicamente usada na obtenção de materiais vítreos e fritas cerâmicas. Para tanto, separou-se um fração do pó proveniente do resfriamento com água, à temperatura ambiente, e fez-se um tratamento térmico semelhante ao regime de sinterização de um corpo conformado desse material, conforme relatado em literatura (750 °C/4 horas) [71]. Os resultados são mostrados na Figura 4.2.

Diante dos resultados obtidos após o tratamento térmico dado ao pó como preparado, observa-se que este realmente não se apresentava totalmente cristalino, mas poderia guardar certa amorficidade, dada a diminuição observada nas larguras das bandas referentes às reflexões basais do pó tratado termicamente com relação ao pó proveniente do resfriamento com água a temperatura ambiente.

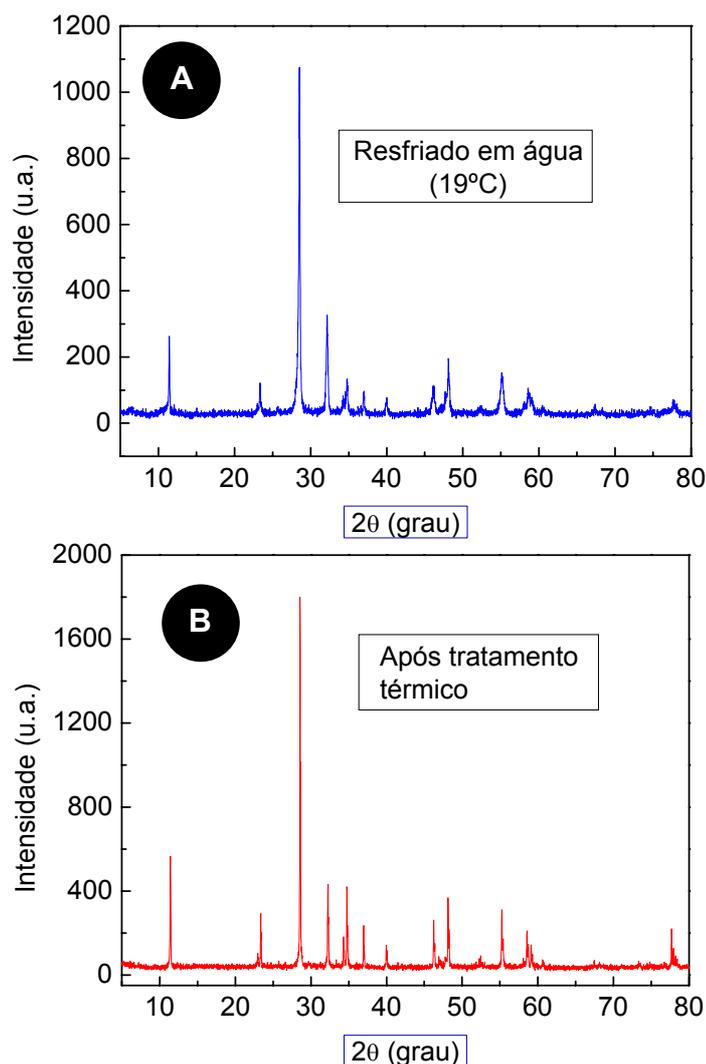


Figura 4.2 – Difratomogramas de raios X dos pós obtidos por fusão de óxidos, a partir do resfriamento do fundido em água, a temperatura ambiente (19°C):
(a) como preparado; **(b)** após tratamento térmico.

Para se avaliar a influência do resfriamento do fundido sob a fragilidade dos pós provenientes da reação de fusão, estes foram analisados por distribuição de tamanhos de partículas, após um processo de moagem.

Para a moagem dos pós, procurou-se padronizar ao máximo os parâmetros envolvidos nesse processo, tais como tempo de moagem, proporção meios de moagem:material e velocidade do moinho, a fim de se obter uma condição ótima que fosse suficiente para que ocorresse efetivamente a moagem, mas que essa não fosse intensa o bastante a ponto de moer todos os pós a tamanhos muito semelhantes, o que impossibilitaria

uma análise comparativa da fragilidade das partículas em função das condições de resfriamento.

Dessa forma, primeiramente foram selecionadas frações dos pós de fusão na faixa de 300 a 350 μm (ou as frações situadas entre as peneiras *Granutest* # 45 e # 50), para que, além de uma mesma massa inicial, todos os pós iniciassem a moagem com a mesma faixa de tamanhos. Estes foram então moídos (separadamente) a seco, usando-se jarro e bolas de zircônia, em um moinho centrífugo *Fritsch Pulverisette*, dotado de “timer” e controlador indireto de velocidades, invertendo-se automaticamente a direção de moagem a cada 3 minutos (o que segundo o fabricante poderia diminuir a aderência dos pós nas paredes do jarro e a aglomeração).

A análise de distribuição de tamanhos de partículas dos pós provenientes dos diferentes resfriamentos dos fundidos, após moagem em moinho centrífugo, foi realizada utilizando-se o método de sedimentação de partículas em fase líquida.

Ao se efetuar os testes de moagem (vide Apêndice A), optou-se por adotar um padrão de tempo de 30 minutos, com uma proporção meios de moagem:material de 6:1 e uma velocidade excêntrica do moinho de 480 rpm, por se considerar essa como a condição que melhor se adequava ao propósito desse estudo. As curvas de distribuição de tamanhos de partículas dos pós obtidos pelas diferentes condições de resfriamento do fundido são mostrados na Figura 4.3.

Pela Figura 4.3, observa-se que quanto mais brusco o resfriamento do fundido, mais estreita é a distribuição de tamanhos e menores são os tamanhos médios das partículas dos pós. Tal comportamento deve-se provavelmente ao fato de que o choque térmico promovido por uma fonte fria no fundido promover a formação de tensões e defeitos que acarretam na fratura frágil em todo o material, produzindo um pó com maior homogeneidade de menores tamanhos. Em contrapartida, o pó resfriado dentro do próprio forno, a uma taxa de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, apresentou-se uma distribuição relativamente mais larga, e com tamanhos médios maiores.

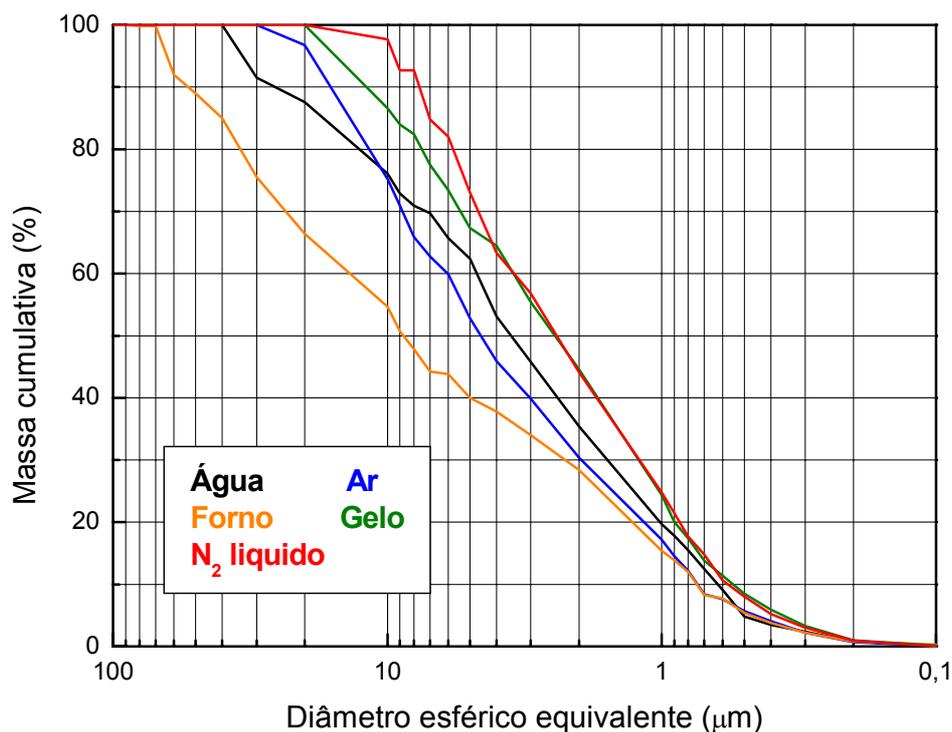


Figura 4.3 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas para os pós obtidos por reação de fusão, provenientes das diferentes condições de resfriamento do fundido, após moagem em moinho centrífugo.

Os valores dos tamanhos médios das partículas dos pós obtidos pelas diferentes condições de resfriamento dos óxidos fundidos são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores dos tamanhos médios das partículas dos pós obtidos pelas diferentes condições de resfriamento dos óxidos fundidos, após o mesmo tratamento de moagem.

CONDIÇÃO DE RESFRIAMENTO	TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS (μm)
Nitrogênio líquido	2,4
Água+gelo	2,5
Água (T_{amb})	3,6
Ar (T_{amb})	4,6
Forno	8,8

Os resultados obtidos pela análise de distribuição de tamanho de partículas, no que se refere às largas faixas de tamanhos (90 a 0,1 μm para o resfriamento feito no forno, por exemplo), são ratificados pelas micrografias apresentadas nas Figuras 4.4 a 4.6, que mostram partículas de tamanhos bastante heterogêneos dentro do mesmo pó.

Conforme as Figura 4.5A a 4.5E, todos os pós, independente da condição de resfriamento, apresentaram partículas relativamente grandes, de formas irregulares, com partículas bem menores (nanométricas) aglomeradas, aderidas às suas superfícies (Figura 4.6A a 4.6E).

Pela observação dos aspectos dos pós apresentados nas micrografias das Figuras 4.4 a 4.6, pode-se dizer que uma moagem mais eficiente pode, possivelmente, ser realizada aumentando-se a velocidade do moinho e/ou o tempo de moagem, ou ainda fazendo-se uma moagem a úmido, ou utilizando outros meios de cominuição, por exemplo. Tal afirmação é baseada também nas curvas de distribuição de tamanho de partículas dos testes de moagem apresentados no Apêndice A, que mostram, em certo ponto, tamanhos médios de partículas menores e curvas de distribuição mais estreitas que as da Figura 4.3. Entretanto, o objetivo específico dessa etapa do trabalho não era a cominuição de pós com o intuito de um processamento posterior de compactação e sinterização, mas visava avaliar de maneira comparativa a fragilidade das partículas originadas pelos diferentes resfriamentos do fundido, e isso explica a escolha dessa condição de moagem imposta.

Assim sendo, a partir dos resultados desse estudo prévio, adotou-se o resfriamento do fundido em água e gelo (em torno de 0 °C), para a realização de todas as fusões descritas nesse trabalho, por essa ter sido uma das condições que promoveram uma maior fragilização do pó resultante.

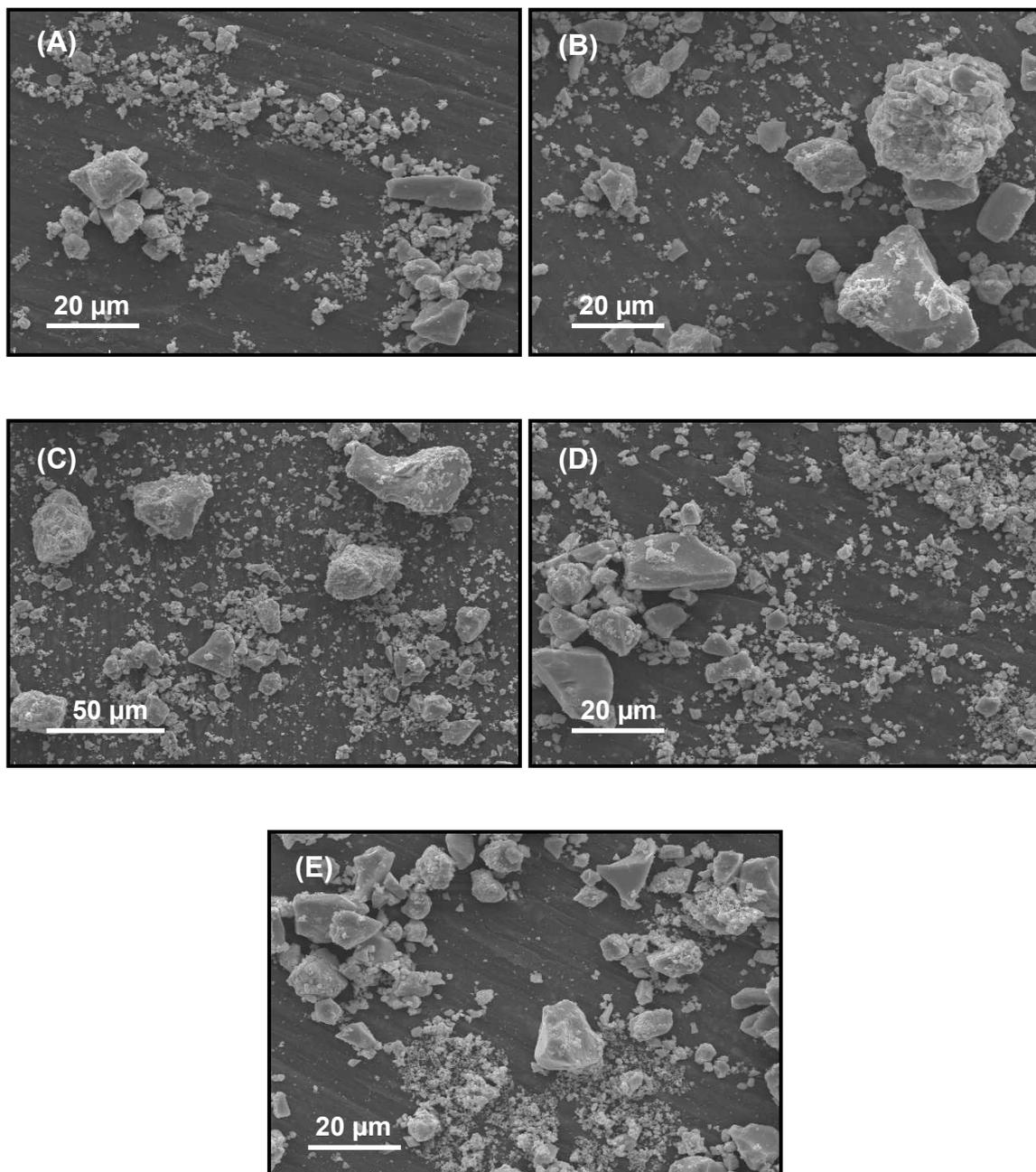


Figura 4.4 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de BICUVOX, obtidos a partir de diferentes condições de resfriamento do fundido: **(A)** em água, a temperatura ambiente (19 °C); **(B)** em gelo+água (aproximadamente 0 °C); **(C)** em nitrogênio líquido; **(D)** ao ar, à temperatura ambiente (25 °C); **(E)** no forno (taxa de resfriamento de 2 °C/min).

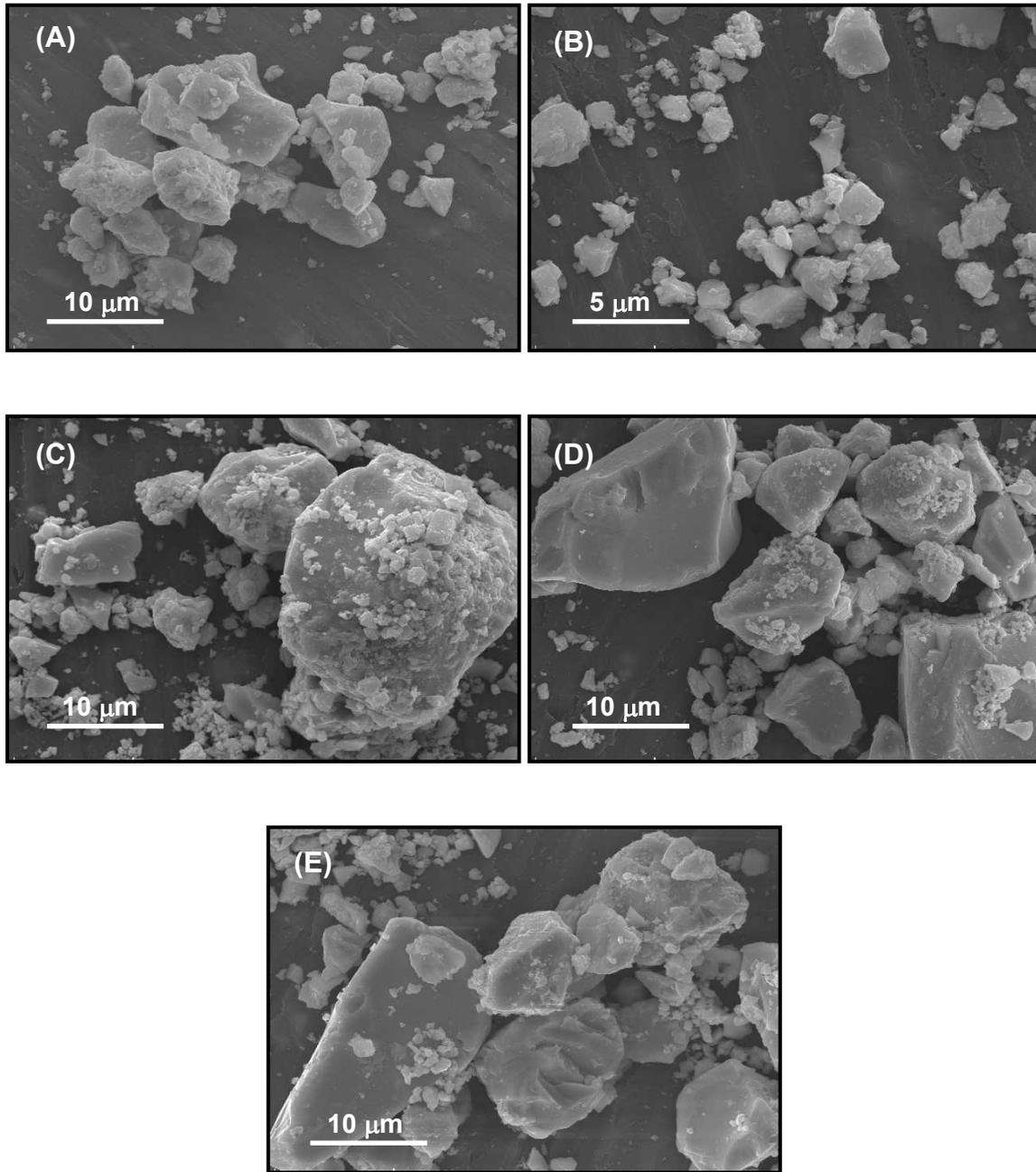


Figura 4.5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de BICUVOX, obtidos a partir de diferentes condições de resfriamento do fundido: **(A)** em água, a temperatura ambiente (19 °C); **(B)** em gelo+água (aproximadamente 0 °C); **(C)** em nitrogênio líquido; **(D)** ao ar, à temperatura ambiente (25 °C); **(E)** no forno (taxa de resfriamento de 2 °C/min).

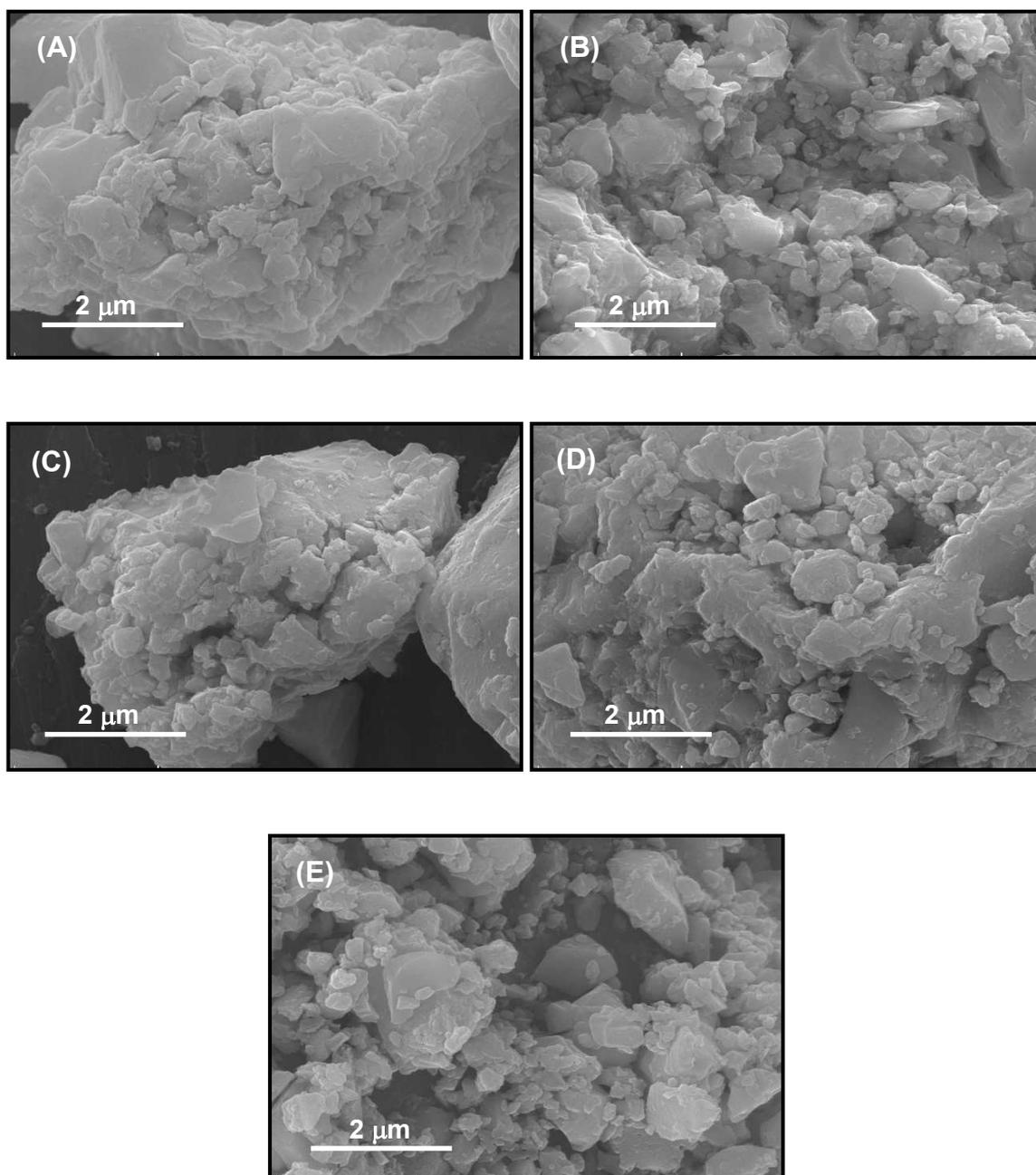


Figura 4.6 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de BICUVOX, obtidos a partir de diferentes condições de resfriamento do fundido: **(A)** em água, à temperatura ambiente (19 °C); **(B)** em gelo+água (aproximadamente 0 °C); **(C)** em nitrogênio líquido; **(D)** ao ar, à temperatura ambiente (25 °C); **(E)** no forno (taxa de resfriamento de 2 °C/min).

4.2. Síntese e Caracterização dos Pós de BIMEVOX

Os resultados obtidos pela caracterização por difratometria de raios X dos pós preparados através da reação de fusão de óxidos para as diferentes composições são apresentados na Figura 4.7. Pode-se observar que tanto a dopagem com Cu^{2+} quanto com Fe^{3+} ou Ti^{4+} permitiram a estabilização da fase tetragonal do vanadato de bismuto, por comparação com seu padrão de difração (Ficha JCPDS nº 44-0357). Aparentemente não se evidencia a presença de outras fases concorrentes indesejáveis ou reflexões basais características de frações não reagidas de algum dos componentes da mistura inicial.

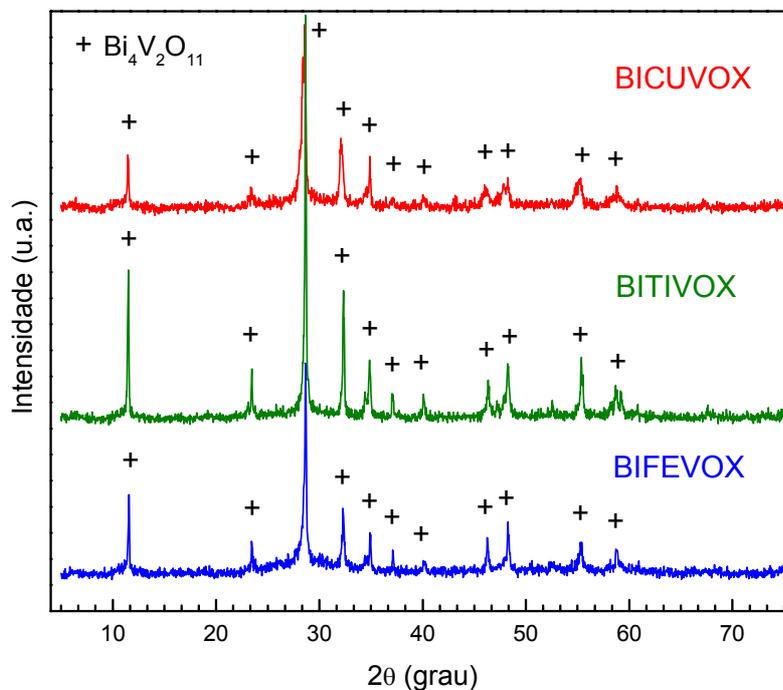


Figura 4.7 - Difratomogramas de raios X dos pós obtidos por fusão dos óxidos precursores.

Apesar da evidente semelhança dos difratogramas dos pós da reação de fusão quando comparados ao padrão do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, os espectros dos pós obtidos experimentalmente não permitiram definir o teor de dopante neles contido, devido à indisponibilidade de uma ficha específica para uma dopagem $x = 0,1$ no vanadato de bismuto pela substituição do vanádio por ferro e por titânio, principalmente.

Diante disso, procurou-se estabelecer a relação existente do teor de dopante e a quantidade de vanádio nas amostras de pós resultantes da fusão por meio de ensaios de espectrometria de emissão atômica com plasma induzido, utilizando um equipamento *Varian*, modelo *VISTA*. Os resultados obtidos para o BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX são apresentados na Tabela 4.2, e estão expressos em porcentagem em massa.

Tabela 4.2 - Teores de vanádio e dos cátions dopantes nos pós de BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX, resultantes da reação de fusão de óxidos.

AMOSTRA	ELEMENTO	PORCENTAGEM EM MASSA (%)
BICUVOX	Cu	1,11
	V	8,13
BIFEVOX	Fe	1,06
	V	8,03
BITIVOX	Ti	0,86
	V	7,32

Ao se transformar esses resultados em termos molares, tem-se que essa proporção torna-se aproximadamente 1,8 para o vanádio e 0,2 para os cátions metálicos, o que confirma o teor desejado e pré-estabelecido inicialmente dos dopantes ($\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{10,7}$ ou seja $x = 0,1$ considerando $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{5,35}$) nas fases de interesse, ratificando o êxito do método de fusão de óxidos precursores na obtenção das cerâmicas BIMEVOX.

Macroscopicamente, os pós obtidos pela fusão dos óxidos precursores das fases e subsequente resfriamento apresentaram-se bastante semelhantes entre si, independente do tipo de dopante utilizado, quer seja na cor como na forma muito heterogênea. A maior parte dos produtos obtidos possuía um aspecto de pó propriamente dito, relativamente esférico e de dimensões milimétricas. Entretanto uma outra porção, obtida em pequena quantidade, de formas mais irregulares e tamanhos da ordem de poucos centímetros, também foram observados. Ambos apresentaram-se bastante frágeis, principalmente os fragmentos maiores.

Certas porções dos maiores fragmentos obtidos possuíam duas regiões bastante distintas – uma extremamente fina e translúcida, e outra mais grossa e opaca, conforme é mostrado pelas fotografias obtidas por microscopia ótica para uma amostra de BICUVOX, na Figura 4.8.

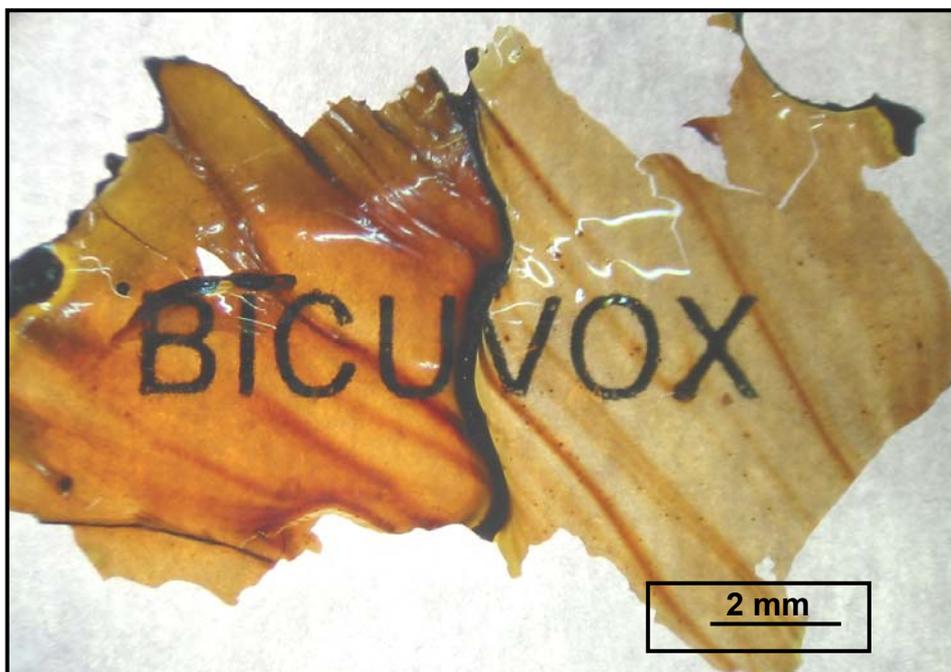
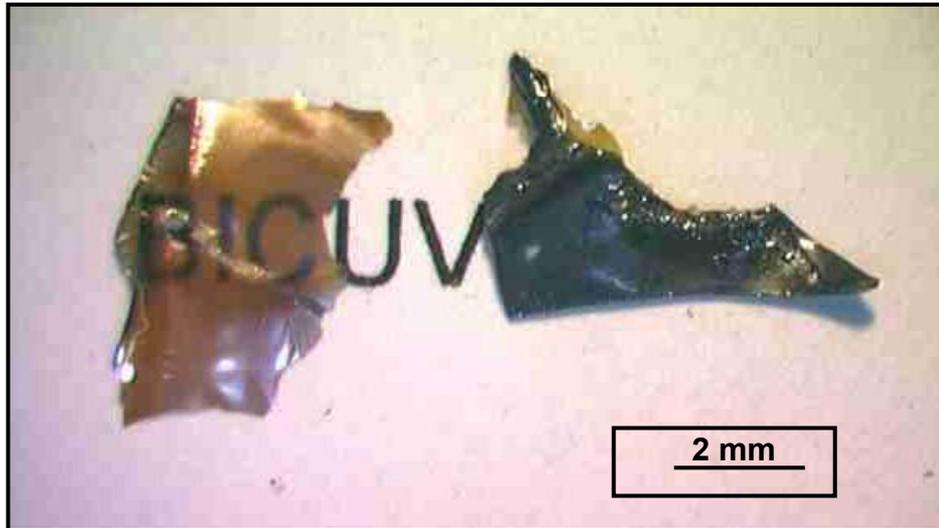


Figura 4.8 – Fotografias obtidas por microscopia ótica dos fragmentos maiores de BICUVOX provenientes do resfriamento do fundido.

Alguns fragmentos, semelhantes aos mostrados na Figura 4.8, foram observados ao microscópio eletrônico de transmissão (após a preparação adequada das amostras) e os resultados são mostrados na Figura 4.9.

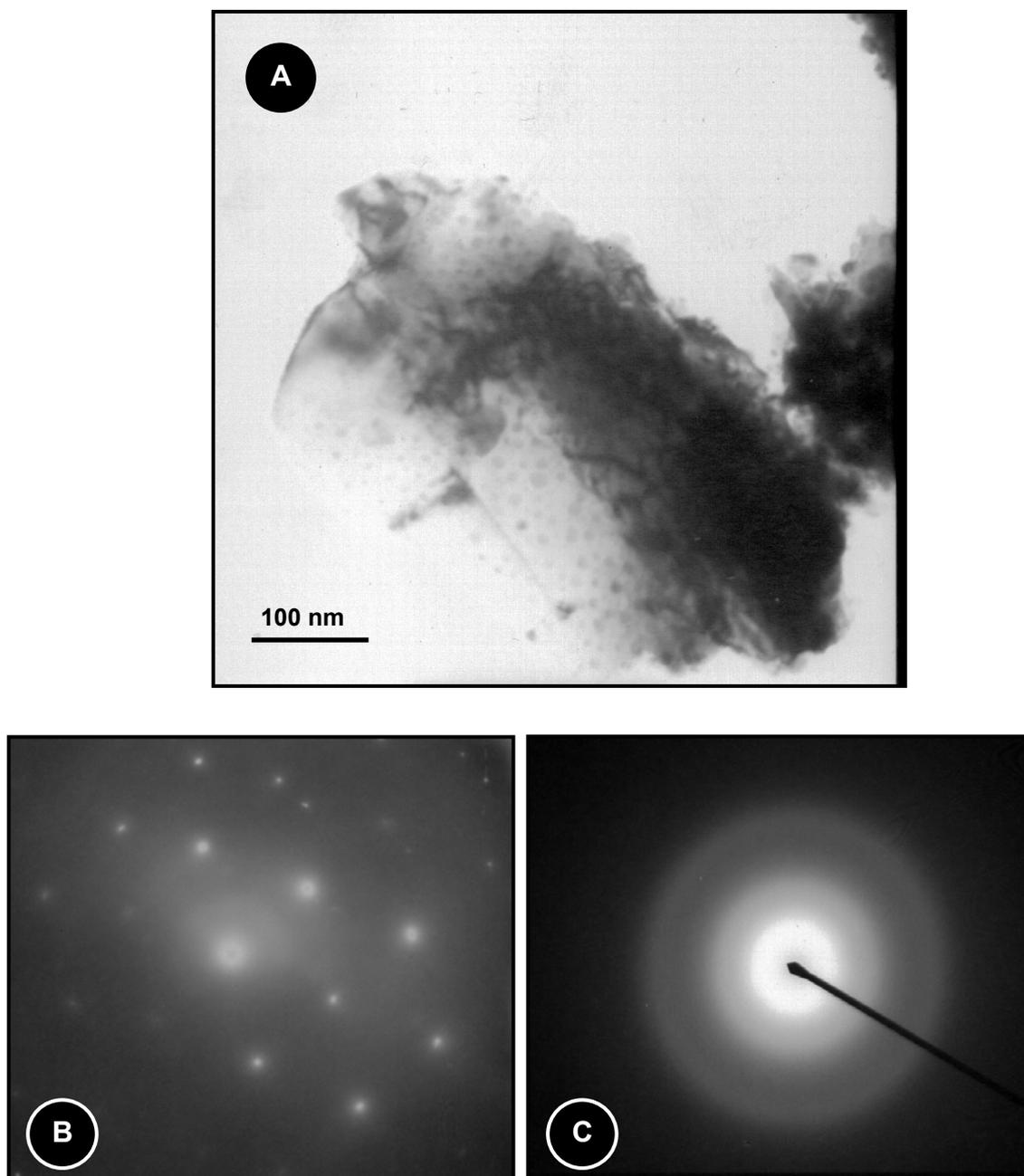


Figura 4.9 – Imagem de campo claro obtida por microscopia eletrônica de transmissão de fragmentos do pó de BICUVOX, como preparado, resultante da reação de fusão (A) e padrões de difração de suas porções claras e escuras (B) e (C), respectivamente.

As regiões mais claras dos fragmentos (semelhantes aos mostrados na Figura 4.8) apresentaram-se como a região mais transparente na Figura 4.9A; em contrapartida, as regiões mais escuras, vistas a olho nu nos fragmentos (como na Figura 4.8), apresentaram-se como a porção mais escura da Figura 4.9A, devido ao contraste de espessura.

A análise da Figura 4.9 permite a observação de que estão presentes na amostra de BIFEVOX, concomitantemente, uma porção cristalina (mais clara), evidenciada pelo padrão de difração em forma de pontos difratados (Figura 4.9B), e uma porção “vítrea” (mais escura), visto como halos em seu padrão de difração (Figura 4.9C)

Tal resultado parece ratificar a hipótese proposta de que o pó de BIMEVOX recém-preparado ainda pudesse guardar uma porção não-cristalina (em menor quantidade), através da simples análise comparativa entre os difratogramas de raios X antes e após o tratamento térmico (Figura 4.2).

Nas Figuras 4.10 a 4.12 é mostrado o aspecto característico da maior porção obtida dos pós como preparados, provenientes da reação de fusão na síntese dos BIMEVOX.

Baseado nas Figuras 4.10 a 4.12, observa-se que os pós são formados por uma espécie de “poliedros emaranhados”, independente do tipo de dopante utilizado. As partículas submicrométricas observadas na Figura 4.12C foram verificadas em todos os pós obtidos, e se localizavam na região interna das paredes desses poliedros, como pode ser visto na Figura 4.11C. As Figura 4.10A e 4.11A apresentam o aspecto mais macroscópico dos fragmentos mais regulares obtidos da reação, retirados logo após o fundido ser vertido na mistura água e gelo.

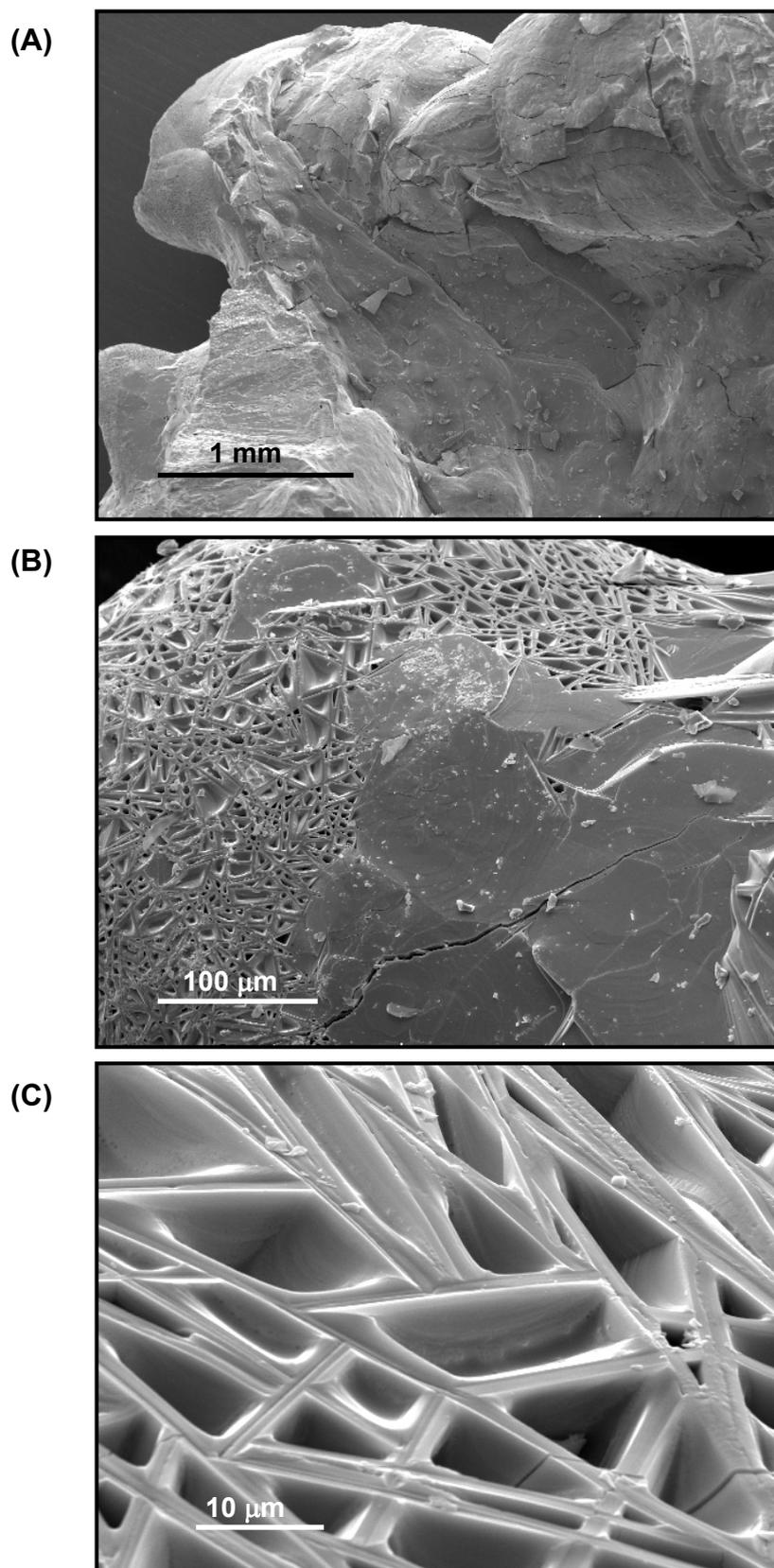


Figura 4.10 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pó de BICUVOX, como preparado, resultante da reação de fusão.

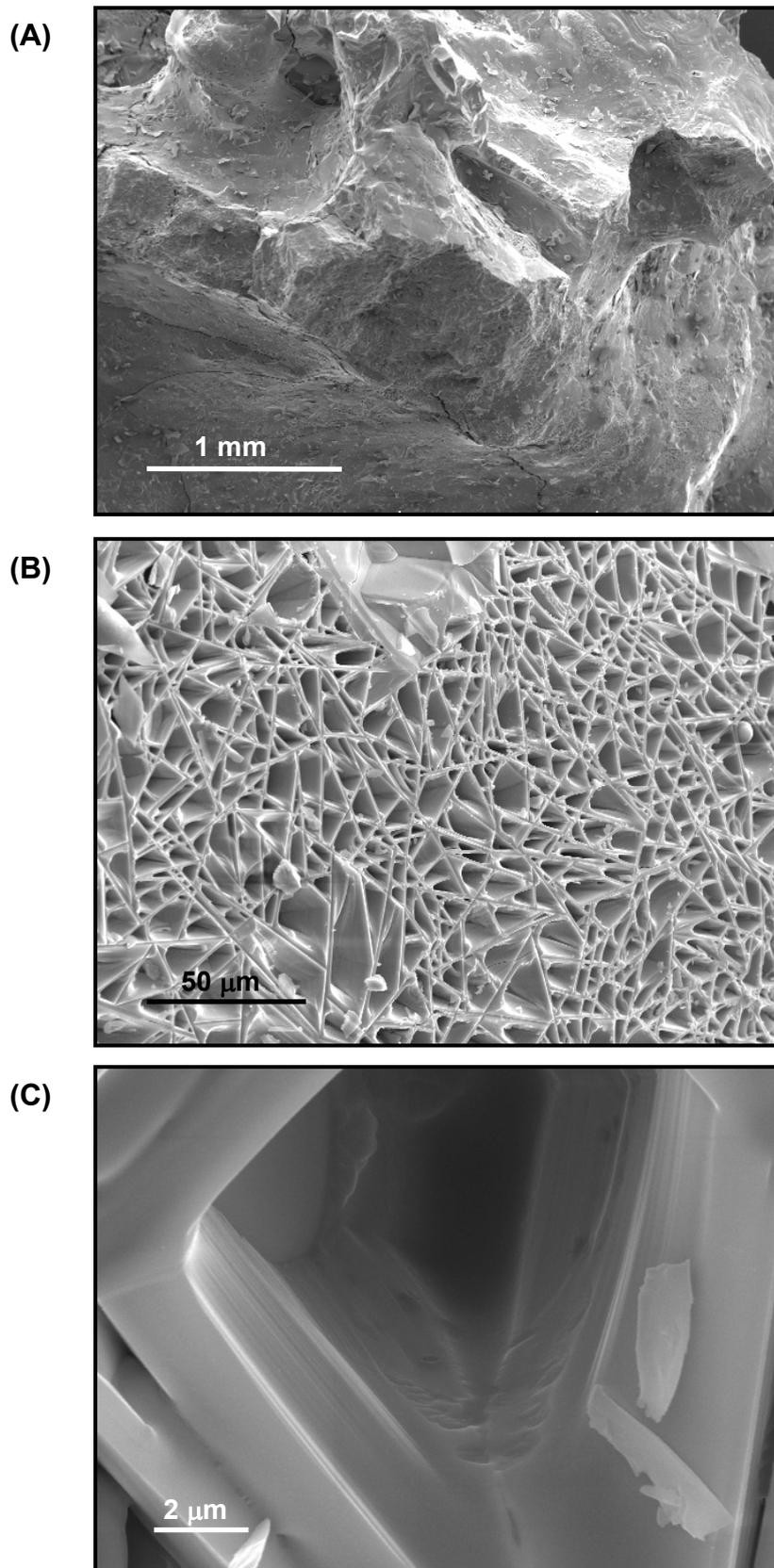


Figura 4.11 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pó de BIFEVVOX, como preparado, resultante da reação de fusão.

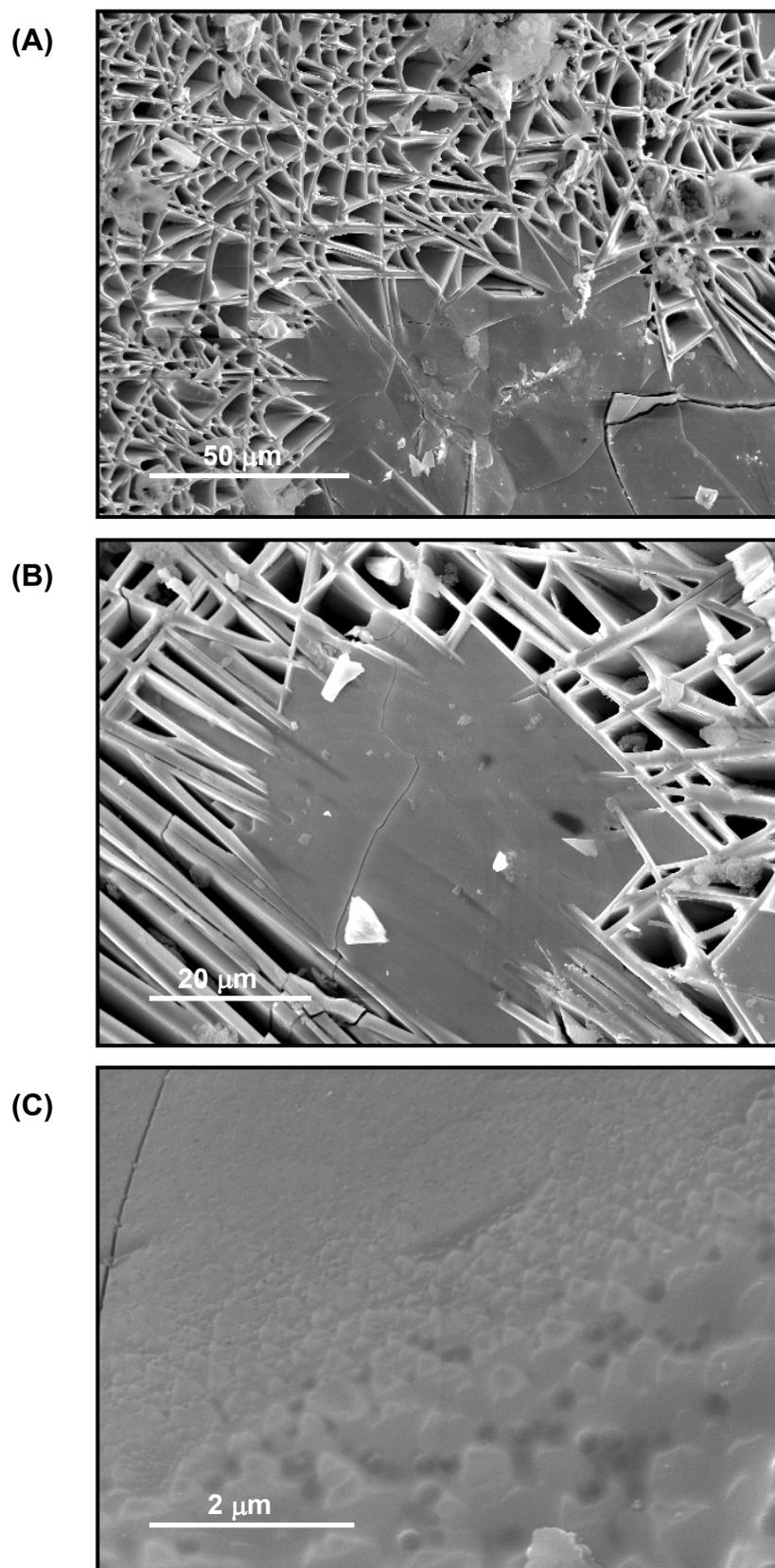


Figura 4.12 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pó de BITIVOX, como preparado, resultante da reação de fusão.

4.3. Moagem dos Pós de BIMEVOX

Apesar de serem realizados ensaios preliminares de moagem, quando do estudo feito para se determinar a melhor condição de obtenção dos pós de BIMEVOX, não houve naquele momento uma preocupação em se padronizar um ensaio de cominuição, como explicado na ocasião. Desta forma, nesta etapa, procurou-se realizar a moagem dos pós de BIMEVOX de uma maneira mais reprodutível e confiável, com tempos e condições bem definidas, de modo a permitir a obtenção de pós com tamanho de partículas adequado para o posterior processamento.

Inicialmente, por uma questão de disponibilidade do laboratório, optou-se pela moagem em moinho de bolas. Para se determinar o tempo mínimo de moagem para a obtenção de pós com tamanho médio de partículas inferior a 1 μm . Segundo a literatura [94], este é o valor geralmente utilizado para o processamento de componentes que necessitam de alta resistência mecânica e porosidade mínima, além de, no caso específico dos BIMEVOX, permitir um tamanho final de grão reduzido, de fundamental importância para estabilidade desses compostos [5]). Para isto, retirou-se, periodicamente, alíquotas do pó moído, em uma quantidade tal que a proporção meios de moagem:material não fosse significativamente alterada. Os resultados obtidos desse teste de eficiência do moinho de bolas são mostrados na Figura 4.13.

Pode-se observar, através da análise das curvas da Figura 4.13, que o tamanho médio submicrométrico de partículas do pó é alcançado somente com tempos de moagem superiores a 24 horas.

Ainda que esses grandes tempos de moagem possam não interferir de maneira prejudicial no que se refere a eventuais impurezas (visto que em certos casos a zircônia é adicionada intencionalmente nas cerâmicas BIMEVOX como forma de melhorar suas propriedades [95]), o gasto de tempo e energia pode se tornar um problema. Dessa forma, avaliou-se o uso do moinho planetário para o processo de cominuição do pó.

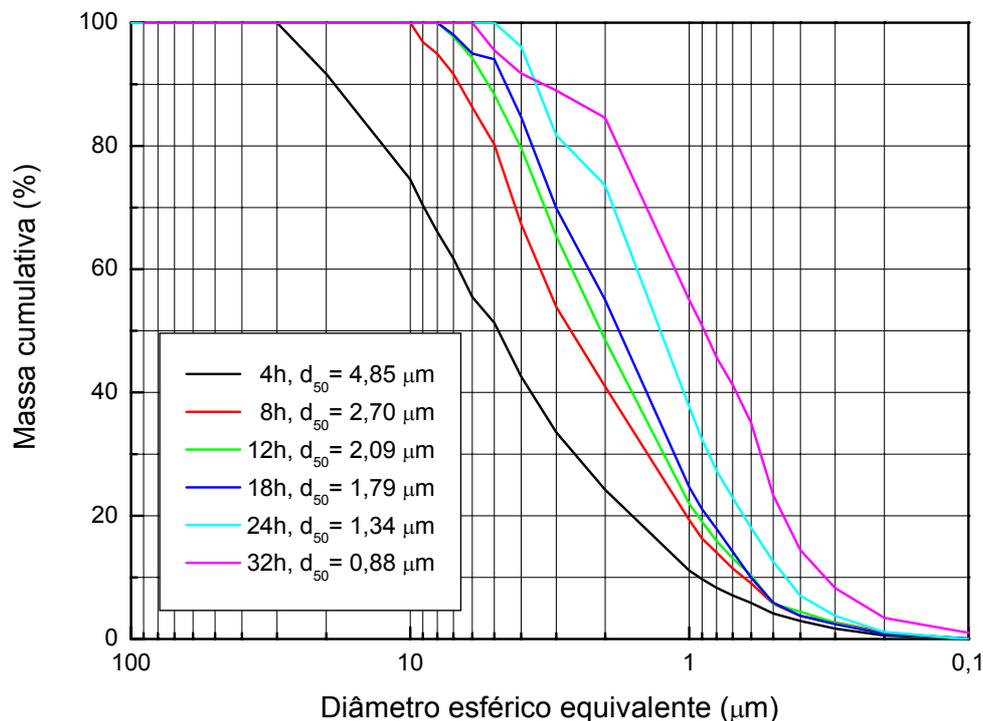


Figura 4.13 - Curvas de distribuição do tamanho de partículas dos pós de BICUVOX, após vários tempos de moagem, em moinho de bolas.

O pó de BICUVOX (como preparado) foi então moído em moinho planetário, adotando-se uma proporção meios de moagem:material de 3:1, por se alcançar um menor tamanho médio (d_{50}), segundo os testes prévios feitos com um tempo de 1 hora de moagem, conforme mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Tamanho médio de partículas do pó de BICUVOX, moído em moinho planetário por 1 hora, em função da proporção bola:material.

Proporção bolas:material	Tamanho médio de partículas (μm)
5:1	1,5
3:1	1,1

Os resultados obtidos da distribuição de tamanho de partículas do pó de BICUVOX, moído em uma proporção 3:1, por vários tempos, são mostrados na Figura 4.14.

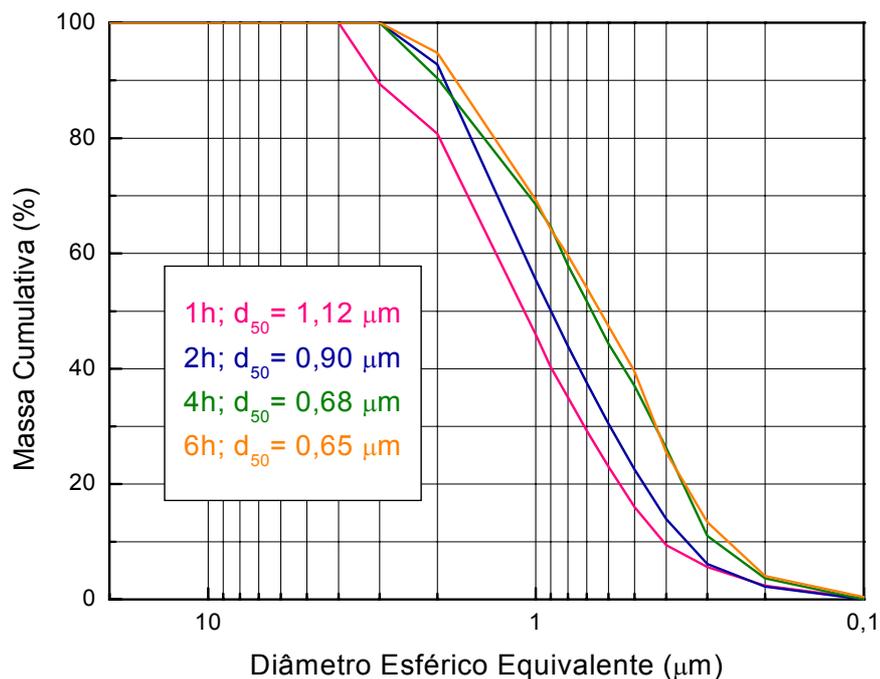


Figura 4.14 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas do pó de BICUVOX, moído em planetário, em função de diferentes tempos de moagem.

Observa-se pela Figura 4.14 que tempos muito menores foram necessários para se alcançar um tamanho médio submicrométrico de partículas, com uma curva mais bem definida, se comparado com os de moinho de bolas. Como um tempo de moagem superior a 4 horas não promoveu uma diminuição significativa no tamanho médio das partículas, adotou-se como um “padrão” de moagem de todos os pós de BIMEVOX o uso do moinho planetário, por um tempo igual a 4 horas, nas condições descritas anteriormente.

Na Figura 4.15 são mostradas as curvas de distribuição de tamanho de partículas para os três pós em questão. Pode-se observar, através da análise dessas curvas, que a distribuição dos tamanhos é bastante semelhante, inclusive com o valor médio do diâmetro equivalente das partículas, variando no intervalo estreito de 0,65 μm a 0,68 μm, o que sugere que a “padronização” da moagem foi realmente eficiente.

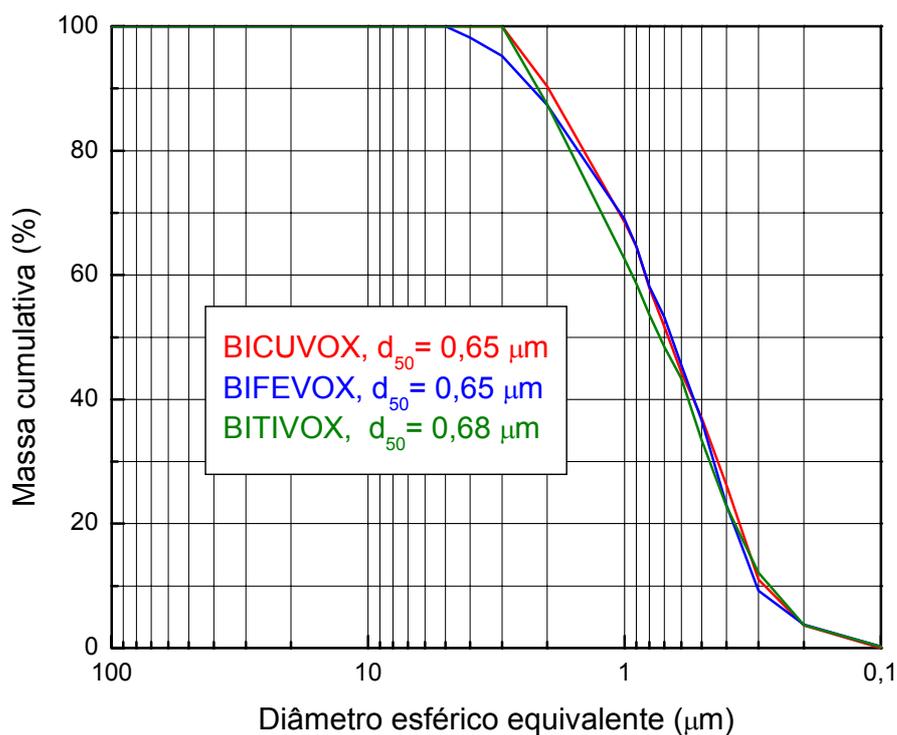


Figura 4.15 - Curvas de distribuição dos tamanhos de partículas dos pós de BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX após a otimização da moagem em moinho planetário.

Os pós moídos foram também analisados por microscopia eletrônica de varredura, cujas micrografias são mostradas nas Figuras 4.16A a 4.16C. Observa-se que, assim como descrito seção 4.1, as partículas de menor tamanho apresentam-se aglomeradas entre si, e também com as de maior tamanho. Entretanto pode-se observar uma maior homogeneidade de tamanhos ao se comparar com os pós como preparados.

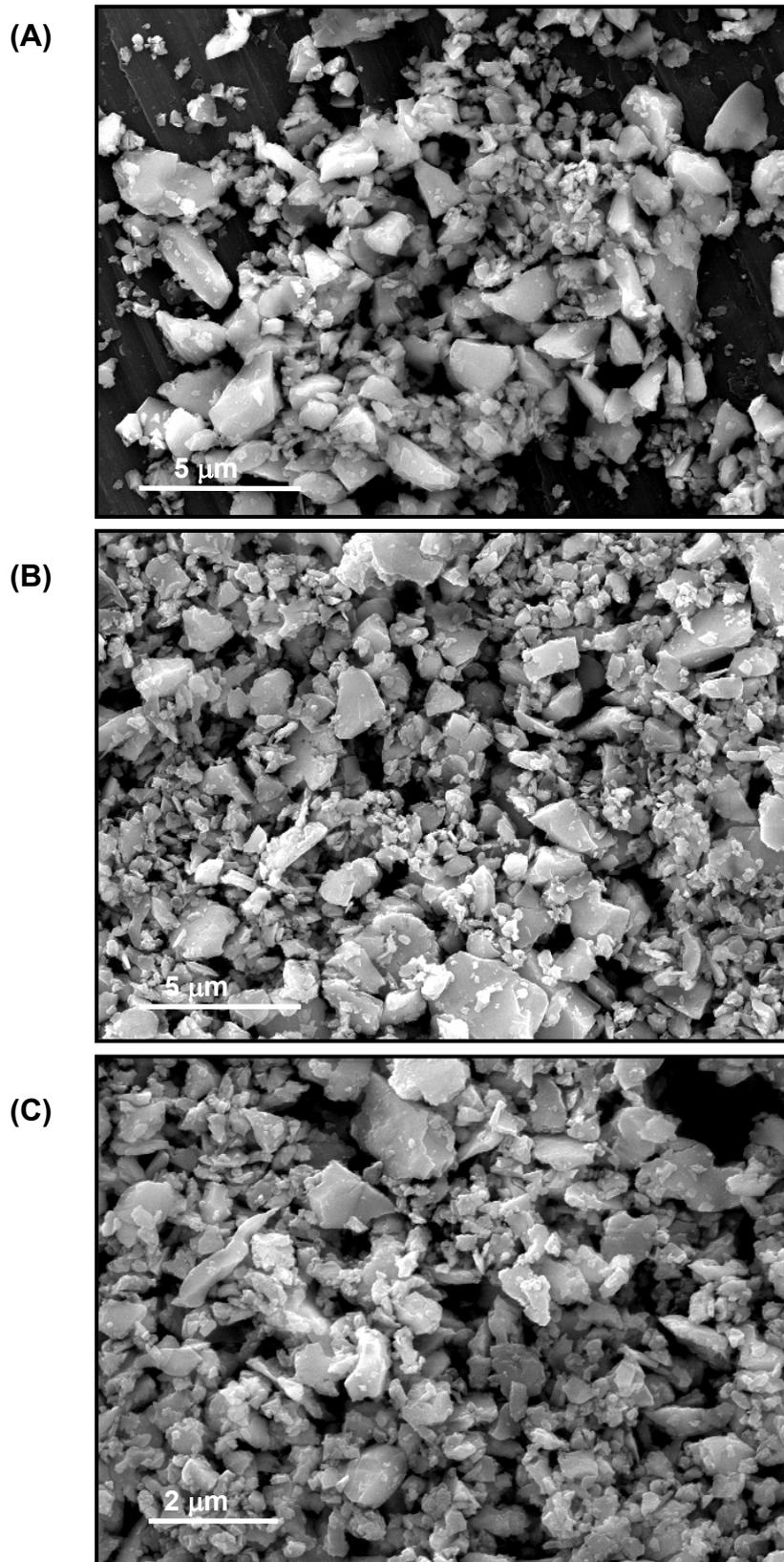


Figura 4.16 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de (A) BICUVOX, (B) BIFEVOX, (A) BITIVOX, preparados pela reação de fusão, após a moagem “padronizada”.

4.4. Influência dos Pós Sobre a Densidade Após a Queima

Com o intuito de se avaliar a influência do tamanho de partículas dos pós de BIMEVOX e da densidade a verde dos pós compactados com relação à densidade dos corpos sinterizados, fez-se uma série de moagens dos pós de BITIVOX, variando-se aleatoriamente os tempos de moagem, obtendo-se com isso diferentes distribuições de tamanho de partículas. Os resultados dos perfis dessas curvas de distribuição podem ser vistos através da Figura 4.17, na qual é apresentado também o valor do diâmetro médio equivalente em cada distribuição.

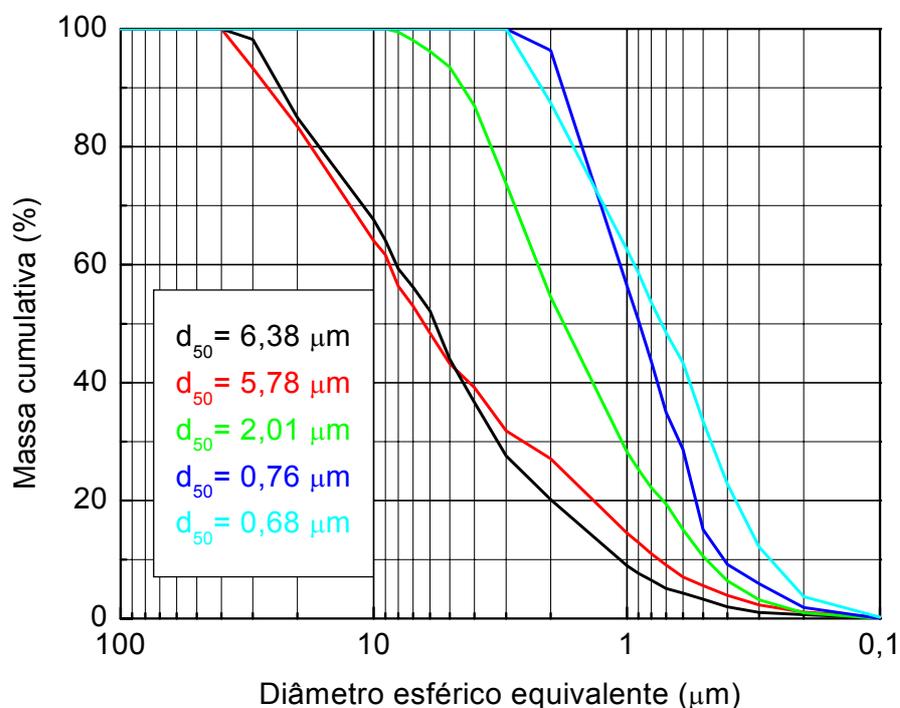


Figura 4.17 - Curvas de distribuição dos tamanhos de partículas dos pós de BITIVOX moídos por diferentes tempos, em moinho planetário (3:1 bolas:material)

Com os pós provenientes desses tratamentos de moagem, foram compactados corpos cilíndricos de cerca de 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, sem adição de ligantes, através de prensagem uniaxial (a 75 MPa).

Outros corpos (partindo de um mesmo tamanho médio de partículas) foram compactados através de pré-conformação uniaxial a 75 MPa seguida de prensagem isostática a 200 MPa, durante 1 minuto, a fim de se observar a influência da densidade a verde sobre a densidade final após a queima. As densidades a verde dos corpos prensados apenas uniaxialmente e dos pré-conformados e prensados isostaticamente resultaram nos valores de 58% e 69% da densidade teórica, respectivamente.

Como ainda não havia sido determinada a temperatura mais adequada para o regime de sinterização dos compostos BIMEVOX obtidos experimentalmente (que proporcionaria as maiores densidades aos corpos compactados), procedeu-se um ensaio prévio para a melhor condição de queima para os mesmos. As amostras compactadas a partir do pó com $d_{50} = 0,68 \mu\text{m}$ foram então sinterizadas a várias temperaturas, variando de 650 °C a 850 °C, utilizando-se um patamar de queima de 4 horas, a uma taxa de 5 °C/min, com resfriamento a 10 °C/min. (por serem essas as condições mais indicadas por trabalhos anteriores, que utilizaram inclusive pós de BIMEVOX advindos da reação de fusão [96]). As amostras foram caracterizadas quanto à densidade aparente final. Os resultados podem ser vistos na Figura 4.18.

Observa-se que as maiores densidades para os compactos de BITIVOX sinterizados foram obtidos a 800 °C. Temperaturas superiores, além de não evidenciarem aumento significativo na densidade final das amostras, promoveram uma visível degradação na superfície do corpo de prova, devido à superqueima.

De posse desse valor máximo, procedeu-se a sinterização dos compactos de BITIVOX provenientes dos outros tratamentos de moagem (conforme as curvas de distribuição de tamanho de partículas mostradas na Figura 4.17), adotadas as mesmas condições arbitrárias de taxa de aquecimento e de patamar de queima. Na Figura 4.19 são apresentadas as densidades aparentes desses corpos sinterizados.

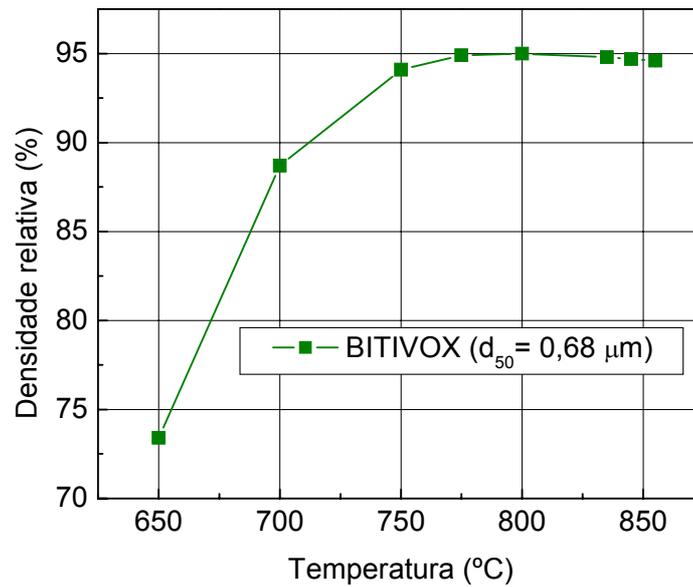


Figura 4.18 - Densidade relativa à teórica ($7,84 \text{ g/cm}^3$) dos compactos preparados a partir do pó de BITIVOX moído ($d_{50} = 0,68 \text{ }\mu\text{m}$), sinterizados a diversas temperaturas, por 4 horas de patamar de queima, a uma taxa de 5°C/min .

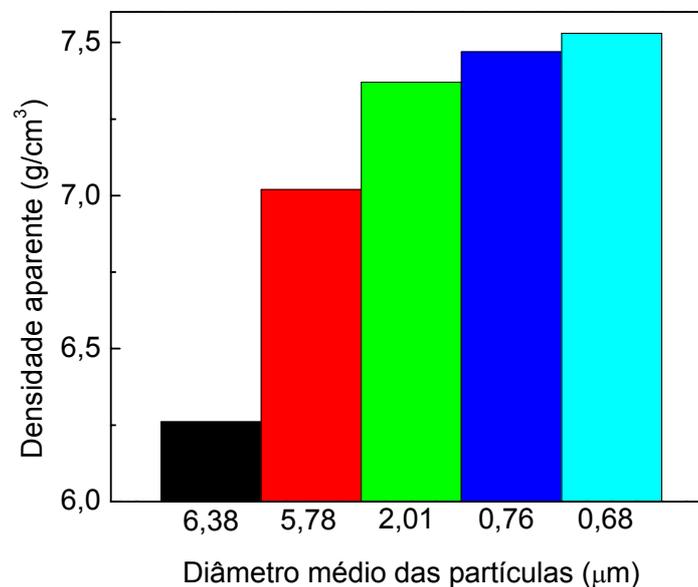


Figura 4.19 - Densidades aparentes finais dos corpos compactados e sinterizados a 800°C , advindos dos pós de BITIVOX de diferentes tamanhos e distribuição de tamanhos de partículas.

Pela Figura 4.19, observa-se claramente a influência do tamanho médio das partículas sobre a densidade. Partículas menores promoveram maiores densidades relativas, o que estaria de acordo com a literatura, ao se considerar de que se trata de uma sinterização via fase líquida, onde as partículas finas teriam uma melhor dissolução no líquido durante o estágio de dissolução-reprecipitação que as partículas mais grosseiras

Constatou-se também que a densidade final dos corpos sinterizados a partir dos pós moídos não foram dependentes da densidade a verde dos compactos, alcançando praticamente os mesmos valores nas temperaturas medidas, o que reforça ainda mais essa hipótese.

Em uma sinterização por fase líquida, durante os estágios inicial ou intermediário, onde a amostra contém muitos poros interconectados e a fração de poros e grãos vizinhos a esses ainda é muito grande, um possível movimento de grãos com o fluxo de líquido pode contribuir para a densificação e retração. Entretanto, se a fração de volume do líquido é muito baixa (como estima-se que seja o caso dos BIMEVOX estudados), a contribuição do preenchimento de poros pelo líquido para a eliminação destes pode ser limitada, mesmo no estágio final da sinterização, especialmente para compactos com grãos finos. Estes compactos com volume limitado de líquido podem ser densificados principalmente por um outro mecanismo, semelhante à sinterização no estado sólido, o que levaria a uma eliminação contínua de poros, ao contrário da eliminação descontínua pelo preenchimento instantâneo do líquido [97].

O comportamento observado para os corpos compactados provenientes dos pós de BITIVOX moídos também foram verificados para aqueles advindos do pó de BICUVOX e o do BIFEVOX. Na Figura 4.20 são mostradas as densidades relativas dessas cerâmicas, no teste para determinação da temperatura mais adequada para sua sinterização.

Dessa forma, os testes para determinação da temperatura mais adequada para a queima das cerâmicas BIMEVOX estudadas mostram que, a 750 °C para o BICUVOX e 800 °C para o BIFEVOX e para o BITIVOX, estas

cerâmicas apresentam suas densidades finais máximas e serviram como base para os demais estudos da sinterização.

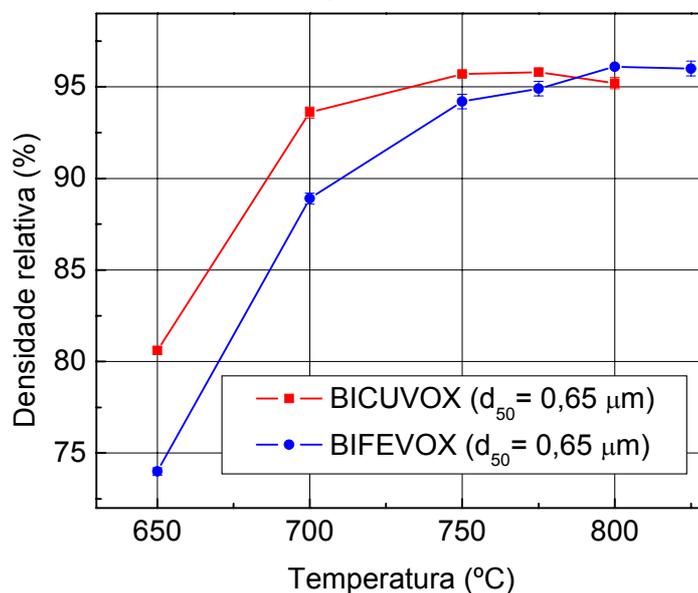


Figura 4.20 - Densidade relativa à teórica dos compactos preparados a partir dos pós de BICUVOX e BIFEVOX moídos, sinterizados a diversas temperaturas, por 4 horas de patamar de queima.

Na Figura 4.21, é mostrada a variação da porosidade aparente em função da temperatura para as três composições.

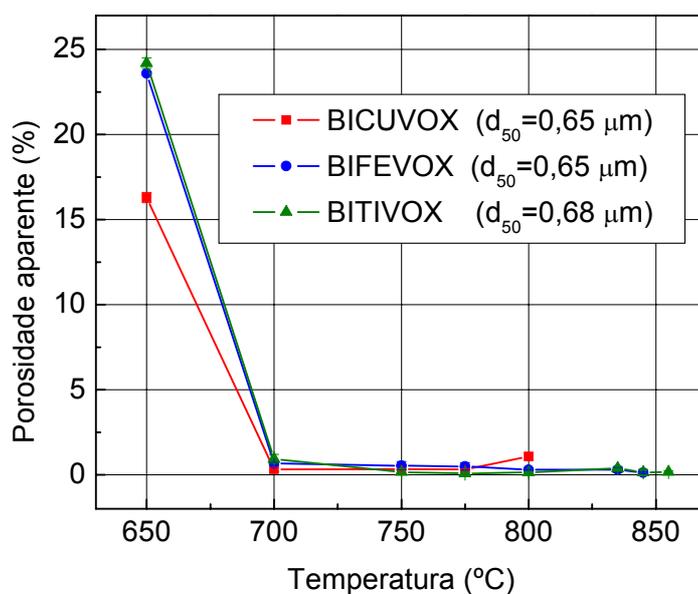


Figura 4.21 - Porosidade dos compactos preparados a partir do pó de BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX moídos, sinterizados a diversas temperaturas, por 4 horas de patamar de queima.

Pela Figura 4.21 verifica-se que, a partir de 650 °C, ocorre uma rápida eliminação da porosidade aberta até 700 °C, onde essa taxa de eliminação diminui drasticamente, cujos valores situam-se abaixo de 1%.

A baixa porosidade aparente para os compactos sinterizados advindos dos pós em questão sugere a presença de poros internos fechados nos materiais, visto que o método de medida utilizado leva em consideração apenas a porosidade aberta do compacto.

A porosidade fechada sugerida pode ser confirmada através da Figura 4.22, na qual é mostrada a microestrutura de um corpo de BICUVOX, sinterizado a 750 °C, por 4 horas.

Observa-se, a partir da Figura 4.22, uma microestrutura heterogênea, com um crescimento exagerado de grãos (comparando-se com o tamanho submicrométrico das partículas dos pós de origem), o qual tende a causar o aprisionamento dos poros no interior dos grãos.

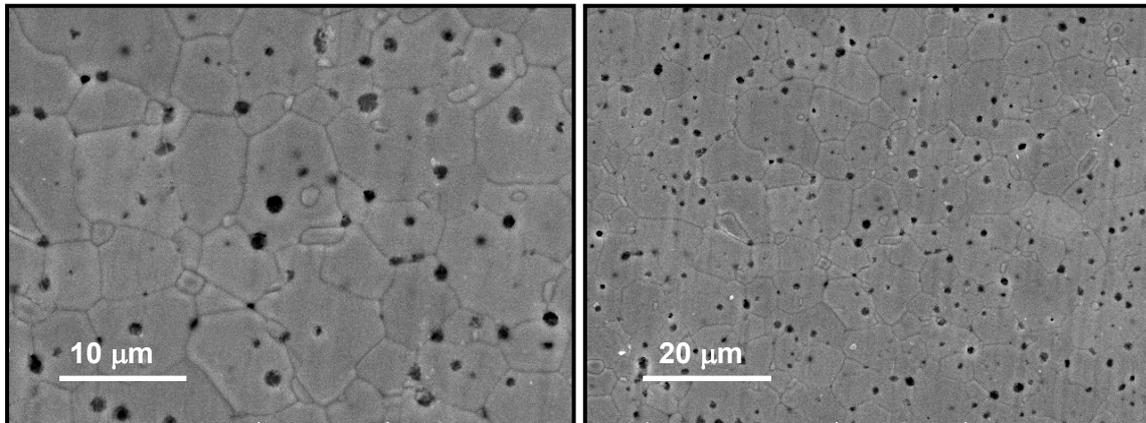


Figura 4.22 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida e termicamente atacada de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima.

4.5. Análise Microestrutural de Compactos de BIMEVOX Sinterizados

Apesar de se almejar a maior densidade possível para as amostras BIMEVOX estudadas nesse trabalho, haja vista sua finalidade como condutor iônico de O^{2-} em dispositivos eletroquímicos, somente com os resultados até aqui obtidos não se pode sugerir uma condição ótima de sinterização sem antes se realizar uma análise microestrutural das amostras após a queima. A microestrutura dessas cerâmicas está fortemente relacionada com sua estabilidade térmica e eletroquímica, e pode simplesmente decidir se o condutor pode ou não ser usado nas aplicações a que se destina. Sem um controle significativo da microestrutura e composição, uma dependência do tempo sobre a condutividade sempre é relatada, o que não é confirmado ao se controlar o tamanho de grãos, por exemplo.

Conforme visto pela Figura 4.22, ao se revelar a microestrutura do corpo cerâmico sinterizado de BICUVOX, observou-se um crescimento exagerado de grãos, comparando-se com o tamanho submicrométrico das partículas dos pós de origem. Uma das causas desse fenômeno poderia ser devido ao ataque térmico, o qual poderia mascarar o tamanho dos grãos, induzindo seu crescimento. Com a possibilidade de que um ataque térmico talvez não fosse indicado para a revelação da microestrutura das amostras de BIMEVOX, procurou-se determinar um reagente capaz de atacar quimicamente as amostras, a fim de se realizar uma análise microestrutural mais real dos corpos sinterizados.

A escolha dos possíveis reagentes químicos baseou-se em dados da literatura [98], os quais proporcionam algumas opções indicadas para revelação da microestrutura de óxidos cerâmicos.

O primeiro reagente a ser testado foi uma solução aquosa de ácidos (HF, HCl e HNO_3 , nas proporções de 1%, 1,5% e 2,5%, respectivamente) chamado usualmente de reagente de Keller ("Keller's Reagent"), variando-se os tempos de ataque. Os resultados são mostrados pela micrografias na Figura 4.23.

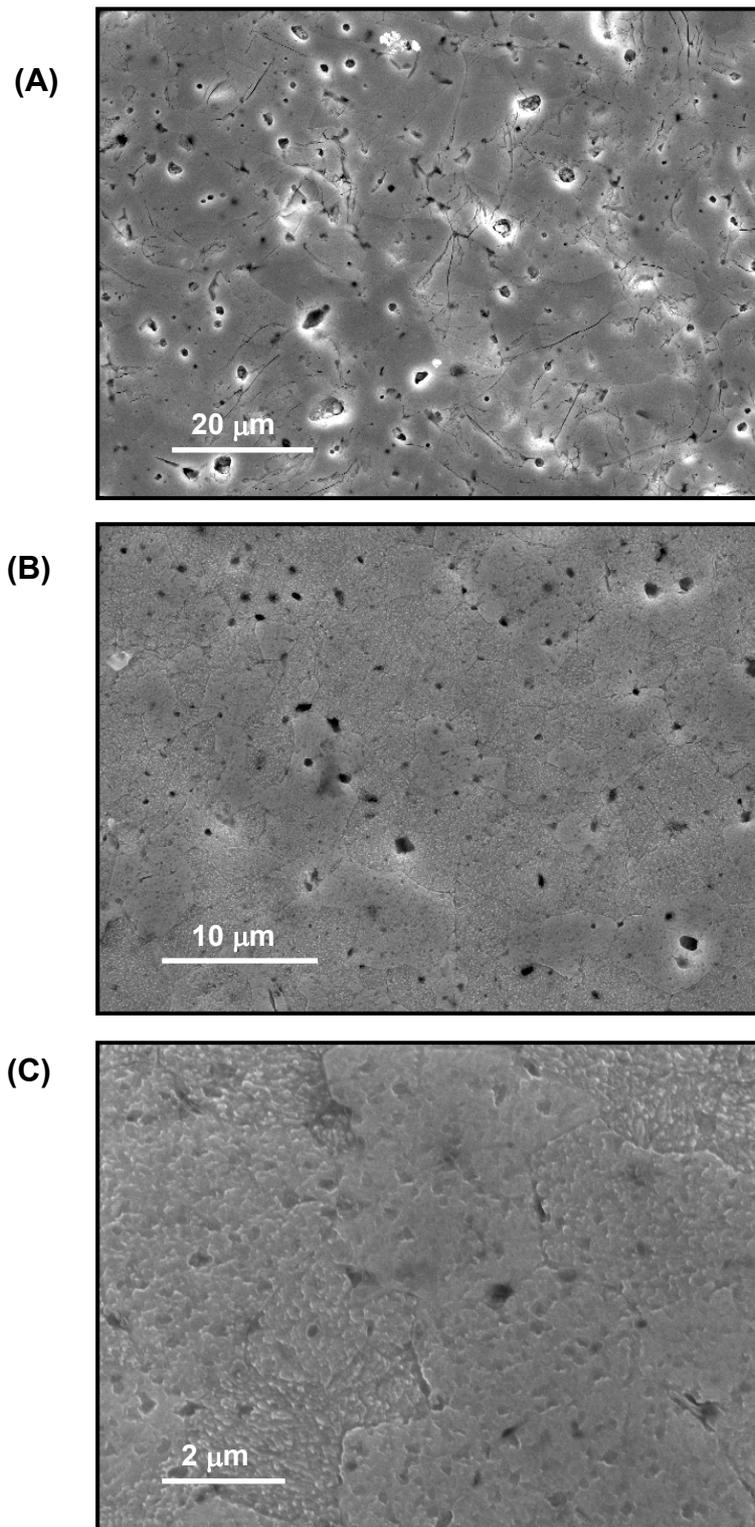


Figura 4.23 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida e quimicamente atacada (Reagente de Keller) de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima.

Tempos de ataque: (A) 5 s; (B) 20 s, (C) 30 s

O uso desse reagente não permitiu a revelação dos grãos: tempos de ataque curtos, conforme pode ser visto na Figura 4.23A não conseguiram revelar a microestrutura; em contrapartida, um tempo mais longo de ataque até conseguiu revelar alguns grãos, mas na maior parte da amostra observou-se uma espécie de “descascamento” da camada superficial, provavelmente provocado pela corrosão, o qual pode ser observado pelas Figuras 4.23B e 4.23C.

Considerando inadequado o uso do reagente de Keller, selecionou-se então uma solução de H_3PO_4 (85%) a quente, variando-se o tempo de ataque de 5 a 20 s. Aparentemente, esse reagente permitiu a revelação da microestrutura, quando observada ao microscópio ótico. Porém, não era possível notar uma significativa diferenciação entre as amostras atacadas nos diferentes tempos. Assim, para se avaliar o tempo mais adequado para o ataque, fez-se uma análise por microscopia eletrônica de varredura das referidas amostras. Os resultados podem ser vistos pela Figura 4.24.

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura demonstraram que o uso do ácido fosfórico, independente do tempo, não atacou preferencialmente os contornos de grãos, mas sim ocasionou uma “corrosão” de toda a superfície das amostras, expondo completamente os grãos.

Novas tentativas com o H_3PO_4 foram realizadas, diminuindo sua concentração e utilizando tempos de ataque inferiores a 5s, mas os resultados foram semelhantes. Diante disso, a utilização do H_3PO_4 para a revelação das microestruturas também se mostrou inadequada.

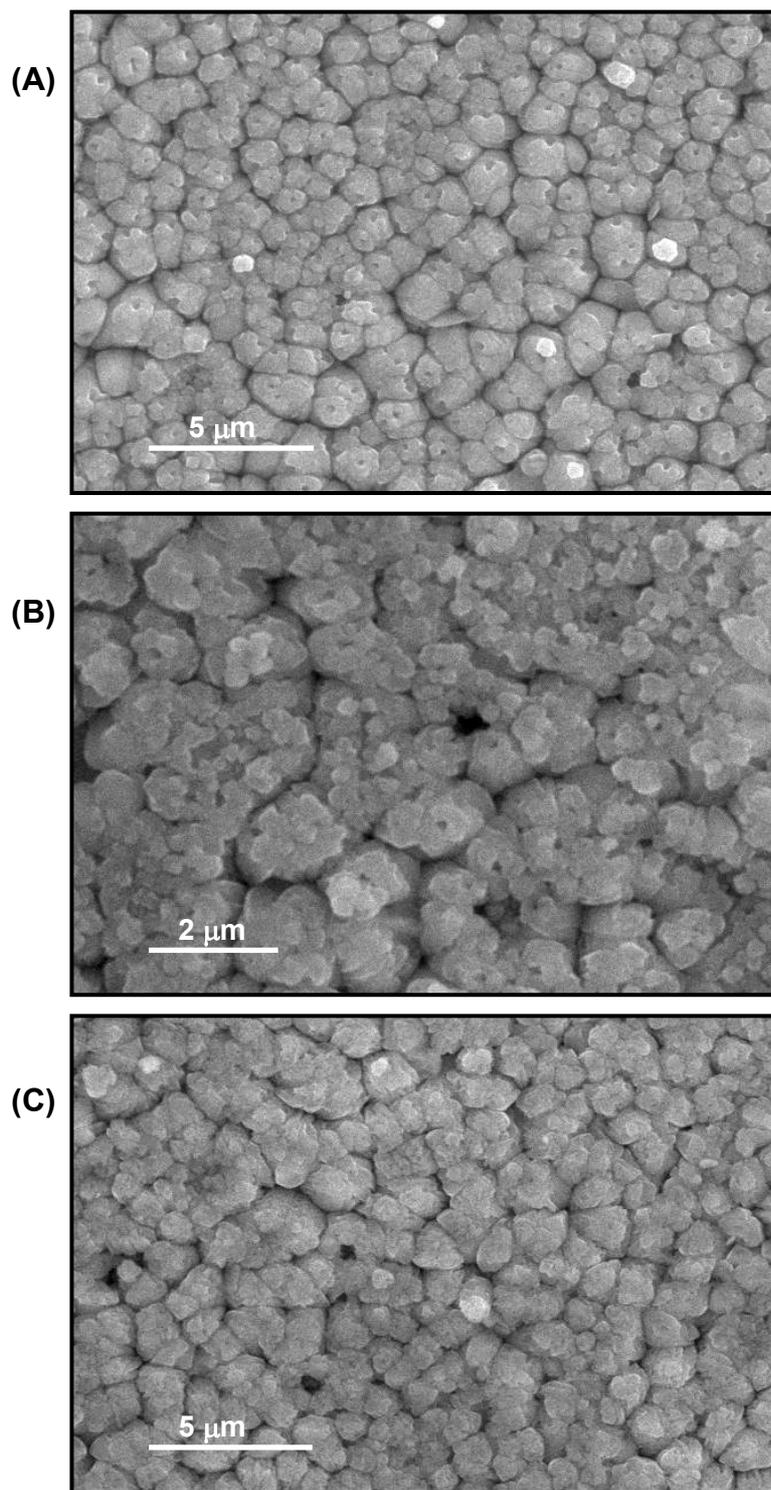


Figura 4.24 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida e quimicamente atacada (H_3PO_4 85%, a quente) de uma amostra de BIFEVOX, sinterizada a 800 °C por 4 horas de patamar de queima.

Tempos de ataque: **(A)** 5 s; **(B)** 10 s, **(C)** 20 s.

Variando-se os tempos de ataque (de 1 a 40s), foi testado também um outro reagente, bastante semelhante ao de Keller, o qual consistia de uma solução aquosa com outras concentrações de HF e HNO₃ (20% e 40%, respectivamente), e dispensando o uso do HCl. A utilização desse reagente, segundo as observações ao microscópio ótico, permitiu a revelação de alguns contornos e o aparecimento de certas porções mais escuras, de formatos estreitos e alongados, semelhantes a uma segunda fase, as quais estavam distribuídas de maneira não-uniforme por toda a amostra. Ainda pelo microscópio ótico, percebeu-se que, quanto maior o tempo de ataque, maior era a quantidade dessa porção mais escura na amostra e melhor a resolução das linhas dos contornos de grão. Entretanto, ao se observar essas mesmas amostras ao microscópio eletrônico de varredura, constatou-se que a tal região escura era na realidade poros do material, conforme é mostrado na Figura 4.25.

Analisando as micrografias da Figura 4.25, observa-se que o ácido parece ter corroído uma região preferencial da amostra, que poderia ser a dos contornos ou então a de uma fase líquida, espalhada pela amostra e situada especialmente entre os grãos.

A ação do ácido provocou uma elevada porosidade na amostra e é interessante notar que muitos dos poros, observados na área de fratura, apresentaram uma geometria bem definida (Figura 4.25C), como quadrados ou retângulos quase perfeitos, que se assemelhavam muito com a estrutura do fundido resfriado, recém obtido da síntese por reação de fusão. Na Figura 4.26 são apresentadas duas micrografias, uma da microestrutura resultante da ação do ácido e a outra do pó de BICUVOX como preparado, para comparação.

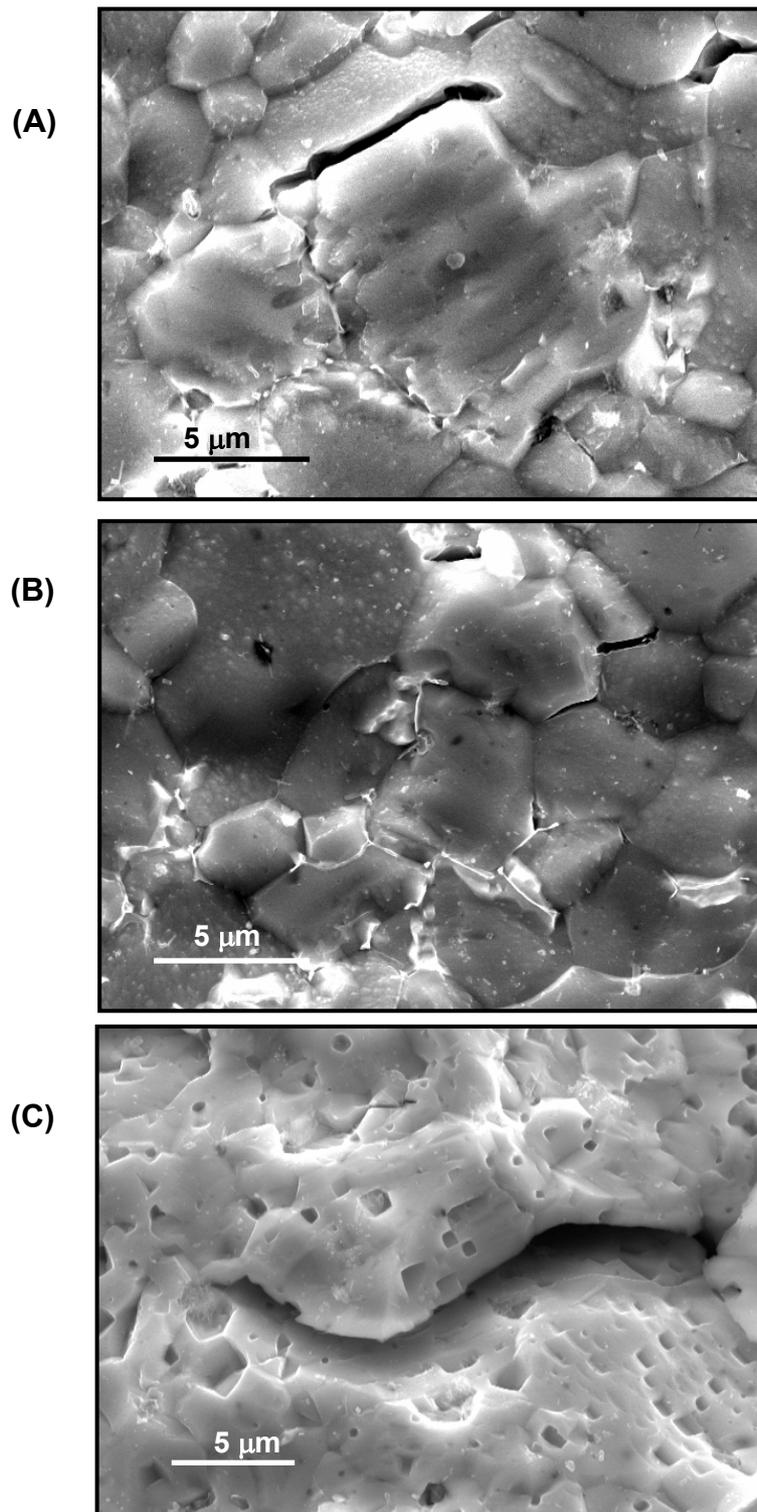


Figura 4.25 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida **(A, B)** e de fratura **(C)**, quimicamente atacadas (HNO_3 , 40% e HF, 20%) de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima. Tempo de ataque: (A) 5 s, (B) 5 s e (C) 40 s.

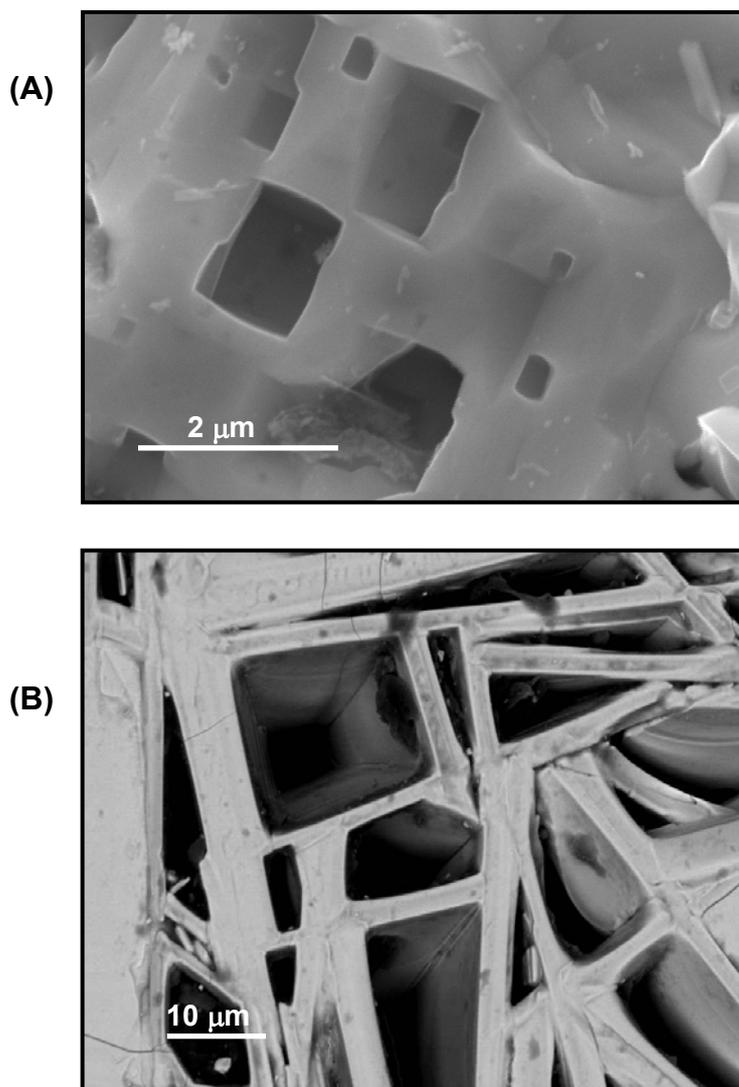


Figura 4.26 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura **(A)** da fratura quimicamente atacada (HNO_3 , 40% e HF, 20%) de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima, e **(B)** do pó de BICUVOX como preparado.

Apesar de se considerar que os resultados até aqui obtidos a partir do ataque químico das amostras BIMEVOX foram muito interessantes e de sobremaneira importantes para a compreensão do processo de sinterização destas, ainda não se havia encontrado um reagente capaz de revelar de modo eficiente a microestrutura das amostras.

Entretanto, quando novas tentativas com reagente composto por HNO_3 , 40% e HF, 20% estavam sendo feitas (pela variação da concentração dos ácidos), acidentalmente um pequeno fragmento (da ordem de milímetros) de uma amostra de BICUVOX, foi observado ao microscópio ótico, não com a face polida e atacada quimicamente, mas sim com a outra face, que não havia recebido nenhum tipo de polimento ou ataque para revelação. Esta face, surpreendentemente, apresentou nítidos contornos de grão. Esse fato foi confirmado para todas as demais amostras analisadas logo após a sinterização (recém saídas do forno e sem nenhum tratamento superficial), quer sejam de BICUVOX, BIFEVOX ou BITIVOX.

Para se confirmar esse resultado incomum, amostras de BICUVOX foram analisadas ao microscópio eletrônico de varredura. Os resultados, mostrados na Figura 4.27, ratificam as observações feitas ao microscópio ótico, apesar da rugosidade da amostra, visto que nenhum tratamento superficial foi realizado.

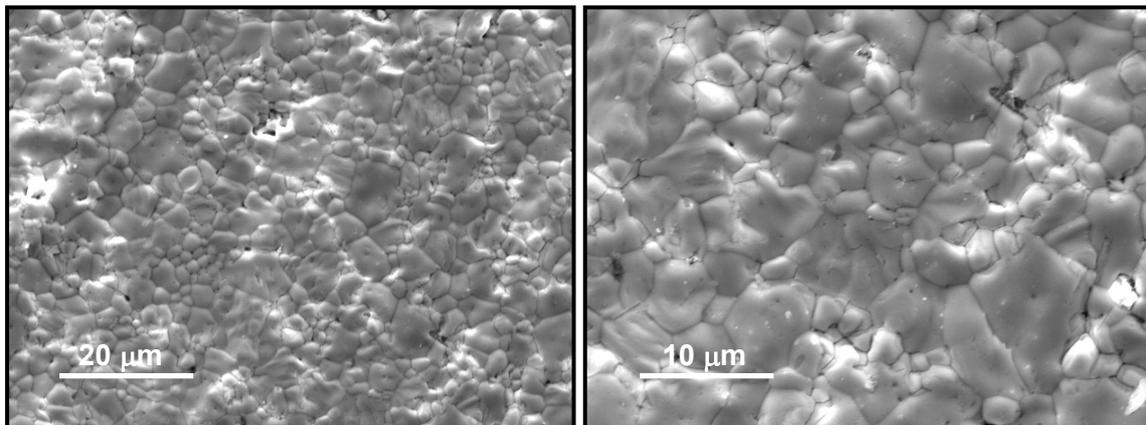


Figura 4.27 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície sem polimento nem ataque (térmico ou químico) de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima.

A fim de se minimizar a rugosidade das amostras e obter uma superfície com melhor acabamento, procedeu-se um trabalho de polimento com uma seqüência de lixas, finalizando com o uso de pasta de diamante de 1 μm . Ao se analisar essa superfície por microscopia eletrônica de varredura, conforme é

mostrada na Figura 4.28, observou-se uma microestrutura embaçada, de difícil visualização das linhas de contornos, atrapalhando a revelação.

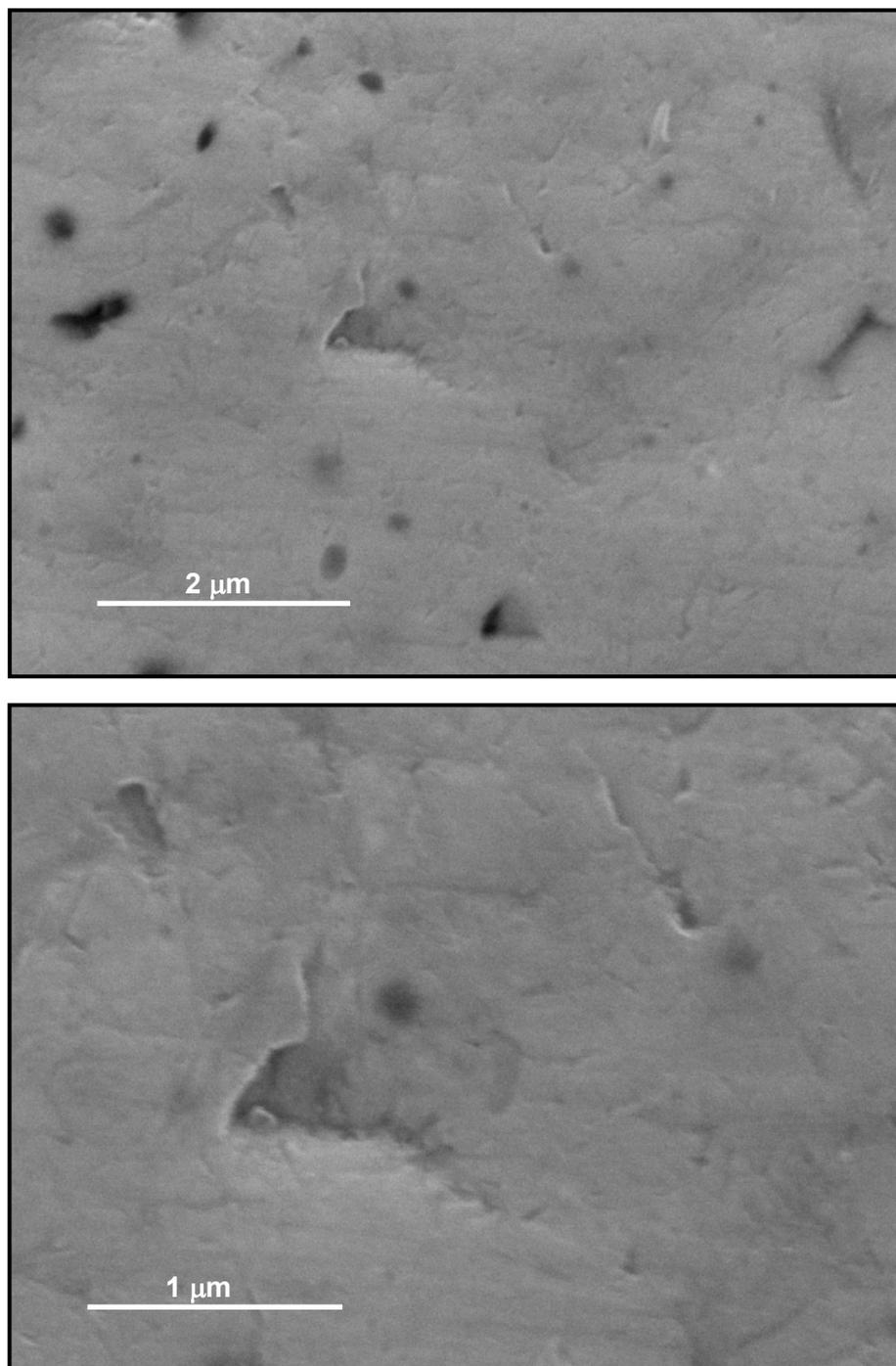


Figura 4.28 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície polida, sem ataque (térmico ou químico) de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima.

Para sanar definitivamente as dúvidas se um ataque térmico poderia realmente favorecer um crescimento de grãos, comparou-se uma microestrutura atacada termicamente (mostrada na Figura 4.22) com outra onde não se realizou nenhum ataque (térmico ou químico). Essas micrografias são apresentadas na Figura 4.29.

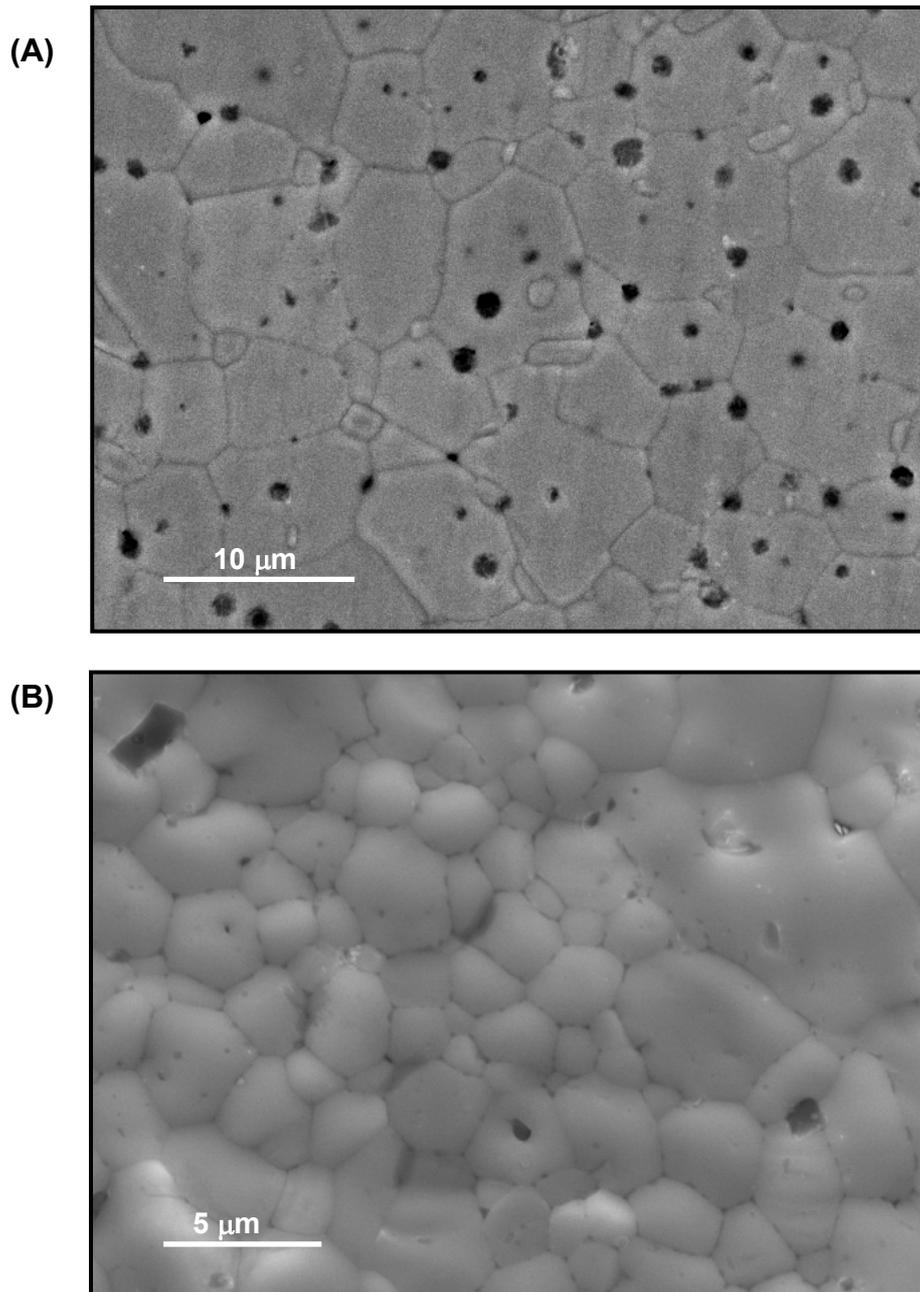


Figura 4.29 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: **(A)** da superfície polida e atacada termicamente e **(B)** da superfície sem ataque de amostras de BICUVOX, sinterizadas nas mesmas condições.

Como pode ser visto através da Figura 4.29, a hipótese de que o ataque térmico poderia mascarar o tamanho real dos grãos nas amostras de BIMEVOX foi realmente comprovada.

Considera-se, portanto, que as cerâmicas BIMEVOX, preparadas a partir dos pós obtidos por fusão dos óxidos precursores, podem ter sua microestrutura revelada sem qualquer polimento ou ataque (térmico ou químico). Entretanto ainda não se sabe qual o motivo para esse fato.

4.6. Estudo da Sinterização dos Pós de BIMEVOX

Como até este momento as queimas haviam sido realizadas com tempos de patamar e taxa de aquecimento arbitrários para se determinar a temperatura mais adequada para o regime de sinterização, levando em consideração apenas os resultados obtidos por trabalhos anteriores encontrados na literatura [96], foi realizado um estudo sobre a influência dessas variáveis do processo sobre as propriedades físicas finais e na microestrutura dos corpos sinterizados.

4.6.1. Influência do Tempo de Patamar de Queima

Fixando-se primeiramente uma taxa de aquecimento de 5 °C/min (adotada até o momento) e variando-se o tempo de patamar de queima, foram obtidos os resultados apresentados na Figura 4.30.

Pela Figura 4.30, observa-se que, com o aumento do tempo na temperatura de sinterização, ocorre um aumento da densidade relativa até um tempo igual a 4 horas, quando a partir daí, não se evidencia incremento nessa característica cerâmica.

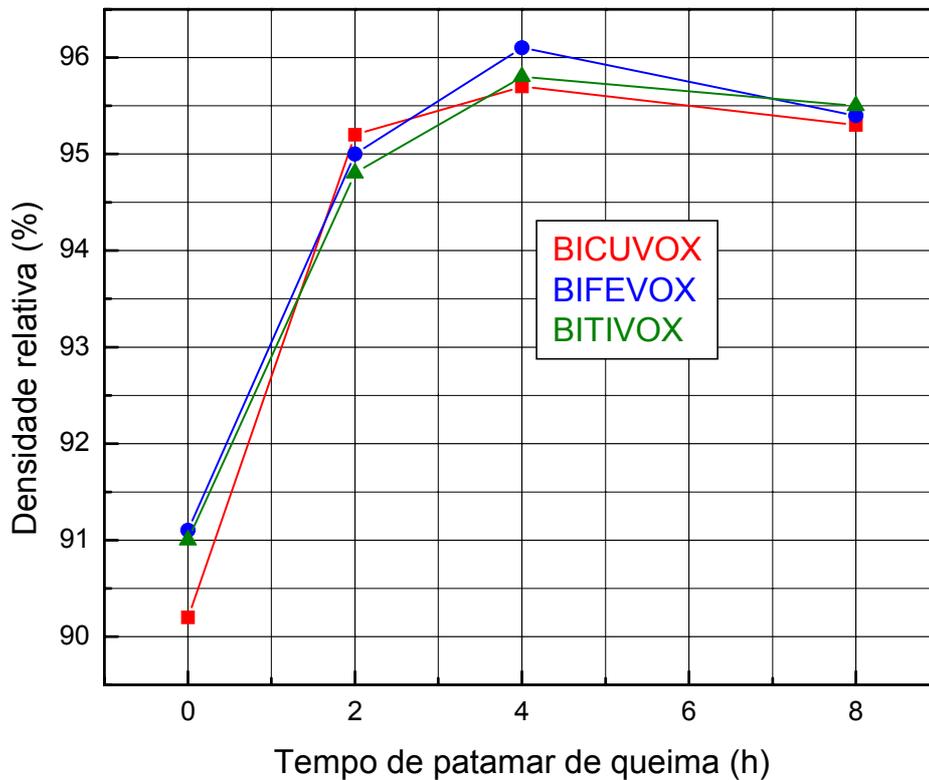


Figura 4.30 - Densidades relativas dos corpos sinterizados a 750 °C (para o BICUVOX) e 800 °C (para o BIFEVOX e BITIVOX), com taxa de aquecimento arbitrária de 5 °C/min, em função do tempo de patamar de queima.

Na Figuras 4.31 são mostradas as micrografias obtidas para os corpos compactados de BICUVOX, submetidos à sinterização por diversos tempos de patamar de queima. É possível observar que maiores tempos de patamar resultam em maiores tamanhos médios de grão e microestruturas significativamente mais homogêneas. Pode-se perceber também que um tempo de 0h não foi suficiente para a completa formação dos grãos, resultando numa amostra menos densa, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 4.30.

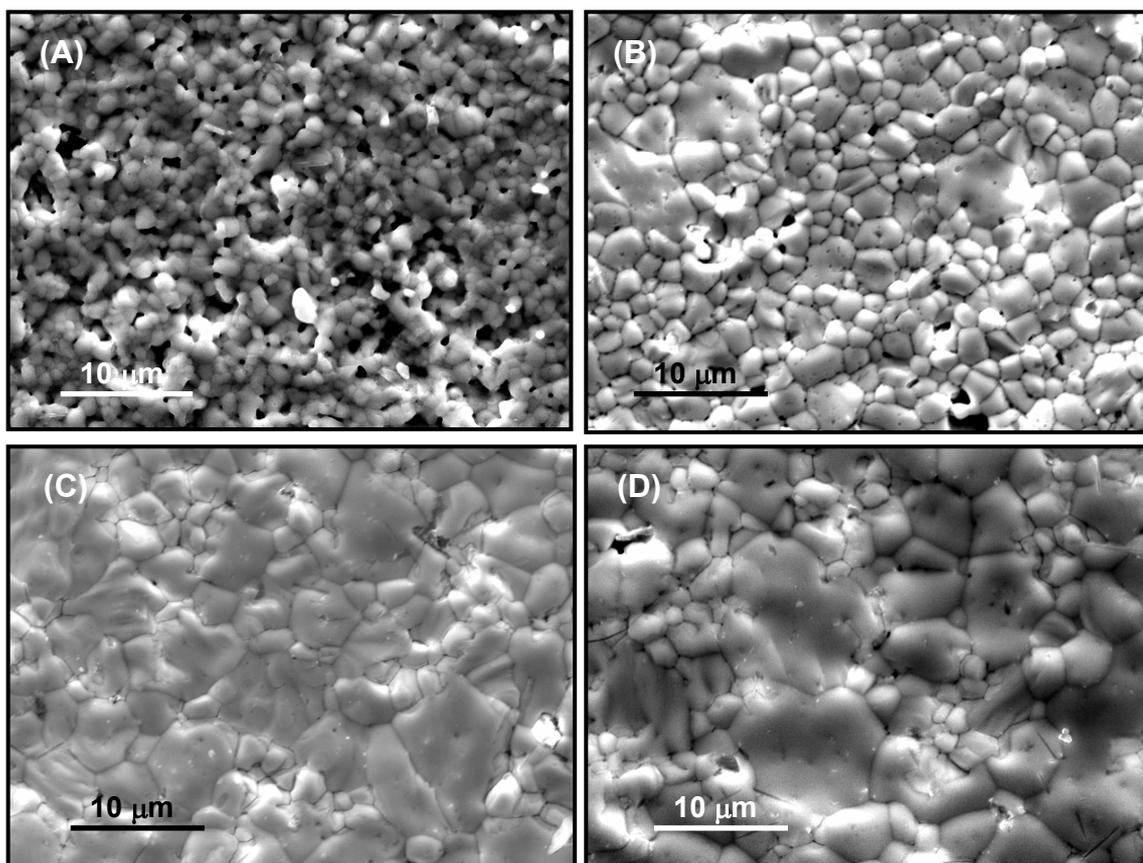


Figura 4.31 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície sem polimento nem ataque (térmico ou químico) de amostras de BICUVOX, sinterizadas a 750 °C por tempos de patamar de queima (A) 0h; (B) 2h; (C) 4h; (D) 8h.

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores de tamanho médio dos grãos, determinados pelo método dos interceptos, em função dos diferentes tempos de patamar de queima para as amostras de BICUVOX, sinterizadas a 750 °C.

Tabela 4.4 - Valores de tamanho médio dos grãos de amostras BICUVOX, obtidos pelo método do intercepto, em função dos diferentes tempos de patamar de queima, a 750 °C.

CONDIÇÕES DE QUEIMA		TAMANHO MÉDIO DE GRÃOS (μm)
	0	-
Tempo de patamar (h)	2	1,5
	4	2,9
	8	3,1

4.6.2. Influência da Taxa de Aquecimento na Queima

4.6.2.1. Condições Isotérmicas

Considerando os resultados referentes ao tempo de patamar de queima na densidade final apresentada pela Figura 4.30, utilizou-se o BICUVOX para avaliar a influência da taxa de aquecimento sobre essa característica física. Os resultados, obtidos pela queima das amostras a 750 °C e 4 horas de patamar, são apresentados na Figura 4.32.

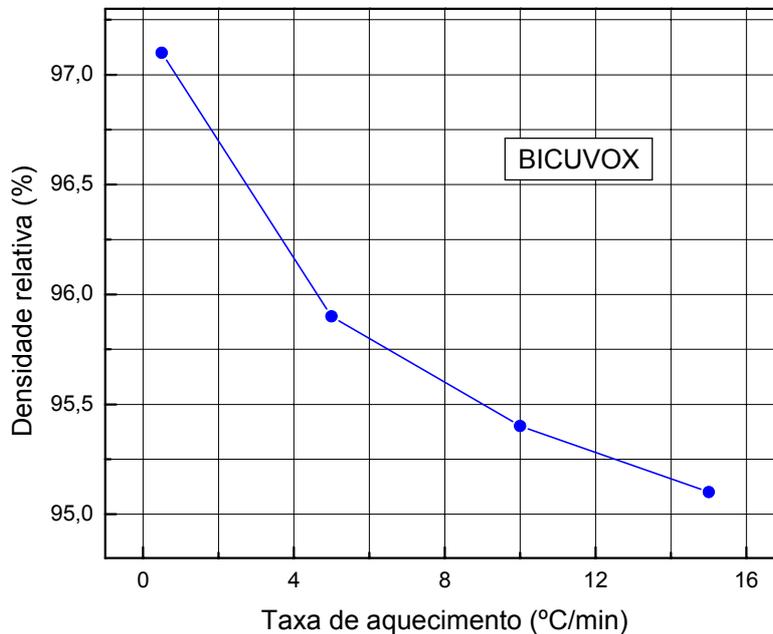


Figura 4.32 - Densidades relativas dos corpos de BICUVOX sinterizados a 750 °C, com 4 horas de patamar de queima, em função da taxa de aquecimento.

Pode-se observar, pela análise da Figura 4.32, que um aumento da taxa de aquecimento promove uma diminuição gradativa na densidade dos corpos avaliados, com um efeito menos pronunciado a partir de 5°C/min.

Os resultados da investigação da microestrutura de amostras de BICUVOX, sinterizadas por essas diferentes taxas de aquecimento são mostrados na Figura 4.33.

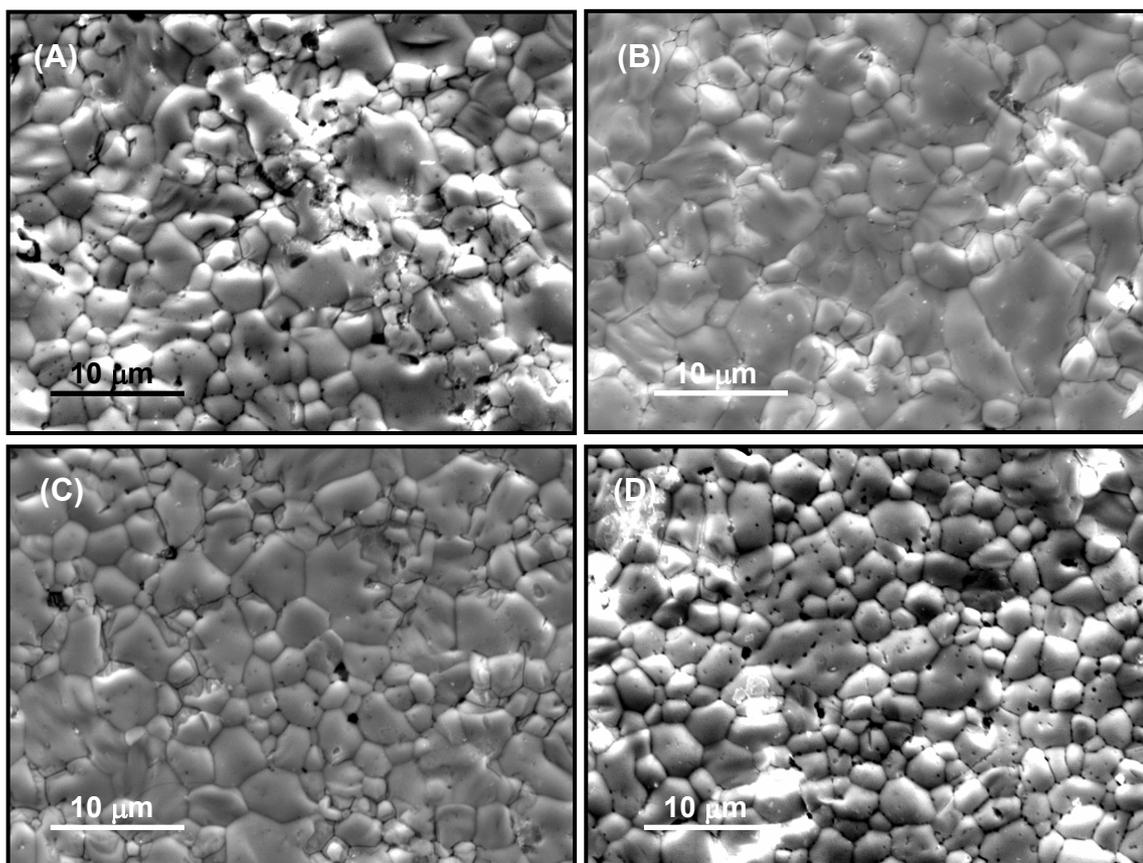


Figura 4.33 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície sem polimento nem ataque (térmico ou químico) de amostras de BICUVOX, sinterizadas a 750 °C por 4 horas, com taxas de aquecimento de **(A)** 0,5 °C/min; **(B)** 5 °C/min; **(C)** 10 °C/min; **(D)** 15 °C/min.

As micrografias mostradas na Figura 4.33 indicam que maiores taxas de aquecimento promovem um menor crescimento médio de grãos. Taxas de aquecimento menores resultam numa microestrutura mais heterogênea, porém com maior densidade final (conforme mostrado na Figura 4.32).

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de tamanho médio dos grãos, determinados pelo método dos interceptos, em função das diferentes taxas de aquecimento para as amostras de BICUVOX, sinterizadas a 750 °C, com 4 horas de patamar.

Tabela 4.5 - Valores de tamanho médio dos grãos de amostras BICUVOX sinterizadas a 750 °C, obtidos pelo método do intercepto, em função das diferentes taxas de aquecimento.

CONDIÇÕES DE QUEIMA	TAMANHO MÉDIO DE GRÃOS (μm)	
	0,5	3,1
Taxa de aquecimento	5	2,9
(°C/min)	10	2,7
	15	2,4

4.6.2.2. Condições Não-Isotérmicas

A influência da taxa de aquecimento foi avaliada também pelo método não-isotérmico, que originalmente foi realizado com a finalidade de se iniciar um estudo sobre a cinética e o mecanismo associados à sinterização das cerâmicas BIMEVOX (que pode ser visto na seção 4.6.4).

Foram preparadas amostras com o pó de BITIVOX, resultando em compactos cilíndricos com densidade a verde em torno de 58%. Essas amostras a verde foram submetidas a ensaios dilatométricos até uma temperatura de 850 °C (intencionalmente maior que a temperatura usual de queima dessa cerâmica), a fim de que as condições experimentais fossem adequadas para se identificar aspectos como as temperaturas de máxima retração e taxa de retração linear de queima, além de um monitoramento contínuo da densidade da amostra, o qual não é possível de ser obtido por métodos isotérmicos. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 4.34 a 4.36.

Segundo é mostrado na Figura 4.34, a taxa de aquecimento exerce influência sobre a temperatura de início de densificação das amostras, a qual aumenta com o aumento da taxa. Observa-se também que, a partir de uma dada temperatura no ensaio, uma menor retração de queima é sempre observada em maiores taxas de aquecimento. Presume-se que o desacordo do início da curva que representa o aquecimento a 5 °C/min com essas considerações deva-se principalmente a uma menor densidade a verde dessa

amostra em comparação com as demais. Entretanto, como pode ser visto na seqüência das curvas, esse efeito não influencia o decorrer do processo.

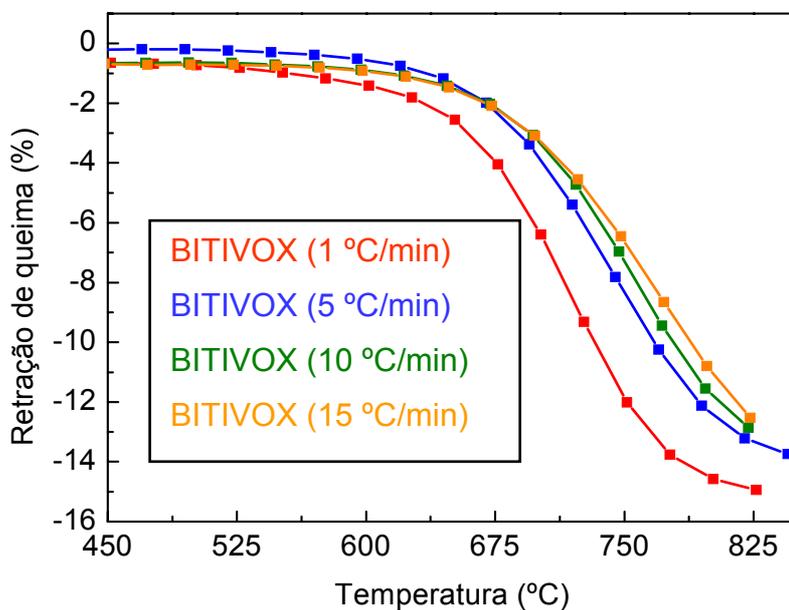


Figura 4.34 -: Curvas de retração linear de queima em função da taxa de aquecimento para amostras de BITIVOX.

As taxas de retração de queima, obtidas pelo cálculo da derivada dos dados de retração linear, mostradas na Figura 4.34, são apresentadas na Figura 4.35.

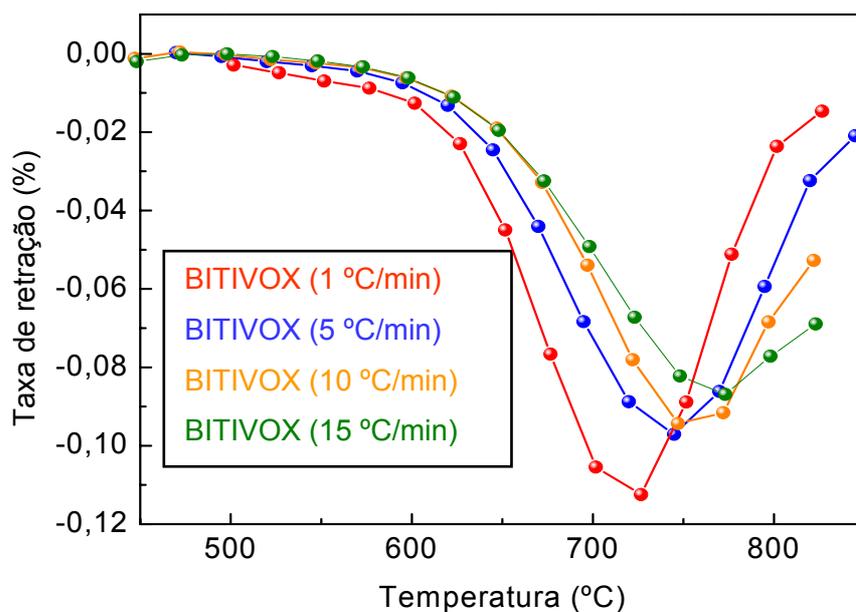


Figura 4.35 - Curvas de taxa de retração linear de queima em função da taxa de aquecimento para amostras de BITIVOX.

As curvas apresentadas na Figura 4.35 mostram um perfil no qual a taxa de retração varia rapidamente no início do processo, e com o aumento da temperatura de queima alcança um valor máximo até, posteriormente, diminuir. Verifica-se que, a uma dada temperatura, um menor valor da taxa de retração é sempre observado a maiores taxas de aquecimento, sugerindo sua dependência com o tempo de sinterização.

Tanto a retração (Figura 4.34) como a taxa de retração (Figura 4.35) têm seus valores máximos diminuídos com o aumento da taxa de aquecimento.

As densidades relativas, obtidas pela conversão dos dados de retração linear de queima e expressas em função da taxa de aquecimento, podem ser vistas na Figura 4.36.

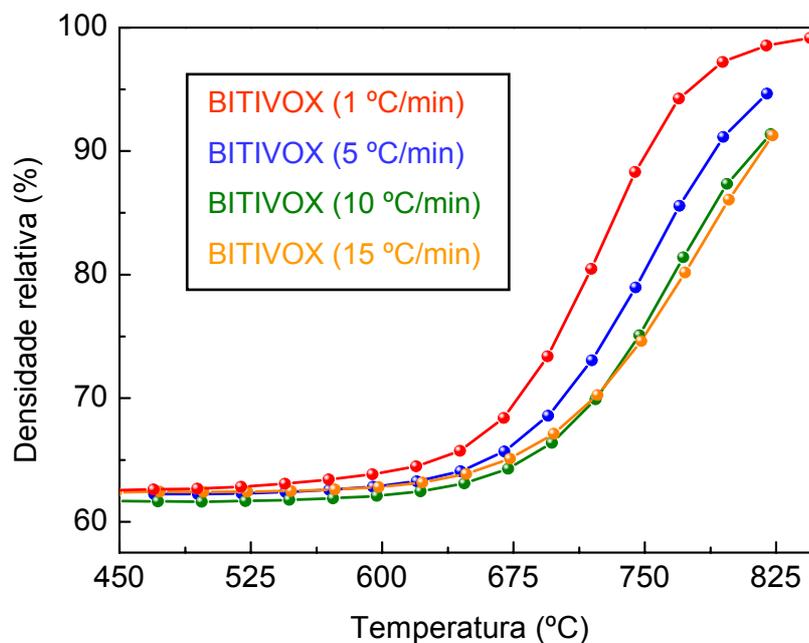


Figura 4.36 - Curvas de densidades relativas em função da taxa de aquecimento na queima de BITIVOX.

Pela Figura 4.36, observa-se que maiores densidades, em uma dada temperatura, são sempre alcançadas com menores taxas de aquecimento ao longo de todo o processo, o que confirma os resultados obtidos no estudo da influência da taxa de aquecimento pelo método isotérmico convencional (Figura 4.32), inclusive com o efeito menos pronunciado entre as taxas de 10 °C/min e 15 °C/min.

4.6.3. Estágio Inicial de Sinterização dos BIMEVOX

Observa-se, pela Figura 4.34, que as diferentes taxas de aquecimento parecem não influenciar o perfil das curvas dilatométricas, o que, segundo a literatura [99] poderia indicar um mesmo mecanismo dominante de sinterização, independente da taxa. Dessa forma, procurou-se determinar qual o mecanismo dominante na sinterização de cerâmicas BITIVOX através do Modelo de Woolfrey e Bannister. Apesar desse modelo descrever somente o estágio inicial de sinterização, a identificação dos mecanismos pode ser útil nos estágios posteriores.

Esse modelo é baseado na relação mostrada na Equação 4.1:

$$T^2 \frac{dY}{dT} = \left[\frac{Q}{(n+1)R} \right] Y \quad (4.1)$$

onde dY/dT representa a taxa de retração linear em função da temperatura T , Q é a energia de ativação e R é a constante dos gases perfeitos. O valor n , a ser determinado, está associado ao mecanismo dominante da sinterização no estágio inicial e pode assumir o valor 0 (zero) para fluxo viscoso, 1 (um) para difusão através da estrutura cristalina e 2 (dois) para difusão por meio de contornos de grão [100].

Para a utilização da Equação 4.1, é necessário antes determinar a energia de ativação no estágio inicial (Q), o qual pode ser obtido pelo Método de Dorn. Essencialmente esta técnica consiste na determinação do efeito instantâneo de uma pequena variação da temperatura sobre a retração. Se Y_1 é a retração a temperatura T_1 (antes da variação) e Y_2 é a retração a T_2 (logo após a variação), tem-se portanto que:

$$Q = \frac{RT_1.T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{Y_1}{Y_2} \right) \quad (4.2)$$

Na Figura 4.37 é mostrado um gráfico de $T^2 d(\Delta L/L_0)/dT$ em função da retração linear para uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

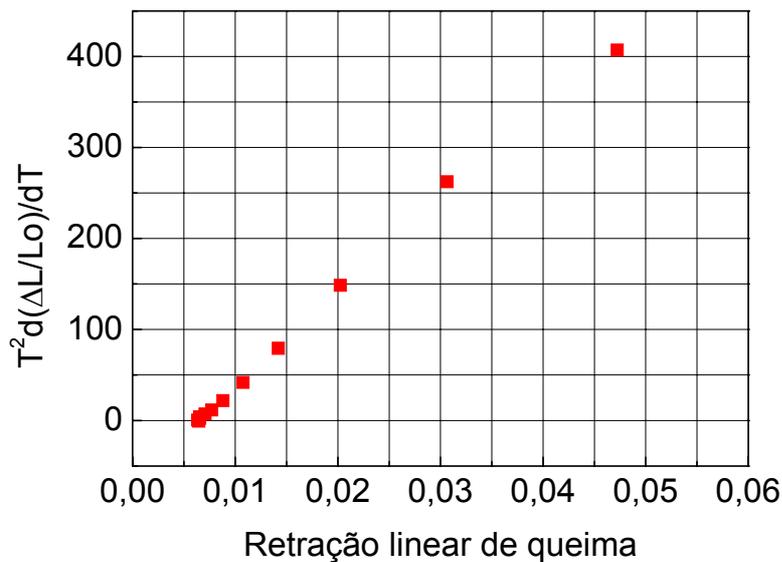


Figura 4.37 - Gráfico de Woolfrey e Bannister para o BITIVOX, sinterizado a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Pela Figura 4.37 identifica-se uma região bem definida, onde uma linha reta, ligando os pontos, pode ser traçada. Segundo a literatura, o coeficiente angular dessa linha reta (α) é igual a $Q/(n+1)R$. Uma vez que a energia de ativação aparente Q , calculada pelo Método de Dorn, apresentou um valor de 238,6 KJ/mol, o valor de n encontrado, segundo as considerações feitas anteriormente, foi de 1,82. Dessa forma, teoricamente, por aproximação, o mecanismo que poderia estar promovendo a densificação no estágio inicial de sinterização dessa cerâmica é da difusão por contornos de grãos.

O resultado obtido deve ser observado com critérios. Um grande número de equações descrevendo a retração em função do tempo tem sido proposto. A maioria delas usa suposições simplificadas de modelos idealizados, ou baseados puramente em observações empíricas. Um aspecto marcante de muitas dessas equações é que um ajuste (“fit”) quase perfeito pode ser obtido com dados experimentais sobre sinterização.

Entretanto podem-se obter conclusões incorretas quando significados físicos são atribuídos a essas constantes ajustadas, uma vez que sistemas reais desviam significativamente dos modelos idealizados, devido às partículas serem irregulares em tamanho e forma, além de estarem distribuídas de maneira não uniforme e se rearranjarem durante a sinterização.

Além disso, os grãos podem crescer assimetricamente, e diferentes estágios da sinterização (formação e crescimento de pescoço, rearranjo, crescimento de grão com ou sem retração, sinterização da porosidade fechada) são controlados por diferentes mecanismos, os quais interagem e se sobrepõem em uma forma complexa. Acredita-se que tais considerações podem, possivelmente, ser aplicadas à cerâmica BIMEVOX estudada nesse trabalho

4.6.4. Influência da Atmosfera Durante a Queima

Para se avaliar os efeitos de uma atmosfera de menor pressão de O_2 sobre a densidade dos BIMEVOX, foi realizada uma queima com compactos de BICUVOX, na qual esses corpos foram colocados em uma “cama de grafite” (uma navícula de alumina preenchida com grafite, sem contato entre o grafite e a amostra, tampada com uma placa de alumina), submetidas às mesmas condições de sinterização que a queima feita usualmente.

Pela Tabela 4.6, na qual são comparadas as densidades obtidas por essa queima com as de outras amostras sinterizadas normalmente ao ar, observa-se que a menor pressão de O_2 diminui sensivelmente a densidade final alcançada pelas amostras de BICUVOX, ainda que não se tenha feito o monitoramento exato da pressão de O_2 .

Tabela 4.6 - Valores de densidades relativas à teórica de cerâmicas BICUVOX, em função da pressão de O_2 .

Atmosfera de queima	Densidade relativa (%)
Ar	96,4 ($\pm 0,1$)
“Cama de grafite”	94,2 ($\pm 0,4$)

As micrografias das amostras sinterizadas na “cama de grafite” são mostradas na Figura 4.38.

Pode-se observar que, em comparação com as micrografias usualmente obtidas pela queima ao ar, a menor pO_2 resultou numa microestrutura bastante heterogênea, com grãos de formatos totalmente diferentes, maiores, mais

alongados, associados a grãos de menor tamanho, não sendo possível a determinação do valor de seu valor médio. Somando-se a isso as menores densidades finais observadas nas amostras sinterizadas por essa condição (Tabela 4.6), conclui-se que uma atmosfera redutora pode não ser adequada à queima dos compostos BIMEVOX.

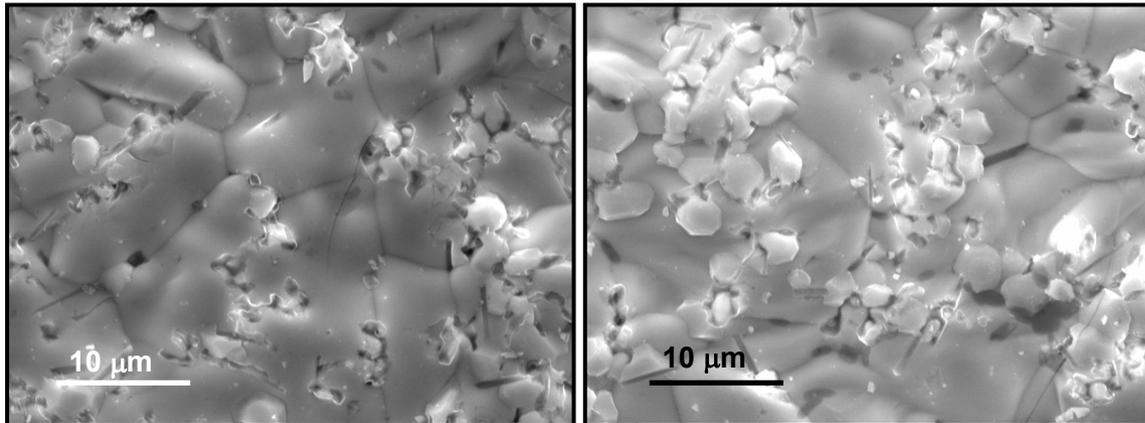


Figura 4.38 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície sem polimento nem ataque (térmico ou químico) de duas microrregiões de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima em uma “cama de grafite”.

Analisando as micrografias apresentadas nas Figuras 4.31 e 4.33, os valores do tamanho médio de grãos das Tabelas 4.4 e 4.5, juntamente com os valores de densidade relativa apresentados na Figura 4.30, observa-se que, apesar de maiores tempos de patamar de queima e menores taxas de aquecimento resultar em maiores densidades (e conseqüentemente menores porosidades), estas condições promovem um aumento no tamanho médio de grãos.

Como o interesse nesse estudo é a determinação de uma condição que alie uma elevada densidade e uma microestrutura homogênea, com grãos suficientemente pequenos para melhor estabilidade do material, considera-se que o regime de sinterização estudado que mais se adequa a esses requisitos é a de queima a 750 °C para o BICUVOX e a 800 °C para o BIFEVOX e o BITIVOX, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, com 4 horas de patamar de queima para todos os dopantes.

4.7. Caracterização Elétrica das Cerâmicas BIMEVOX

4.7.1. Influência da Temperatura sobre a Condutividade

Nas Figuras 4.39 a 4.41 são mostrados alguns diagramas de impedância para o BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX em função da temperatura.

Pode-se observar que quanto maior a temperatura de medida, menor a resistência oferecida à passagem de íons em todas as amostras. Este comportamento já era previsto, uma vez que o processo de condutividade iônica nas cerâmicas BIMEVOX é termicamente ativado. Essas figuras indicam também que, a temperaturas abaixo de 200 °C, não é possível observar com clareza nenhum semicírculo referente às contribuições para a resistência total. Com o aumento da temperatura de medida, observa-se uma definição gradual de um semicírculo, associado possivelmente a fenômenos intragranulares. Com exceção das amostras de BITIVOX, que entre 200 e 250 °C evidenciaram nitidamente um segundo semicírculo (provavelmente devido a contribuição dos contornos de grão para resistência), a segunda contribuição das demais amostras, vista nas Figuras 4.39 e 4.40, não pôde ser imediatamente identificada.

Observa-se também que todas as amostras, a temperaturas próximas a 500 °C, começam a apresentar valores muito baixos de medidas de impedância, ficando fora do limite inferior do equipamento, passando a ser observado apenas a indutância do dispositivo de medida e os eletrodos, semelhante ao comportamento de outros materiais condutores [101].

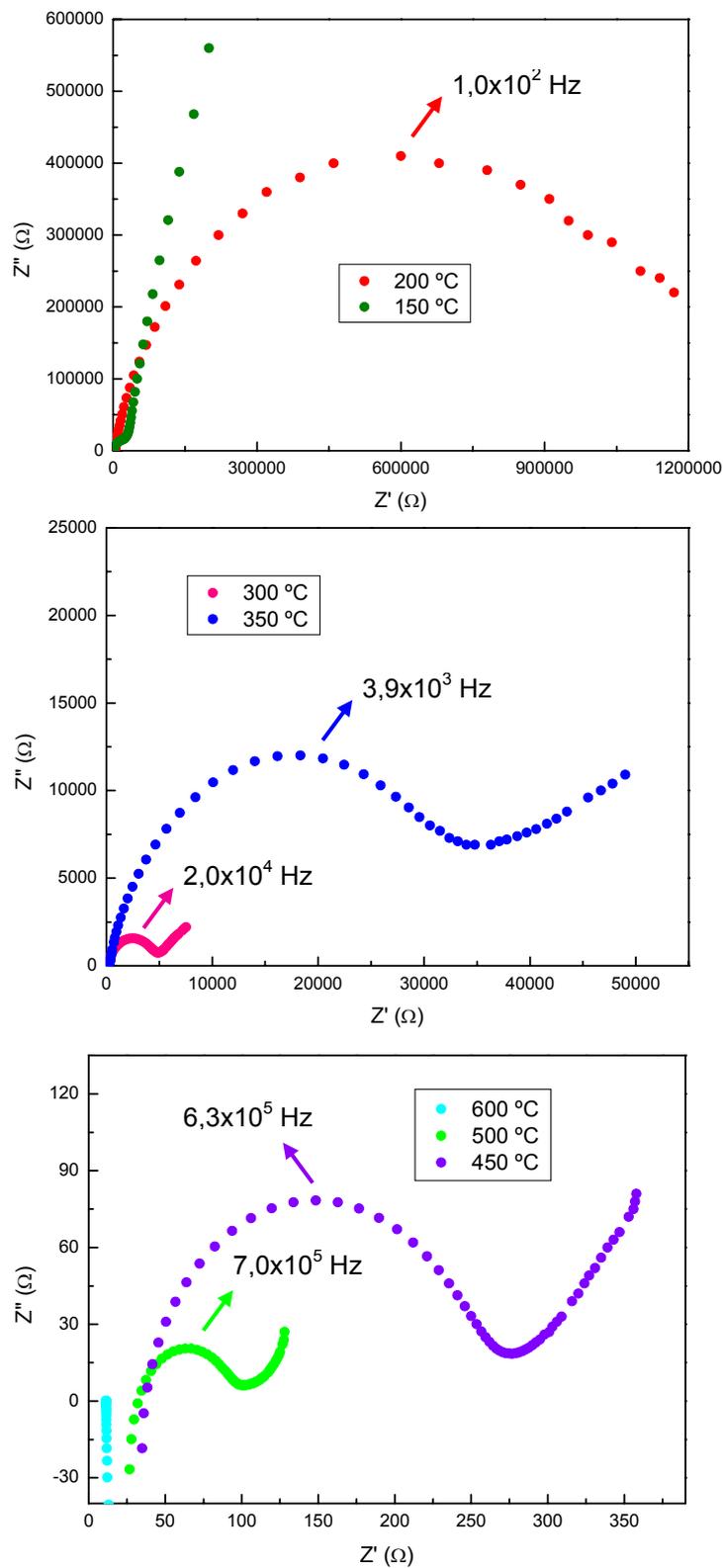


Figura 4.39 - Diagramas de impedância para a amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C por 4 horas de patamar de queima e taxa de aquecimento de 5 °C/min, obtidos em várias temperaturas.

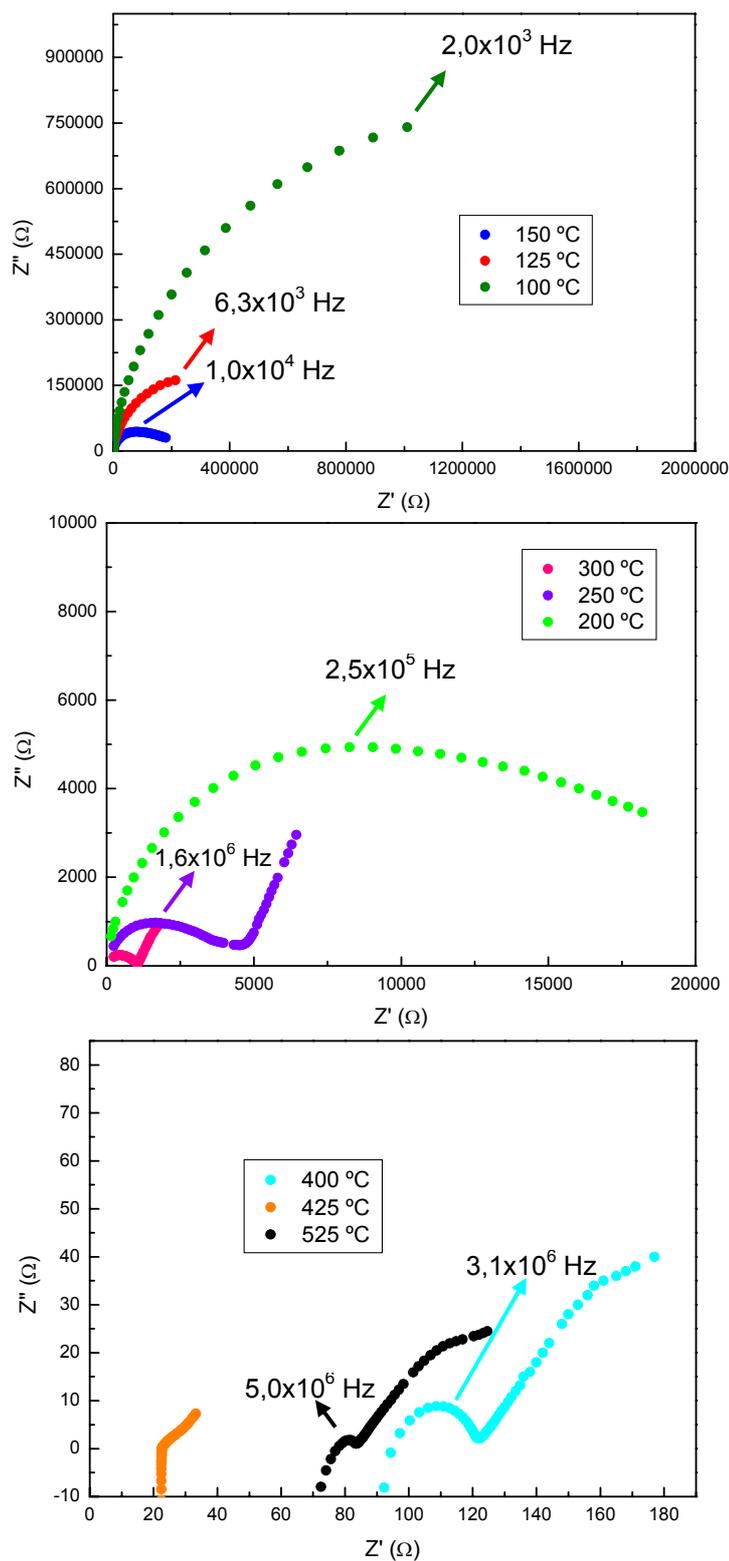


Figura 4.40 - Diagramas de impedância para a amostra de BIFEVOX, sinterizada a 800 °C por 4 horas de patamar de queima e taxa de aquecimento de 5 °C/min, obtidos em várias temperaturas.

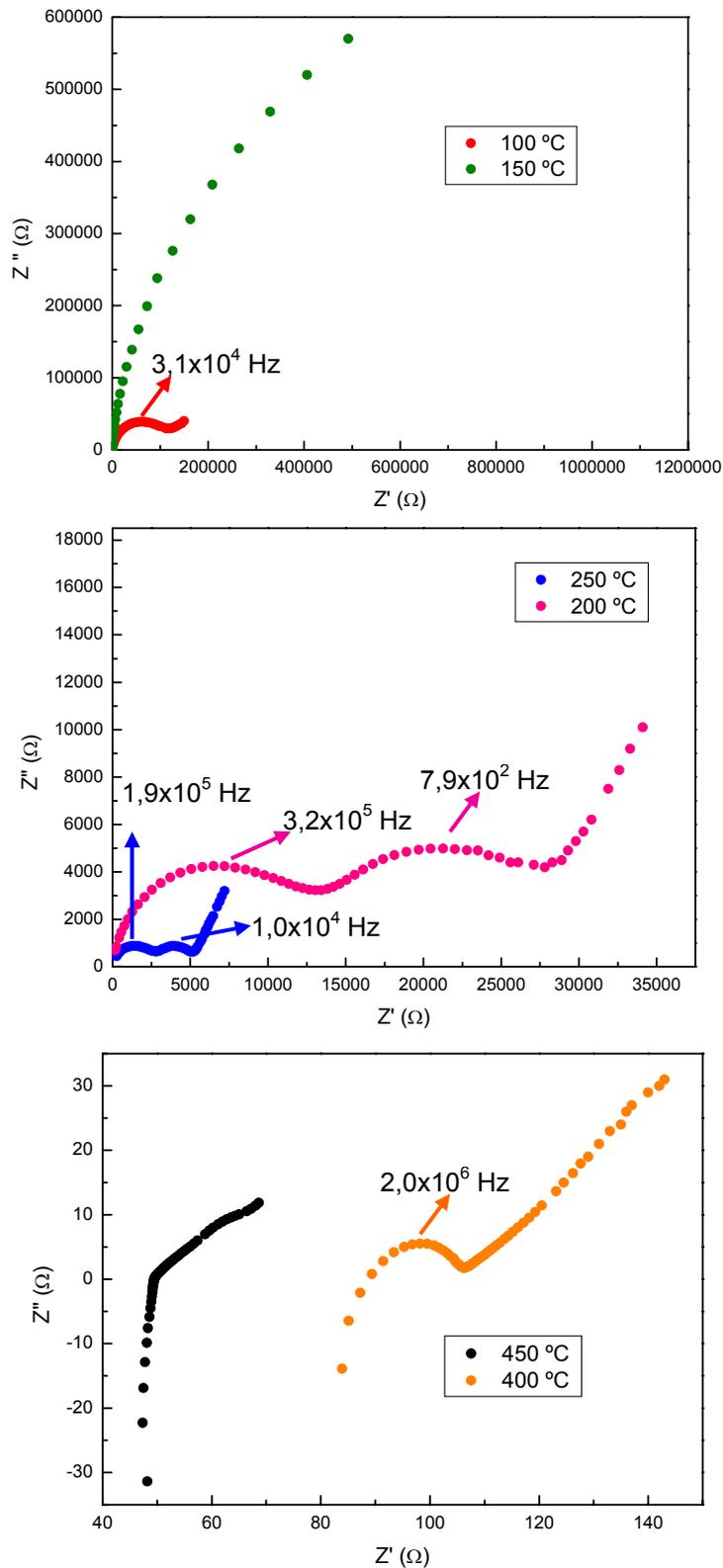


Figura 4.41 - Diagramas de impedância para a amostra de BITIVOX, sinterizada a 800 °C por 4 horas de patamar de queima e taxa de aquecimento de 5 °C/min, obtidos em várias temperaturas.

4.7.2. Influência da Densidade das Amostras sobre a Condutividade

A partir das amostras de BITIVOX sinterizadas, cujas densidades finais podem ser vistas na Figura 4.19, procedeu-se a investigação do efeito dessa característica cerâmica sobre a condutividade elétrica. Os resultados (na forma de Diagramas de Nyquist) para algumas temperaturas são apresentados nas Figuras 4.42 a 4.44. Para maior clareza, os efeitos do eletrodo e de eventuais indutâncias foram subtraídos.

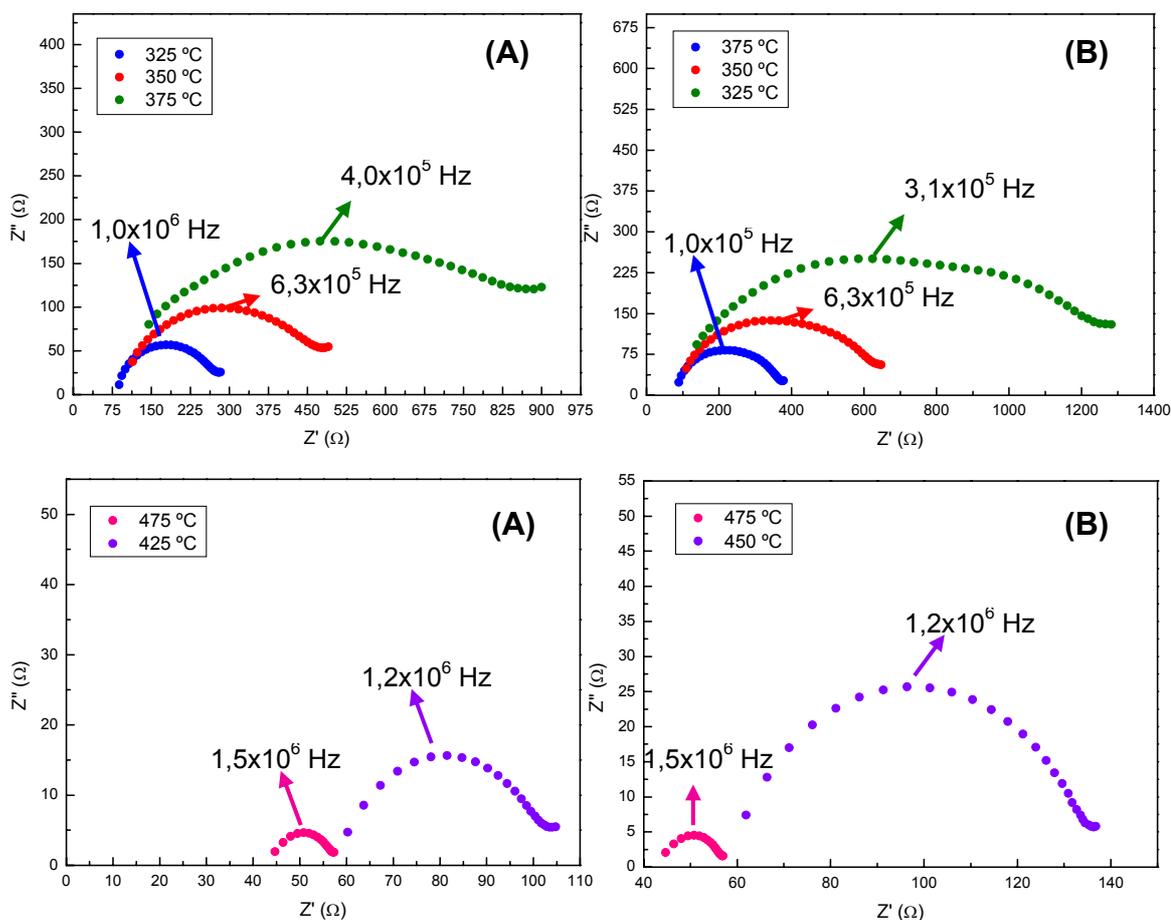


Figura 4.42 - Diagramas de impedância para as amostras de BITIVOX, com densidades finais (A) 6,26 g/cm³; (B) 7,02 g/cm³, obtidos em várias temperaturas.

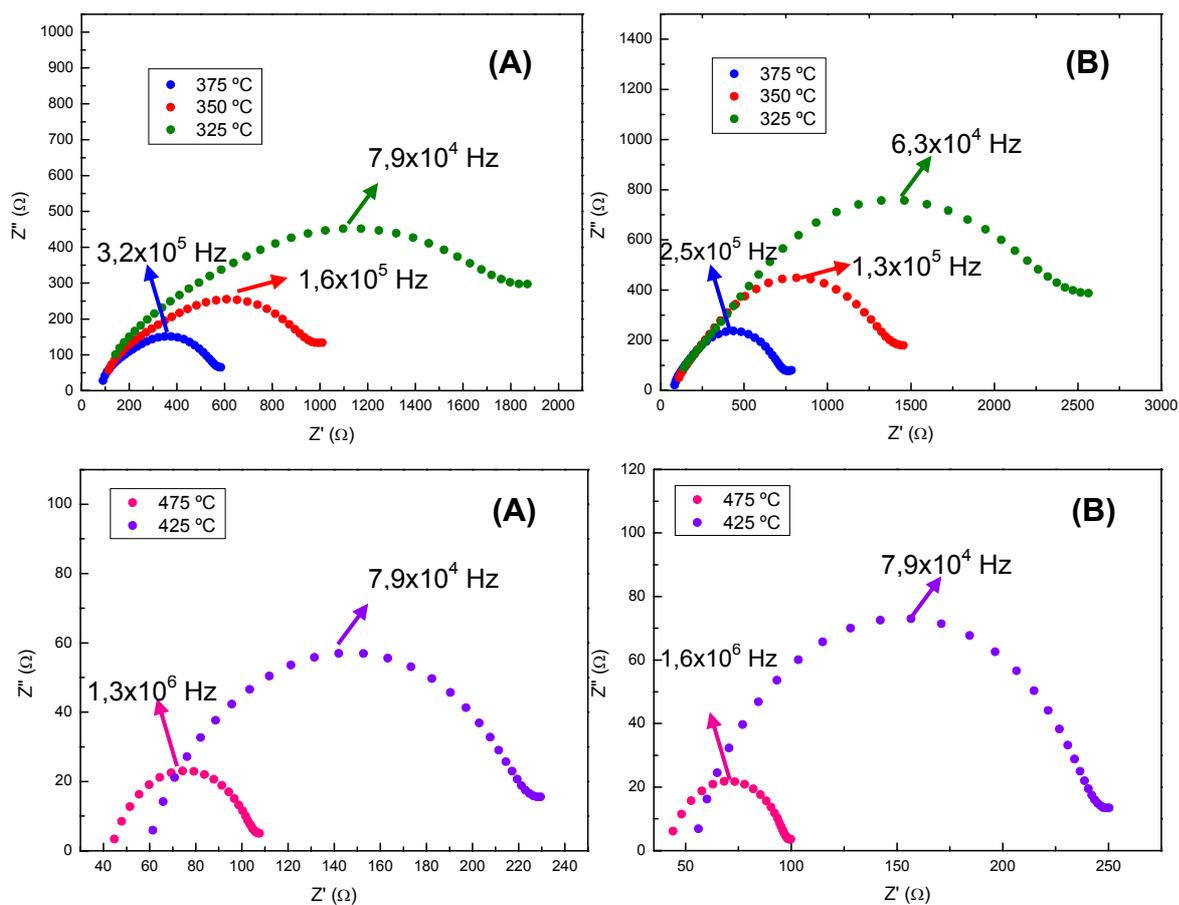


Figura 4.43 - Diagramas de impedância para as amostras de BITIVOX, com densidades finais **(A)** $7,37 \text{ g/cm}^3$; **(B)** $7,47 \text{ g/cm}^3$, obtidos em várias temperaturas.

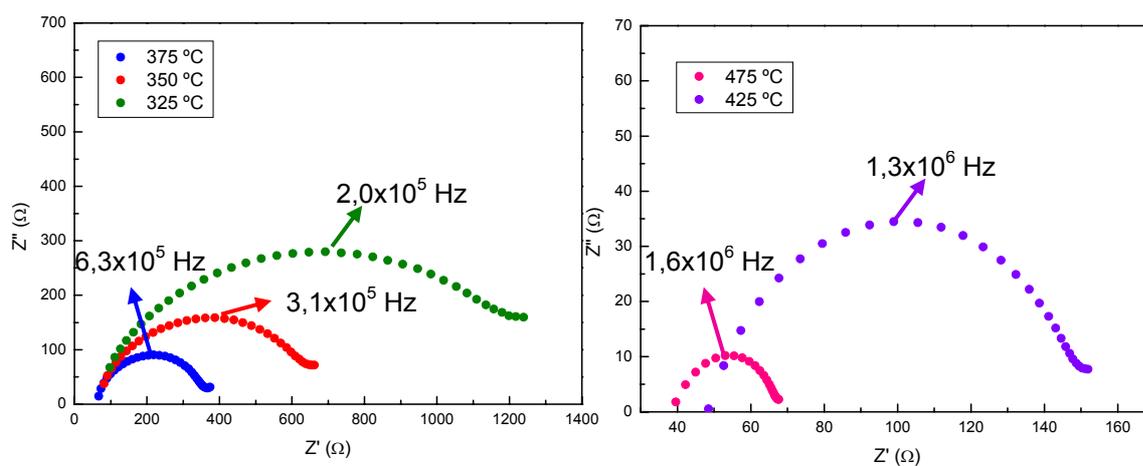


Figura 4.44 - Diagramas de impedância para as amostras de BITIVOX com densidade final de $7,53 \text{ g/cm}^3$, obtidos em várias temperaturas.

Na Figura 4.45 são apresentados os gráficos de Arrhenius para as amostras de BITIVOX de diferentes densidades. Esses gráficos permitiram a determinação das energias de ativação para tais amostras, as quais são explicitadas na Tabela 4.7.

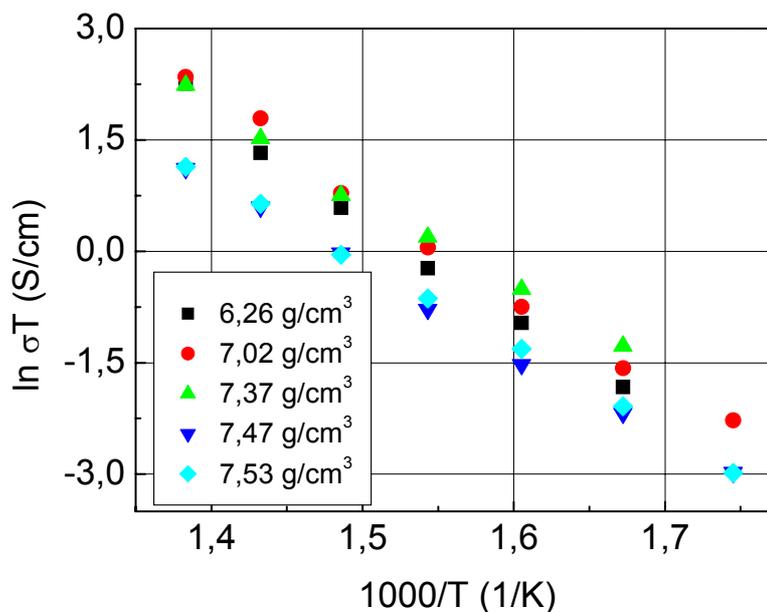


Figura 4.45 - Gráficos de Arrhenius para a condutividade das amostras de BITIVOX, de diferentes densidades finais, em função da temperatura.

Tabela 4.7 - Quadro resumo do estudo da influência da densidade sobre as propriedades elétricas de cerâmicas BITIVOX.

DENSIDADE (g/cm ³)	TAMANHO MÉDIO DE GRÃOS (μm)	CONDUTIVIDADE (S/cm)			ENERGIA DE ATIVAÇÃO (eV)
		325 °C	400 °C	475 °C	
6,26	-	2,1x10 ⁻⁴	1,78x10 ⁻³	2,2x10 ⁻²	1,19
7,02	2,6	2,4x10 ⁻⁴	2,5x10 ⁻³	1,3x10 ⁻²	1,17
7,37	2,2	3,2x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁻³	9,9x10 ⁻³	1,02
7,47	2,1	2,8x10 ⁻⁴	2,3x10 ⁻³	2,4x10 ⁻²	0,98
7,53	2,4	3,4x10 ⁻⁴	2,8x10 ⁻³	3,1x10 ⁻²	0,97

Segundo as Figuras 4.42 a 4.44, embora as amostras com menor tamanho médio inicial de partículas tenham acarretado em um maior valor de densidade final, isso não afetou tão significativamente a condutividade. O valor da condutividade elétrica total a 325 °C, por exemplo, para as amostras de menor densidade (próximo a 2×10^{-4} S/cm) não é muito menor que para as de maior densidade (cerca de 3×10^{-4} S/cm).

Dessa forma, para o BITIVOX, a densidade parece desempenhar um papel menos importante se comparada com outros eletrólitos sólidos em geral. Esse argumento está de acordo com um estudo feito para o BICUVOX [73], mas contradiz os resultados obtidos por outros trabalhos que utilizaram o BICOVOX como objeto de investigação [67,74].

Mesmo assim, uma sensível diminuição na energia de ativação para condução, a temperaturas inferiores a 500 °C, foi observada para as amostras com maior densidade final (ainda que as E_a tenham apresentado valores um pouco superiores se comparados aos relatados em literatura [66], da ordem de 0,8 eV), conforme a Tabela 4.7.

Os resultados não permitiram uma avaliação da influência do tamanho de grão sobre a condutividade elétrica das amostras, devido os efeitos do tamanho médio das partículas do pó de origem sobre a microestrutura serem menos pronunciados, com pouca variação do tamanho médio dos grãos, que alcançaram valores próximos a $2,5 \mu\text{m}$ (obtidos pelo método dos interceptos, a partir das micrografias apresentadas na Figura 4.46), independente das densidades das amostras correspondentes. Acredita-se que a condição de sinterização adotada, a qual apresentou os melhores valores de densidade final no estudo anterior, tenha de certa forma “padronizado” o tamanho médio dos grãos.

A amostra com a menor densidade ($6,26 \text{ g/cm}^3$) não revelou satisfatoriamente os contornos de grão e por isso sua micrografia não é mostrada na Figura 4.46.

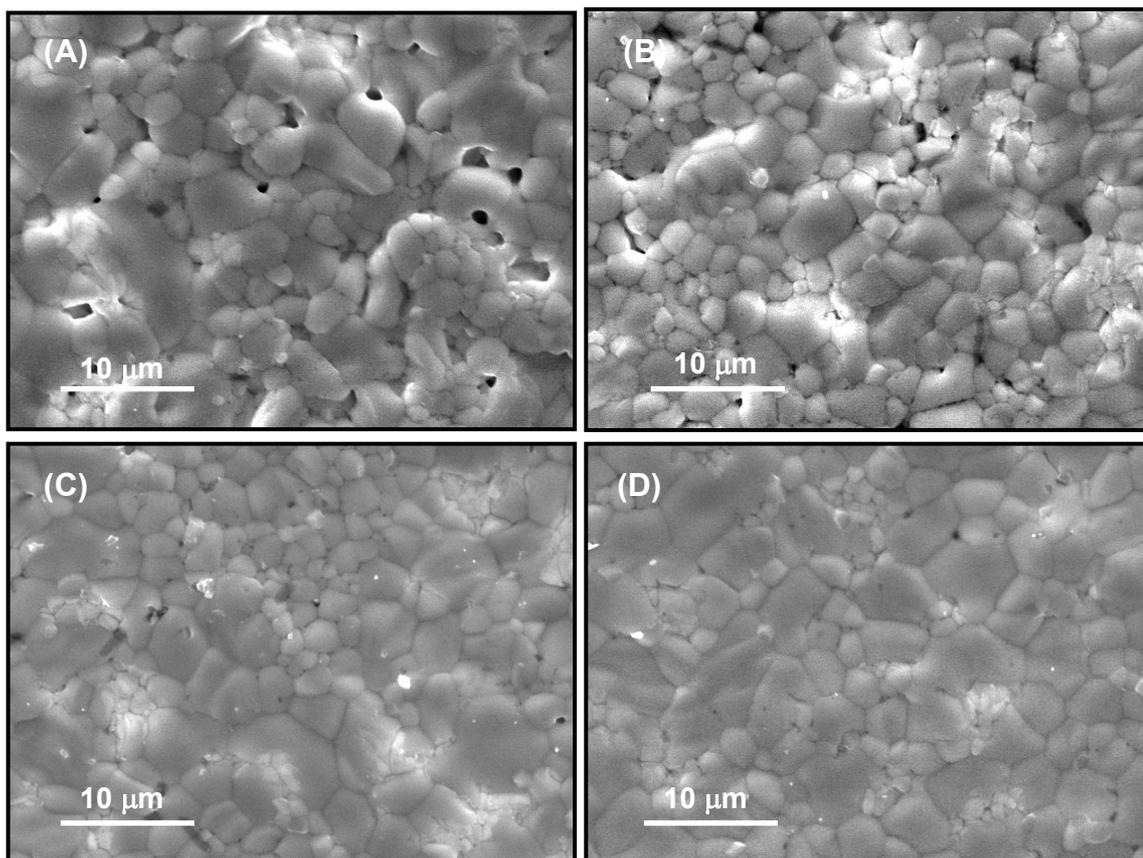


Figura 4.46 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície sem polimento nem ataque de amostras de BITIVOX, sinterizadas a 800 °C por 4 horas de patamar de queima. Densidades finais: **(A)** 7,02 g/cm³; **(B)** 7,37 g/cm³; **(C)** 7,47 g/cm³ e **(D)** 7,53 g/cm³.

4.7.3. Influência dos Eletrodos sobre a Condutividade

Após os ensaios de impedância, as amostras apresentaram uma perda parcial de recobrimento do eletrodo aplicado. Além disso, estas literalmente “grudaram” na base do porta-amostra de alumina, recoberto com platina, de tal forma que as amostras não só arrancavam pequenas porções da platina depositada sobre a base do porta-amostra, como algumas delas chegaram a se romper durante a sua retirada. Isso poderia ter ocorrido devido a menor temperatura utilizada para a adesão do eletrodo de prata aplicado (650 °C), se comparada com a usualmente estabelecida (acima de 700 °C) para garantir a completa fusão da espécie de “frita” que compõe a suspensão, responsável pela efetiva adesão do eletrodo.

A menor temperatura utilizada para a adesão do eletrodo havia sido escolhida propositadamente para se evitar um eventual crescimento de grãos nas amostras, o qual já foi evidenciado pelos resultados apresentados anteriormente.

Dessa forma, novas amostras tiveram suas superfícies recobertas com a suspensão de prata e tratadas termicamente, agora a 700 °C durante 30 minutos, para a sua adesão. Entretanto, essas amostras, ao saírem do forno, apresentaram superfícies com falhas de recobrimento, mesmo após a repetição da aplicação do eletrodo.

Acreditava-se que tal problema poderia ser originado por aspectos reológicos da suspensão de prata condutora. Assim, várias tentativas foram feitas, modificando-se a viscosidade da pasta do eletrodo, mas sem sucesso. Variou-se então a taxa na qual o tratamento térmico para a adesão era feito, e também o tempo de patamar na alta temperatura necessária. Apesar desses esforços, em nenhuma das tentativas se obteve sucesso.

Com isso, resolveu-se avaliar a superfície de fratura das amostras, tomando-se uma pastilha de BICUVOX recém tratada termicamente para investigação. Verificou-se que esta apresentava uma fina faixa, situada especificamente na região próxima das superfícies da amostra, de uma coloração diferente, mais brilhante se comparada com o material analisado. Na Figura 4.47 são apresentadas as fotos da superfície e das regiões de fratura dessa amostra de BICUVOX, obtidas por microscopia ótica.

Tais resultados levam a crer que as altas temperaturas necessárias para a adesão do eletrodo de prata (se comparadas com a temperatura de sinterização do BICUVOX, por exemplo que é de 750 °C) poderiam, de alguma forma, promover uma “difusão” do eletrodo para dentro do material.

Para se evitar problemas semelhantes, um eletrodo de ouro foi aplicado sobre as superfícies das amostras, não em forma de suspensão ou pasta, mas pela técnica de “sputtering”, a qual formou uma camada aparentemente homogênea do eletrodo, apresentando boa aderência. A escolha foi baseada na literatura, que relata o uso comum do Au, muitas vezes aplicado sobre essa forma de deposição, inclusive em cerâmicas BIMEVOX [4,48,74].

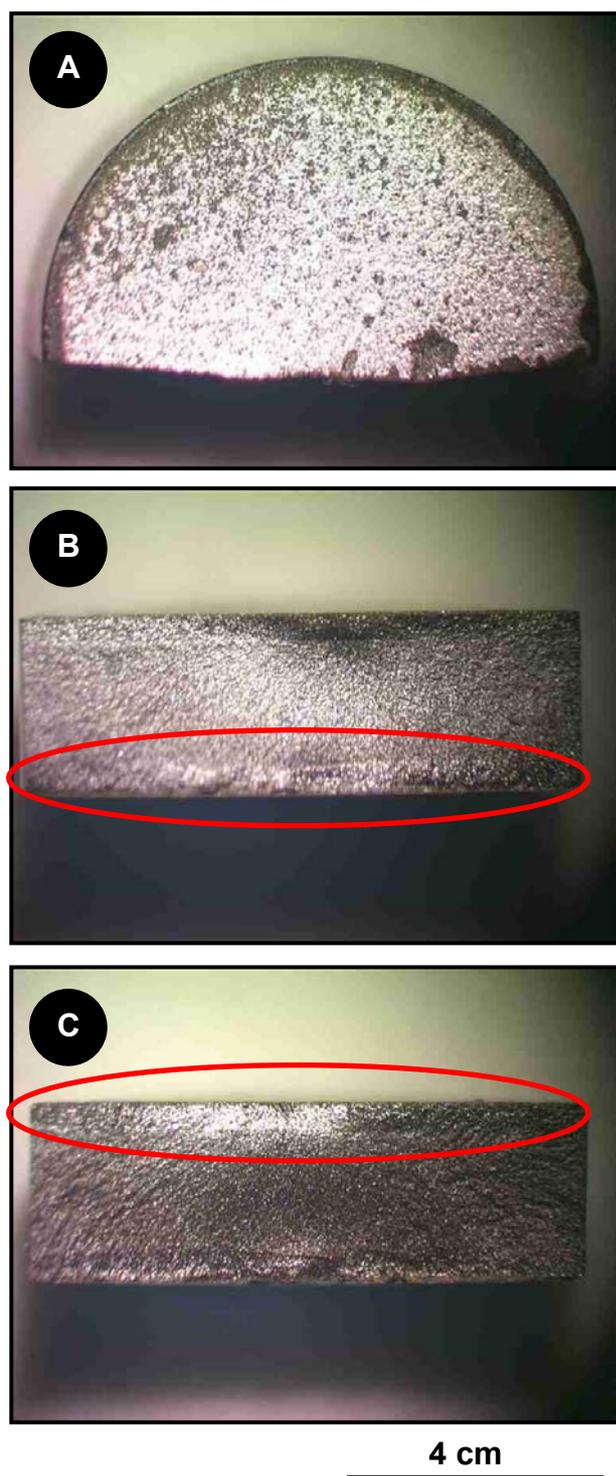


Figura 4.47 - Fotografias obtidas por microscopia ótica da (A) superfície, e (B) e (C) da fratura de uma amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C, após o tratamento térmico (a 700 °C, por 30 minutos) para adesão do eletrodo de prata.

Alguns dos diagramas de impedância obtidos a temperaturas entre 100 e 350 °C para o BICUVOX, BIFEVOX E BITIVOX, utilizando ouro como eletrodo, são apresentados nas Figuras 4.48 e 4.49.

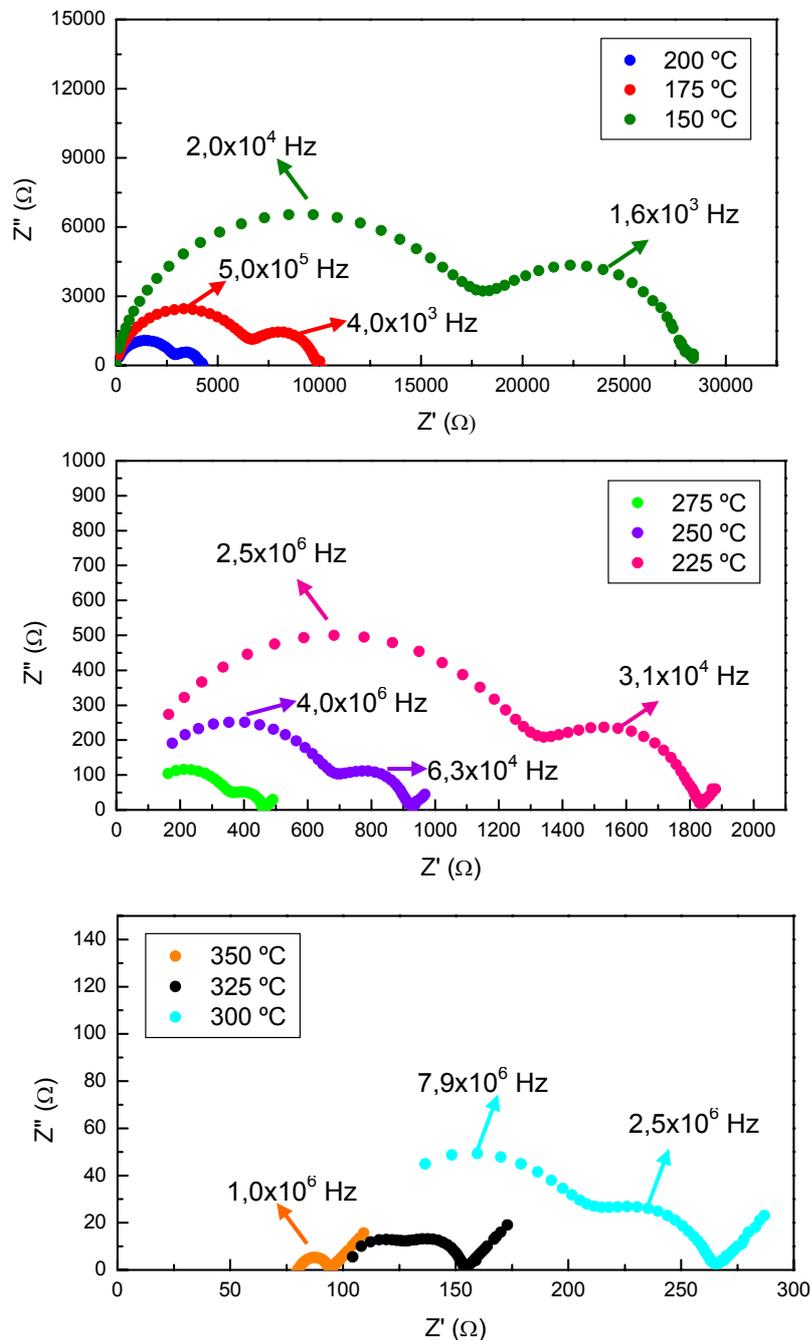


Figura 4.48 - Diagramas de impedância para a amostra de BICUVOX, sinterizada a 750 °C, obtidos em várias temperaturas, utilizando eletrodo de ouro depositado por “sputtering”.

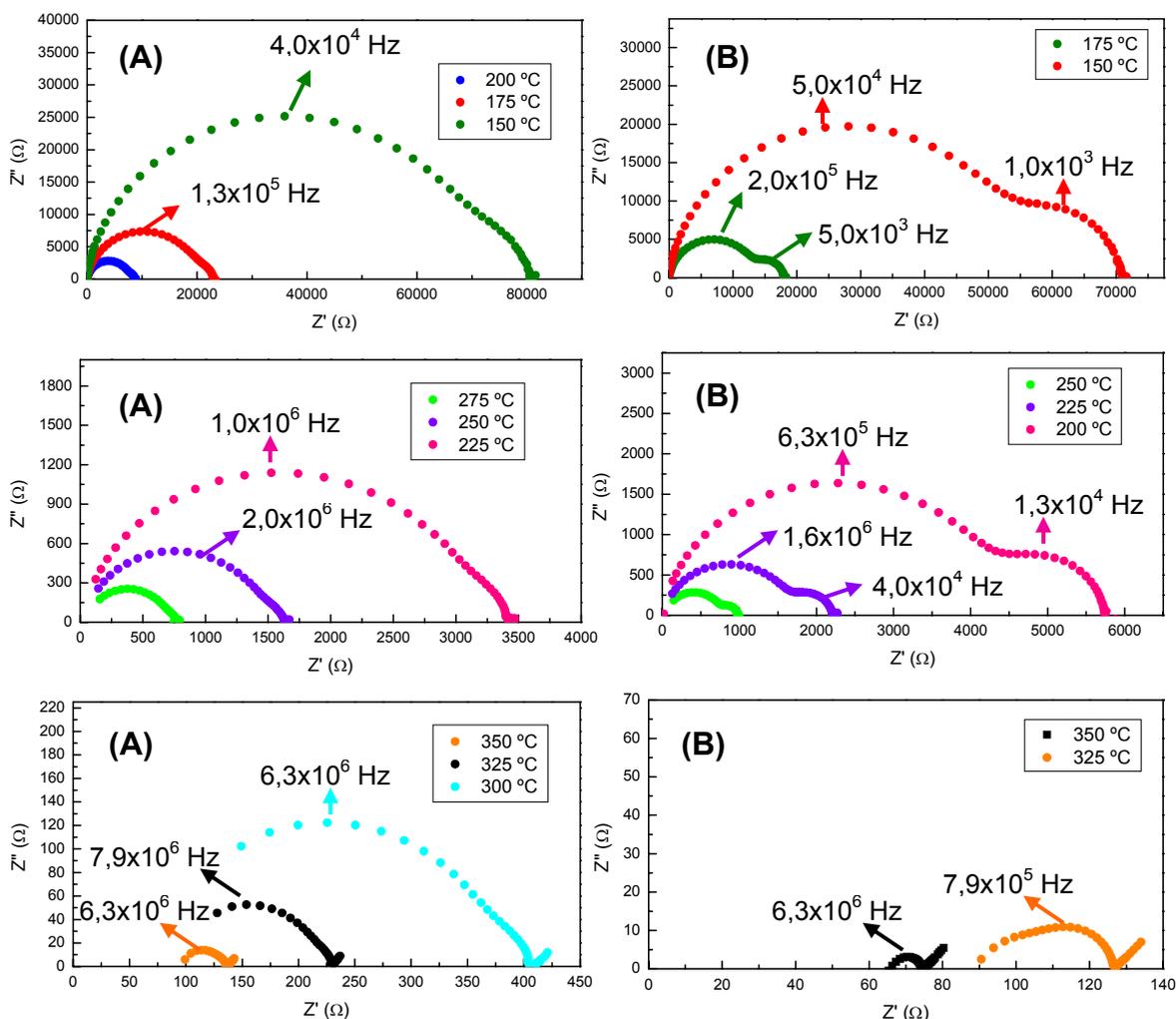


Figura 4.49 - Diagramas de impedância para as amostras de (A) BIFEVOX e (B) BITIVOX, sinterizadas a 800 °C, obtidos em várias temperaturas, utilizando eletrodo de ouro depositado por “sputtering”.

Pelas Figuras 4.48 e 4.49, observa-se que, semelhante às amostras que utilizavam a prata como eletrodo, as contribuições para a resistência total das amostras decrescem com o aumento da temperatura, resultando em aumento da condutividade. As condutividades do BICUVOX apresentaram valores sempre superiores as dos BIFEVOX e dos BITIVOX, qualquer que seja a temperatura de medida, ainda que os BIFEVOX tenham mostrado valores da mesma ordem de grandeza da cerâmica mais condutora.

O uso do eletrodo de ouro permitiu determinar separadamente as resistências elétricas do grão (R_G) e do contorno de grão (R_{CG}) em temperaturas abaixo de 175 °C, tanto para a amostra de BICUVOX como a de BITIVOX. Os gráficos consistiram, nessa faixa de temperatura, de dois semicírculos.

O semicírculo de alta frequência, iniciando na origem dos eixos das coordenadas, relaciona-se à resistência do grão da cerâmica policristalina, e expressa, segundo a literatura [102], a dispersão de impedância causada pela capacitância geométrica das amostras. O semicírculo de baixa frequência está relacionado aos contornos de grão.

Dessa forma, pode-se observar claramente que, tanto para a amostra de BICUVOX como a de BITIVOX, a componente resistiva referente ao grão é maior do que a componente resistiva do contorno de grão, indicando que a condutividade iônica nos contornos pode ocorrer mais facilmente que no interior do grão.

Observa-se que a partir de 300 °C os elementos do semicírculo da esquerda vão gradativamente desaparecendo, pois são deslocados para regiões de mais altas frequências (fora da faixa de frequência utilizada pelo equipamento), enquanto que ao lado do semicírculo de baixa frequência começa a surgir parte de um terceiro arco, atribuído aos eletrodos.

A temperaturas acima de 300 °C, os elementos dos semicírculos desaparecem gradativamente da faixa de frequência usada, passando a ser representados como uma linha reta com inclinação próxima a 45°. Nesses casos, apenas a resistência total das amostras ($R_T=R_G+R_{CG}$) pôde ser determinada nessa faixa de temperaturas.

Já para as amostras de BIFEVOX não foi possível o cálculo separado das contribuições do grão e do contorno de grão em termos de resistência à passagem de corrente. Isso se deve ao fato dos semicírculos estarem parcialmente sobrepostos. Este tipo de comportamento se deve aos tempos de relaxação muito próximos, característica intrínseca de certos materiais [103,104].

Para se evidenciar a melhora na definição dos dados de impedância com a utilização do eletrodo de Au, na Figura 4.50 são comparados dois diagramas de Nyquist para amostras de BITIVOX de mesma densidade, obtidos a uma mesma temperatura, utilizando-se os eletrodos de prata e de ouro.

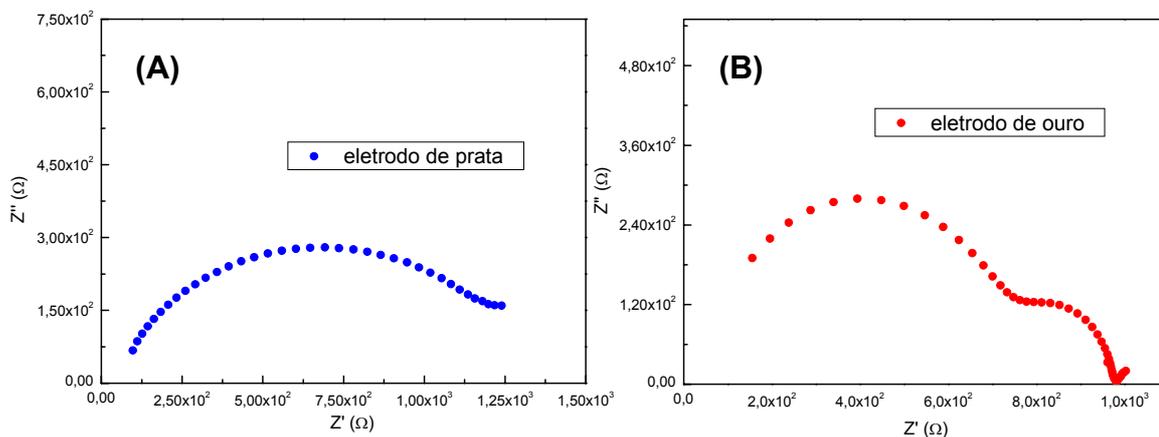


Figura 4.50 - Diagramas de impedância para as amostras de BITIVOX, de mesma densidade utilizando eletrodo de **(A)** prata e **(B)** ouro, obtidos a 300 °C.

Apesar da visível melhora no aspecto dos diagramas de Nyquist para as amostras de BIMEVOX utilizando o ouro como eletrodo, estas ainda apresentam valores muito baixos de impedância a temperaturas acima de 400 °C, onde os dados de impedância de todas as amostras, independente da natureza do dopante, foram seriamente afetados por efeitos de indutância residual do dispositivo de medida e eletrodos. A “cauda” indutiva torna-se crítica a frequências tipicamente acima de 10^6 Hz, a partir da qual a faixa de frequência experimental não é ampla o suficiente para descrever o diagrama inteiro. As amostras, a partir dessa temperatura, apresentam valores muito baixos de impedância, e a medida correta da condutividade das amostras foi impedida por tais efeitos, conforme pode ser visto na Figura 4.51.

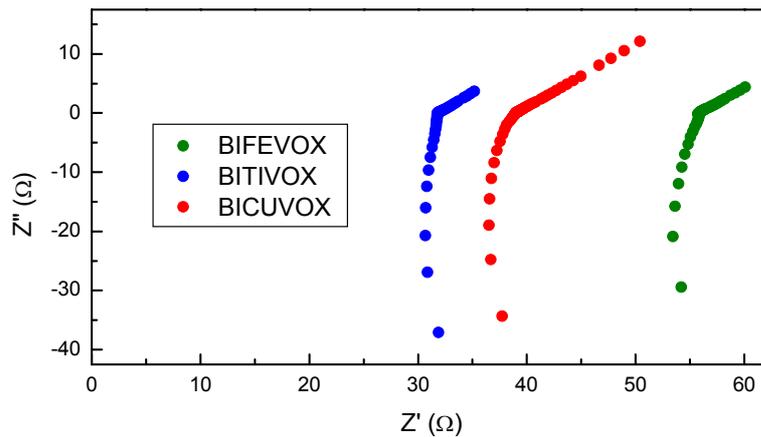


Figura 4.51 - Diagramas de impedância para as amostras dos BIMEVOX, obtidos a 400 °C, utilizando eletrodo de ouro depositado por “sputtering”.

A dependência da temperatura sobre a condutividade elétrica das amostras dos BIMEVOX, utilizando o eletrodo de ouro, foi obtida através do gráfico de Arrhenius, conforme é mostrado na Figura 4.52.

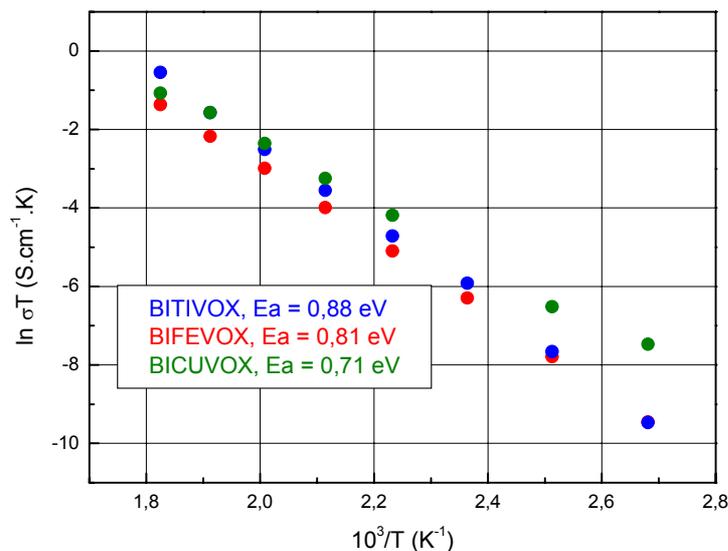


Figura 4.52 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade das amostras de BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX em função da temperatura, utilizando o eletrodo de ouro depositado por “sputtering”.

Pela Figura 4.52, percebe-se que a amostra de BITIVOX recoberta com ouro apresentou um valor de energia de ativação para condução (0,88 eV) se comparado com aquele obtido para essa mesma composição e mesma densidade final, utilizando o eletrodo de prata (0,97 eV), visto na Figura 4.45 e

na Tabela 4.7. Observa-se que as energias de ativação do BIFEVOX e BITIVOX possuem valores superiores ao do BICUVOX, o qual é comparável aos dados de literatura [5] e ratificam o melhor desempenho dessa composição.

4.7.4. Influência do Ciclo Térmico Sobre a Condutividade

Para se avaliar a condutividade elétrica das cerâmicas BIMEVOX em função do ciclo térmico, as medidas de impedância foram realizadas tanto no aquecimento como no resfriamento das amostras. A evolução térmica dos espectros de impedância para as amostras de BICUVOX, BIFEVOX E BITIVOX nos dois processos se mostrou muito semelhante.

Durante o resfriamento, obviamente a diminuição gradativa da temperatura de medida promoveu um aumento da resistência elétrica dos materiais analisados, podendo ser levadas em conta as mesmas considerações feitas para o aquecimento.

A dependência da temperatura sobre a condutividade elétrica das amostras dos BIMEVOX (sob aquecimento e resfriamento) foi obtida através do gráfico de Arrhenius, conforme é mostrado nas Figuras 4.53 e 4.54.

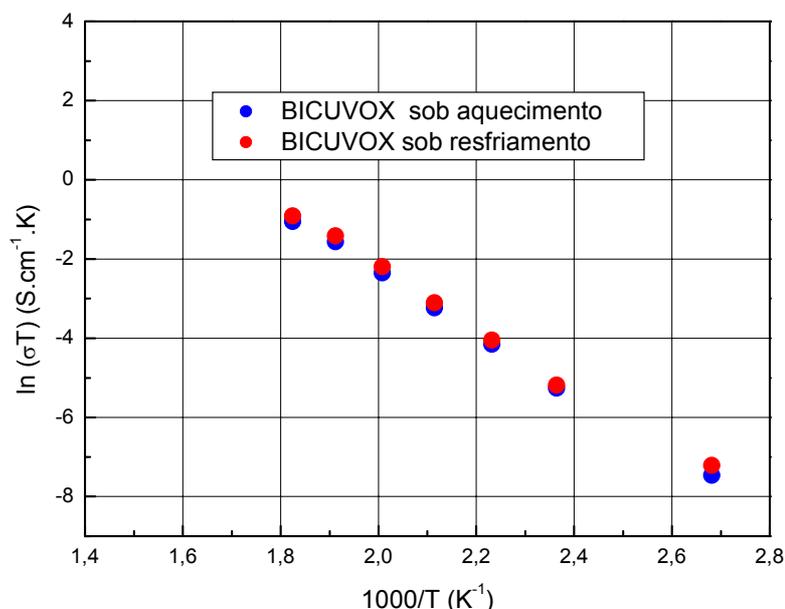


Figura 4.53 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade da amostra de BICUVOX, em função da temperatura, sob aquecimento e resfriamento, com eletrodo de ouro.

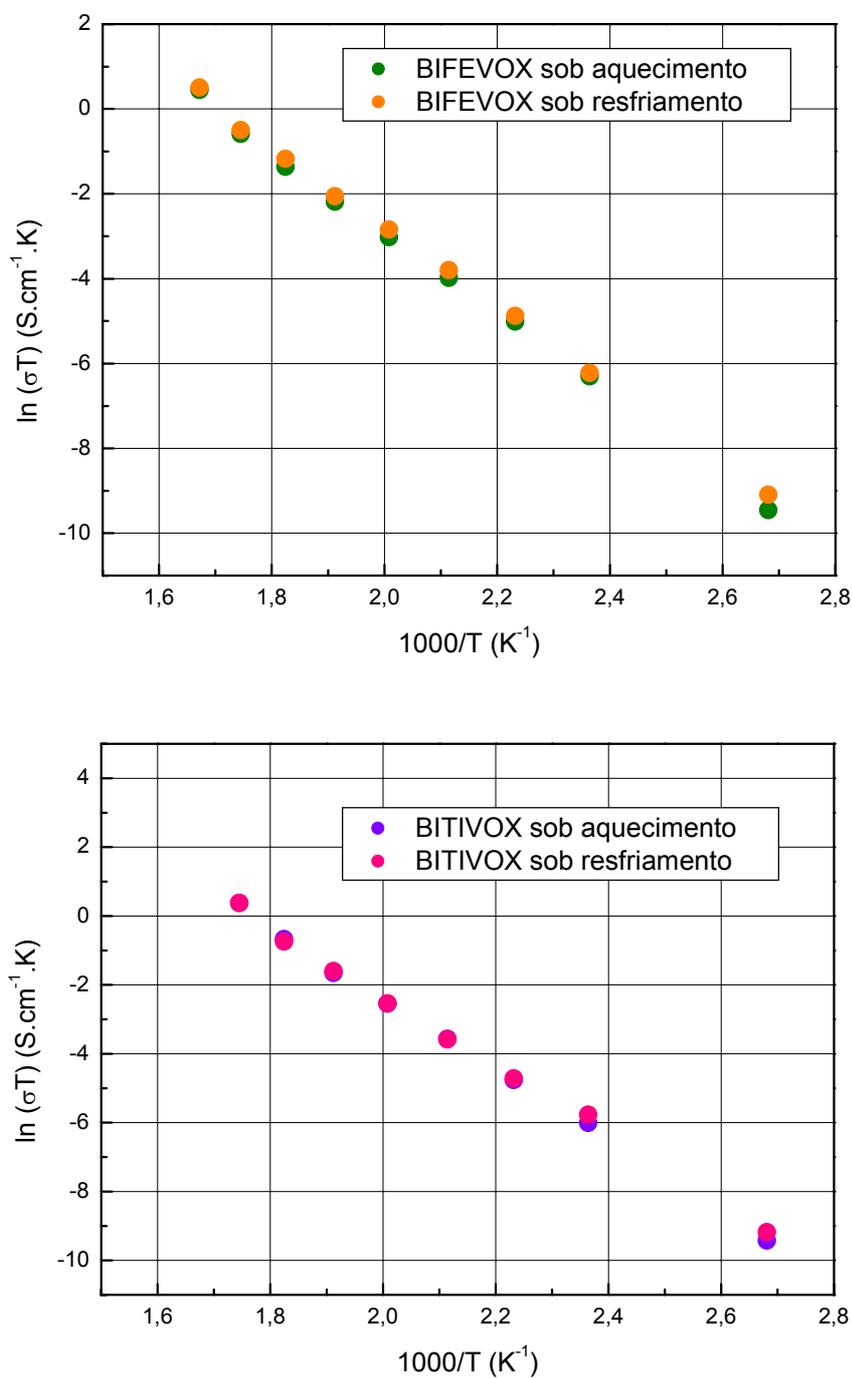


Figura 4.54 - Gráficos de Arrhenius para a condutividade das amostras de BIFEVOX e BITIVOX, em função da temperatura, sob aquecimento e resfriamento, com eletrodo de ouro.

Conforme mostrado nas Figura 4.53 e 4.54, não foi detectada a histerese térmica em nenhuma das amostras das diferentes composições dentro da faixa de temperatura avaliada. Os valores de condutividade a uma dada temperatura são aproximadamente iguais no aquecimento e no resfriamento das amostras. Os pontos que mais se desviam desse comportamento da reta de Arrhenius são observados durante o aquecimento, a baixas temperaturas (por volta de 100 °C). Tal fato já foi relatado em trabalhos anteriores de literatura [73,74] e poderia estar associado à umidade da atmosfera dentro da câmara de medida.

A ausência da histerese vem confirmar a hipótese levantada por alguns autores [5,81] de que um tamanho de grão suficientemente pequeno (que, no caso específico das cerâmicas BIMEVOX sinterizadas alcançou um valor médio de aproximadamente 2,9 μm , segundo as Tabela 4.4 e 4.5) pode realmente inibir esse fenômeno, e indica que a condutividade das amostras foi reprodutível sobre o ciclo térmico, nas temperaturas avaliadas.

Conforme é mostrado na Tabela 4.8, observa-se que as energias de ativação para a condução tanto no aquecimento como no resfriamento possuem valores bastante próximos e, particularmente o BICUVOX possui um valor de E_a menor se comparado com os do BIFEVOX e BITIVOX, ratificando o melhor desempenho dessa composição, conforme já mencionado anteriormente.

Tabela 4.8 - Valores de energia de ativação para condução das cerâmicas BIMEVOX, calculados a partir dos dados de impedância medidos durante o aquecimento e resfriamento das amostras, com eletrodo de ouro.

AMOSTRA	E_a (eV)	
	AQUECIMENTO	RESFRIAMENTO
BICUVOX	0,71	0,69
BIFEVOX	0,82	0,80
BITIVOX	0,85	0,82

A variação nos valores de energia de ativação entre os diferentes íons dopantes reflete a força de interação entre o íon dopante e as vacâncias de O^{2-} . A energia de ativação geralmente aumenta com o aumento da carga elétrica do íon, devido à maior força dessa interação [59].

4.7.5. Influência da Atmosfera de Medida Sobre a Condutividade

Para se avaliar a condutividade elétrica das cerâmicas BIMEVOX em função da atmosfera circundante, determinou-se o comportamento elétrico dessas amostras no vácuo (proporcionado por uma bomba mecânica) e frente a uma atmosfera rica em argônio.

Para o ensaio em argônio, primeiramente evacuou-se a câmara de medida pela ação de uma bomba de vácuo mecânica e, posteriormente aqueceu-se esta câmara a 100 °C em um fluxo constante de argônio por cerca de 2 horas, para que as amostras pudessem estar em equilíbrio com o gás.

Com os dados de resistência total obtidos pelos diagramas de impedância resultantes, construiu-se um gráfico de Arrhenius, o qual representa a influência da atmosfera de medida sobre a condutividade das amostras, em diversas temperaturas. A dependência de Arrhenius da condutividade pela pressão parcial de oxigênio para o BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX é mostrada nas Figuras 4.55, 4.56 e 4.57, respectivamente, que apresenta também os dados obtidos pela medida ao ar (com pO_2 estimado em 0,21 atm), para efeito de comparação.

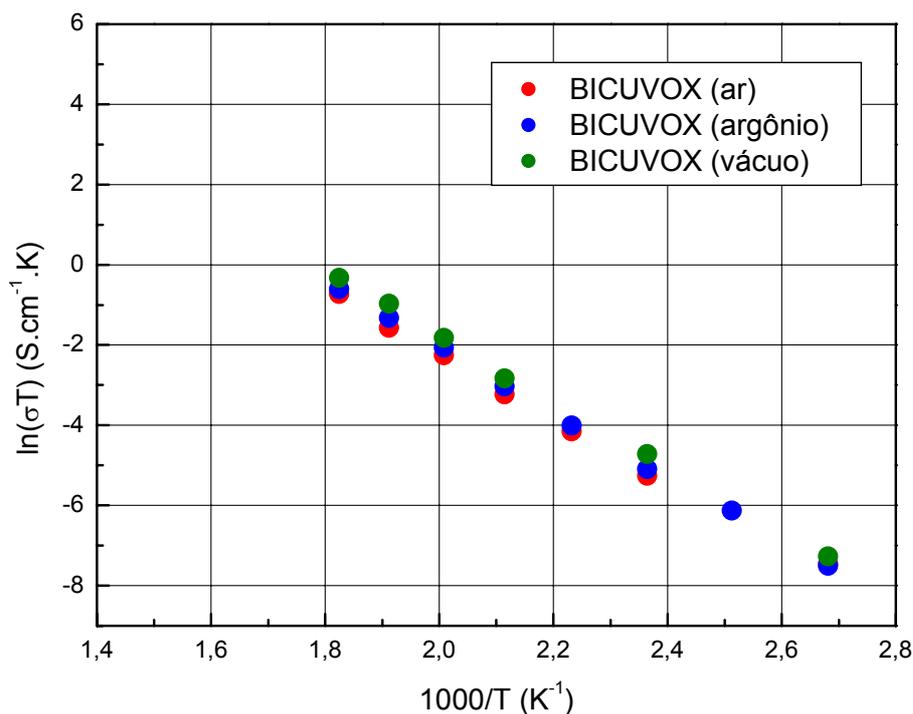


Figura 4.55 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade das amostras de BICUVOX, em função da temperatura, sob diferentes atmosferas de medida.

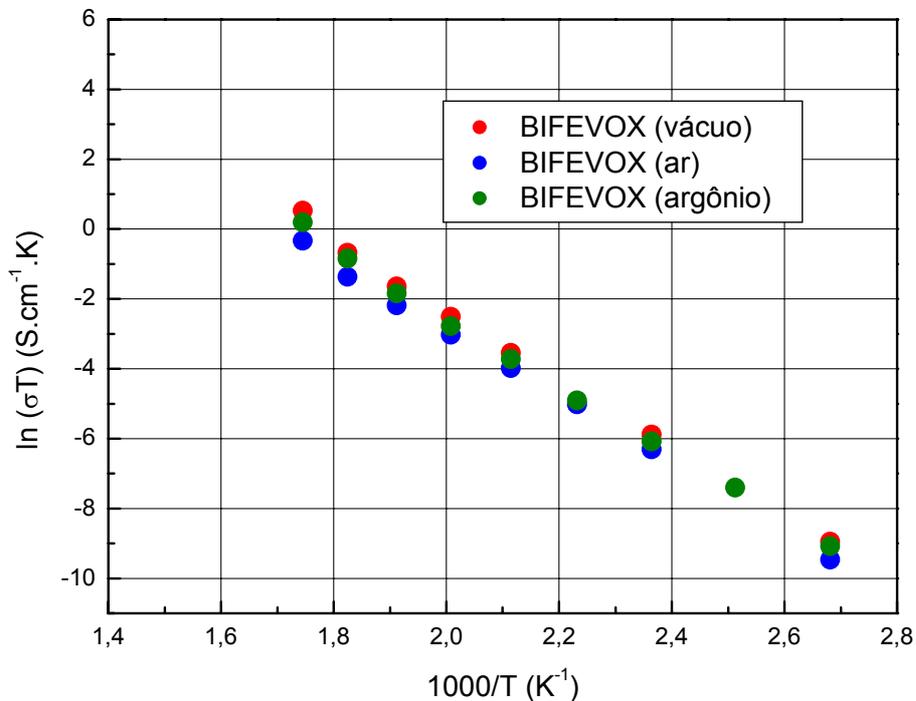


Figura 4.56 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade das amostras de BIFEVOX, em função da temperatura, sob diferentes atmosferas de medida, com eletrodo de ouro.

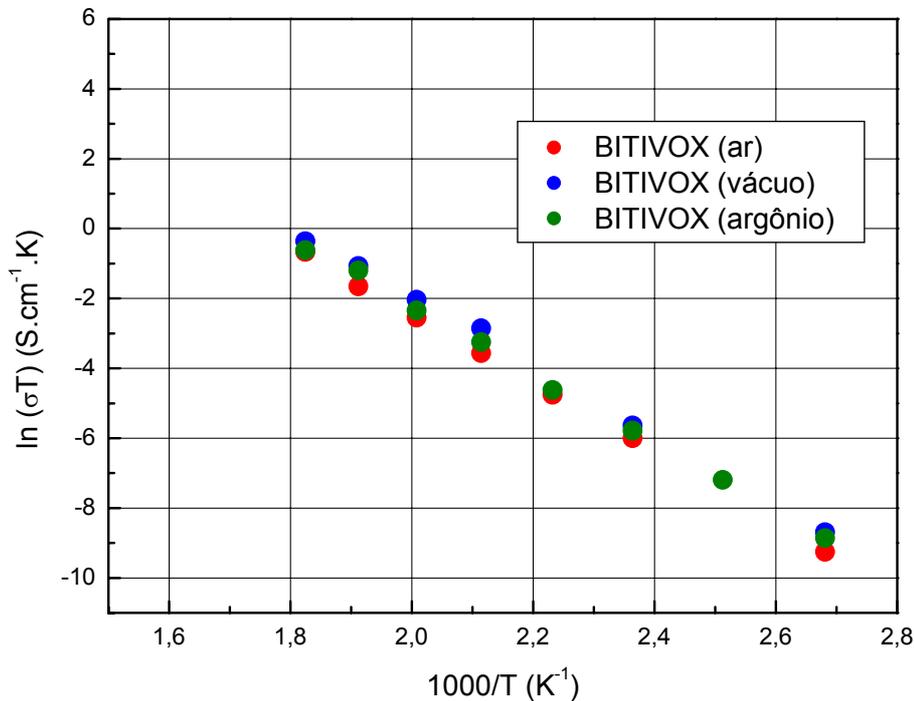


Figura 4.57 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade das amostras de BITIVOX, em função da temperatura, sob diferentes atmosferas de medida, com eletrodo de ouro.

Pelas Figuras 4.55 a 4.57, observa-se que as três composições em questão, em atmosfera de argônio, possuem uma condutividade comparável às das medidas durante o aquecimento ao ar. A variação na pressão parcial de O_2 , resultante das diferentes atmosferas de medida também não variou significativamente os valores de energia de ativação para a condução nesses materiais, conforme é mostrado na Tabela 4.9, o que está de acordo com os resultados obtidos por um estudo mais cuidadoso com respeito a esse aspecto, relatado em literatura [5], no qual a variação da pO_2 não alterou significativamente as propriedades elétricas dos BIMEVOX estudados. Assim, verifica-se que, nessa faixa de temperatura e pressão investigadas, tais materiais apresentam um comportamento puramente iônico para condutividade.

Tabela 4.9 - Valores de energia de ativação para condução das cerâmicas BIMEVOX, no vácuo (proporcionado pela bomba mecânica), em atmosfera de argônio e ao ar.

AMOSTRA	Ea (eV)		
	Argônio	Vácuo	Ar
BICUVOX	0,69	0,68	0,71
BIFEVOX	0,83	0,85	0,80
BITIVOX	0,85	0,85	0,82

Ainda que tais testes sejam conclusivos para a compreensão do comportamento elétrico das cerâmicas BIMEVOX sob as diferentes variáveis estudadas, ainda não havia sido possível observar a mudança na inclinação da curva no gráfico de Arrhenius (quase sempre relatada em literatura para esses materiais e atribuída a uma mudança polimórfica de γ - γ'), por não se conseguir medir as resistências das amostras a temperaturas maiores que 400 °C por impedanciometria.

Dessa forma, procedeu-se ensaios em corrente contínua, pela medida de 4 pontos. Para a realização das medidas de condutividade elétrica pela técnica de quatro pontos foram utilizadas amostras na forma de barrinhas. O eletrodo de ouro foi depositado nas amostras por “sputtering”.

Com os dados de resistência total, obtidos pela leitura direta do multímetro acoplado ao sistema, construiu-se o gráfico de Arrhenius da condutividade em função da temperatura, o qual é mostrado pela Figura 4.58.

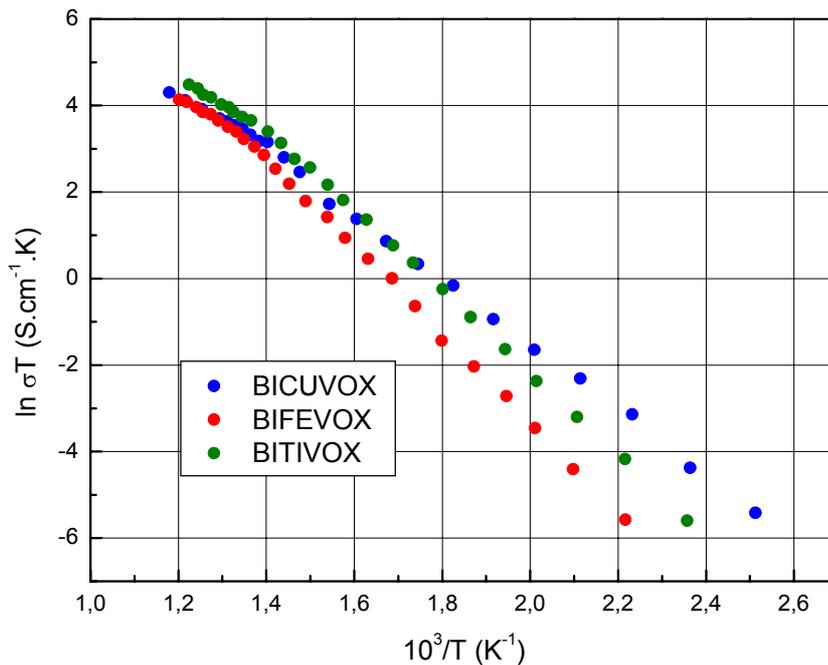


Figura 4.58 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade elétrica das amostras de BIMEVOX, obtido pela medida de 4 pontos, em função da temperatura, com eletrodo de ouro.

O gráfico de Arrhenius pode ser dividido em duas regiões lineares, cujas retas têm diferentes inclinações. A região superior, situada a mais altas temperaturas (acima de 450 °C), está associada à fase γ , completamente desordenada, e possui uma energia de ativação significativamente menor se comparada à região situada em temperaturas mais baixas (menores que 450 °C), conforme é mostrado na tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Valores de energia de ativação para condução das cerâmicas BIMEVOX, acima e abaixo da faixa de temperatura de transição ordem-desordem.

AMOSTRA	Ea (eV)	
	Até 450 °C	Acima de 450 °C
BICUVOX	0,68	0,49
BIFEVOX	0,82	0,52
BITIVOX	0,88	0,55

Esse aumento nos valores de energia de ativação em função da temperatura refere-se, provavelmente, a uma diminuição na condutividade iônica, devido a um sutil ordenamento (não-mensurável) da sub-rede do óxido, formando a fase γ' , já descrito na literatura [89]. Segundo relato desses autores, essa transição ordem-desordem não é visível usando métodos padrões de cristalografia de raios X a temperaturas variáveis e pode somente ser observada usando a técnica de difração de nêutrons.

A partir da Figura 4.58, pode-se observar também que as maiores diferenças de condutividade elétrica entre os íons dopantes encontram-se na região de mais baixa temperatura. A temperaturas mais altas (acima de 450 °C) todas as fases BIMEVOX exibem um nível semelhante de condutividade, com valores de energia de ativação bastante próximos, conforme pode ser visto na Tabela 4.10, o que está de acordo com as observações relatadas nos trabalhos anteriores [53].

4.7.6. Confecção de Protótipos de Sensores de Oxigênio a Partir das Cerâmicas BIMEVOX

A preparação dos tubos para posterior montagem de sensores consistiu na conformação, por prensagem isostática, dos pós dos BIMEVOX provenientes do processo de fusão. Para essa etapa de conformação, um molde foi especialmente preparado, cuja fotografia pode ser vista na Figura 4.59. O conjunto constitui-se de um mandril, uma camisa (dotada de pequenos furos laterais para permitir a ação da pressão) e uma tampa confeccionadas em latão, além de um tubo de silicone, capaz de se deformar durante a prensagem isostática.

Para a compactação na forma de tubos, preencheu-se com o pó desejado a cavidade entre o mandril e o tubo de silicone. A alimentação de pó, feita sobre uma mesa vibratória, foi contínua, através de um funil colocado na extremidade aberta do molde, sendo levemente socado durante o preenchimento. Após isso, retirou-se o funil e colocou-se a tampa de latão, fixando ambas as extremidades do molde com fita adesiva para evitar que este se abrisse durante a prensagem.

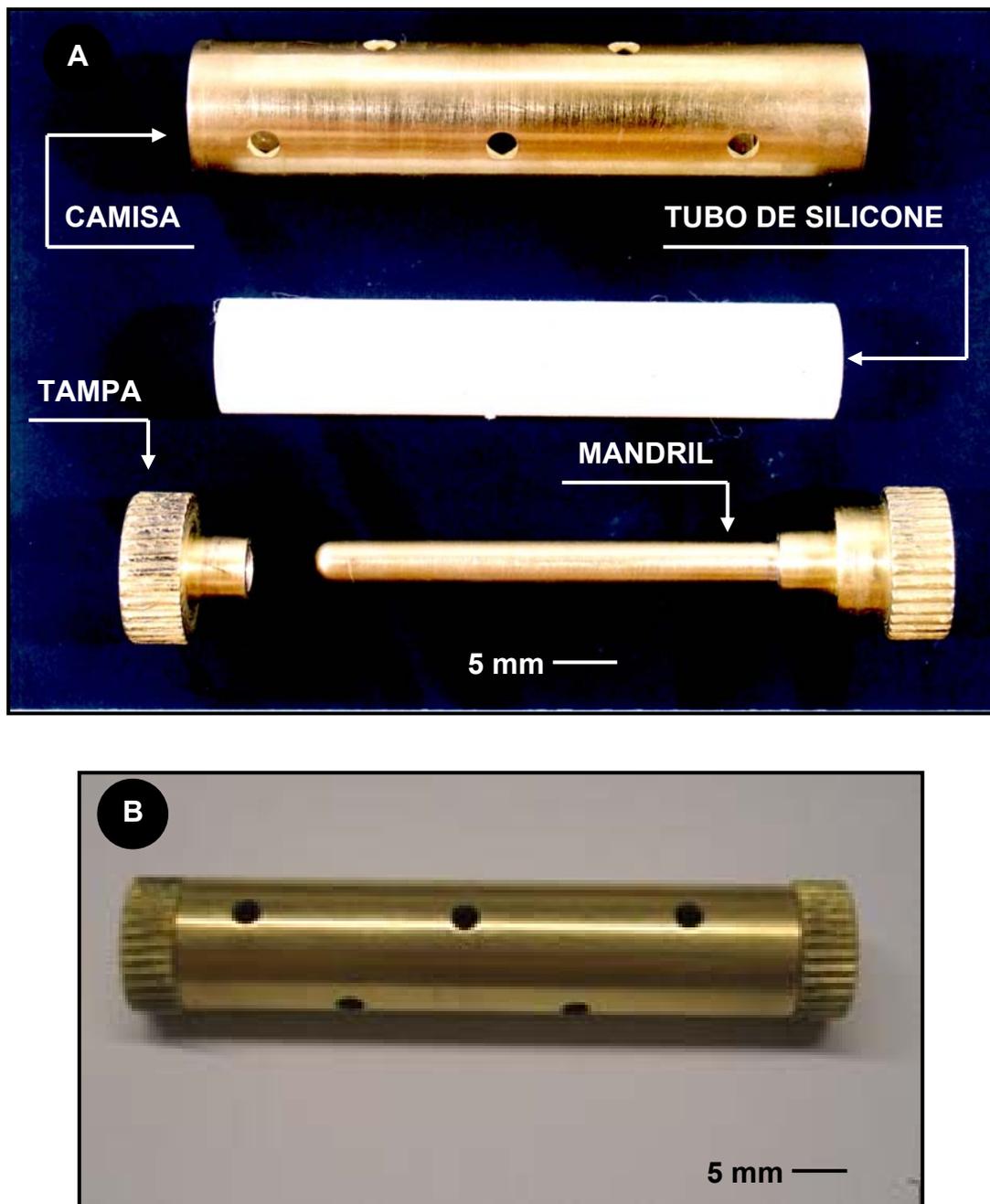


Figura 4.59 - Fotografias do molde confeccionado especialmente para a conformação de tubos de BIMEVOX, para posterior montagem de sensores de O_2 : (A) vista das partes constituintes do molde; (B) conjunto completo montado.

O molde preenchido com o pó foi então colocado em uma prensa isostática, sob a ação de uma pressão aproximada de 250 MPa, durante cerca de 1 minuto. O resultado pode ser visto na Figura 4.60.

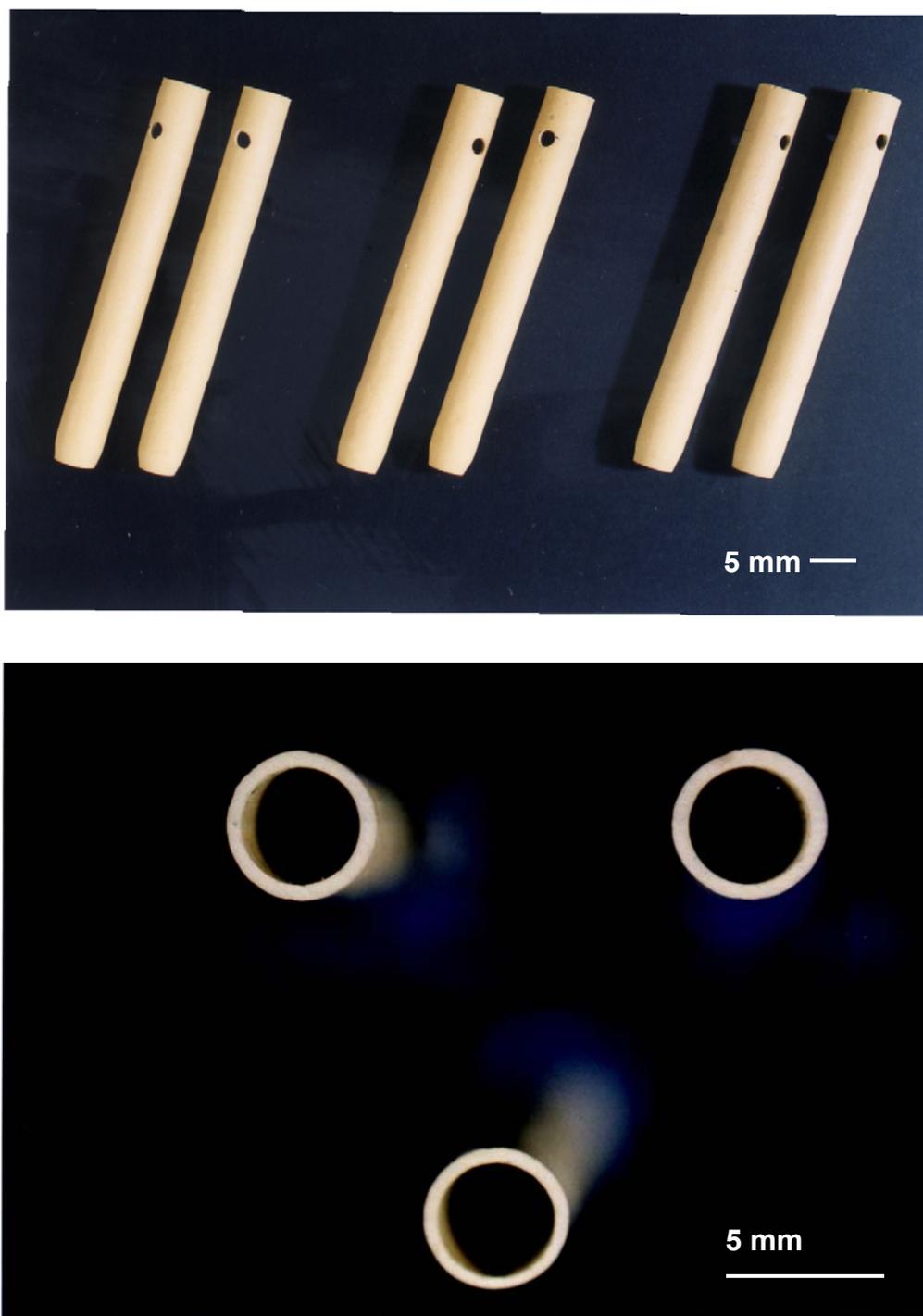


Figura 4.60 – Fotografias dos tubos a verde, resultantes da conformação por prensagem isostática, utilizando o molde preparado.

Os tubos a verde resultantes do processo de prensagem apresentaram uma excelente resistência mecânica para o manuseio, e conforme mostrado na Figura 4.60, uma uniformidade em sua seção reta, bem como ao longo do seu comprimento.

Para a sinterização dos tubos, utilizou-se o mesmo regime de queima que originou as melhores características cerâmicas aliadas à microestrutura adequada, conforme descrito na seção 4.6.

Nessa etapa foram feitos pequenos furos transversais próximo às extremidades vazadas dos tubos de BIMEVOX ainda a verde, conforme é mostrado na Figura 4.60, por onde foi passado um fio de resistência (capaz de suportar as temperaturas de sinterização das amostras) de tal modo que os tubos pudessem permanecer suspensos.

O conjunto (tubos + fio de resistência) foi então colocado sobre um cadinho de material refratário de dimensões adequadas, originando o sistema apresentado na Figura 4.61, o qual foi depositado no forno nessa configuração.

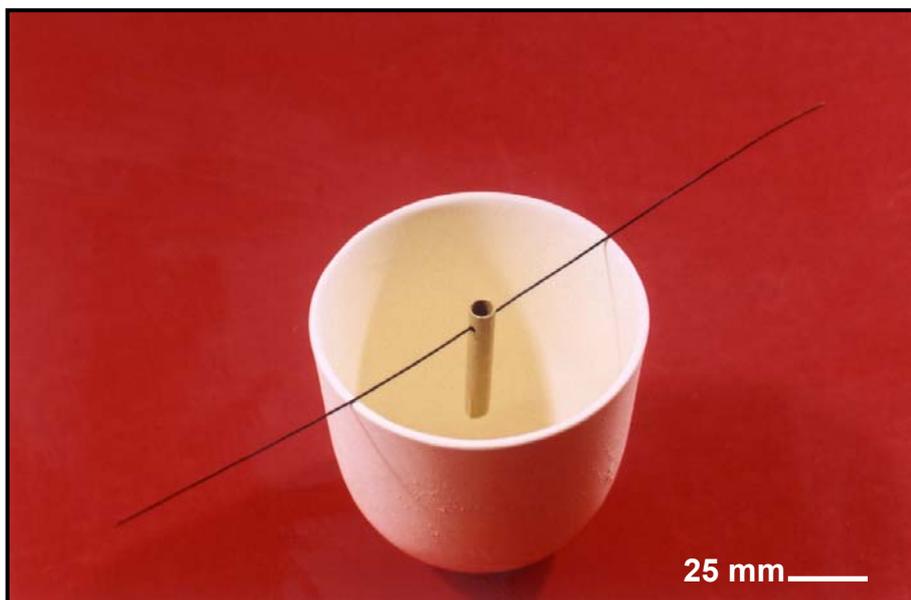


Figura 4.61 - Fotografia do sistema montado para a queima vertical dos tubos de cerâmicas BIMEVOX

Os tubos de BIMEVOX sinterizados, da mesma forma como a verde, apresentaram-se uniformes ao longo de seu comprimento e em sua seção reta, conforme pode ser visto na Figura 4.62.

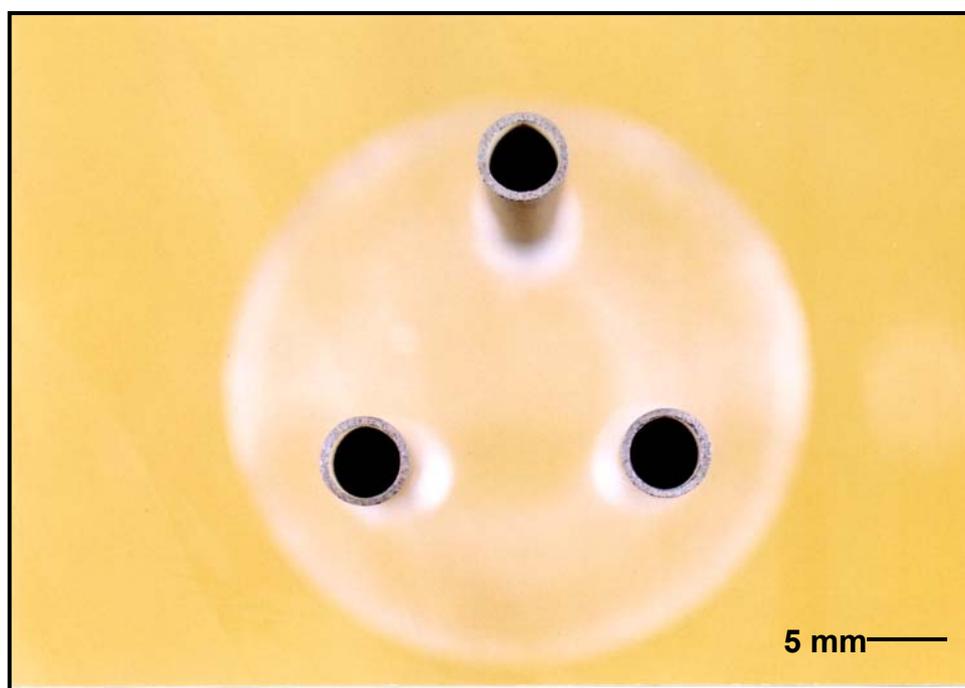
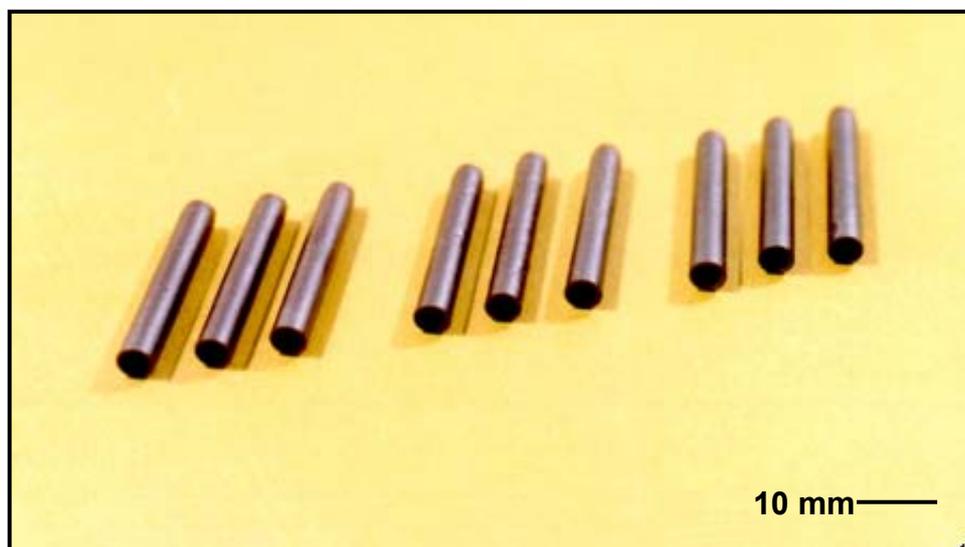


Figura 4.62 - Fotografias dos tubos de BIMEVOX após a sinterização.

Além disso, a queima realizada com as peças na vertical mostraram-se bastante eficientes na minimização de eventuais imperfeições superficiais que podem ocorrer devido a reações de interface com o suporte, por exemplo, quando as peças são queimadas na horizontal, totalmente apoiadas em uma superfície lisa. Isso pode ser visto pela Figura 4.63, na qual são mostradas algumas peças que foram queimadas na horizontal e outras sinterizadas na forma vertical de disposição dentro do forno.

Observa-se claramente que a queima dos tubos suspensos resultou em um melhor acabamento superficial, além de diminuir a possibilidade de eventuais “abaulamentos” que poderiam ocorrer caso a superfície de apoio dos tubos cerâmicos não fosse perfeitamente plana (ou lisa), melhorando assim a qualidade final das peças sinterizadas.

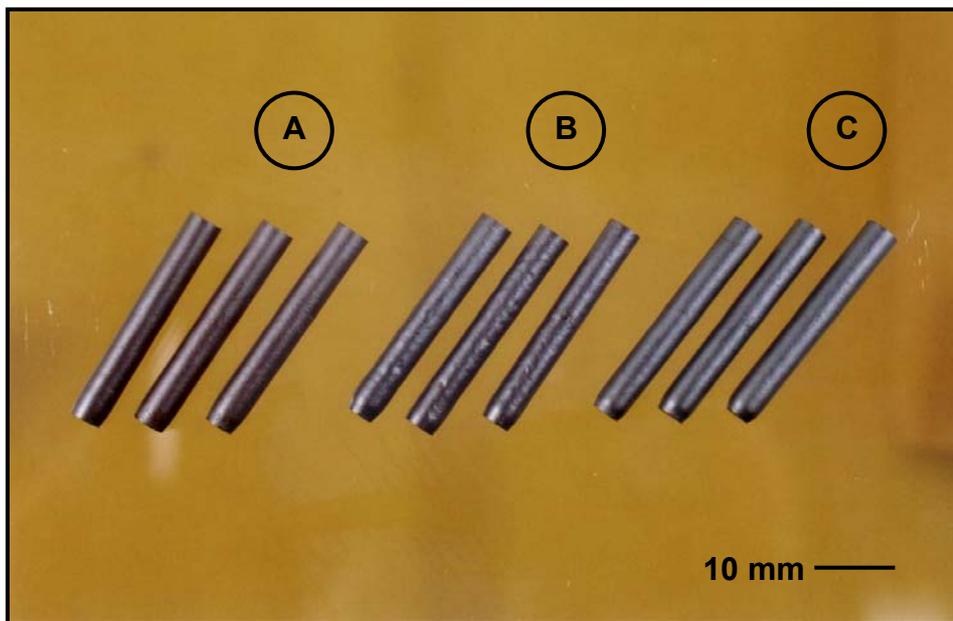


Figura 4.63 - Fotografia dos conjuntos de tubos de BIMEVOX sinterizados **(B)** horizontalmente e **(A)**, **(C)** verticalmente.

A montagem dos protótipos consistiu basicamente no preenchimento dos tubos com pó $\text{Cr}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ (eletrodo de referência) e no arranjo em uma configuração padrão da empresa *Ecil*, com haste de molibdênio, tubo de quartzo interno, eletrodo de ferro, “shell” de areia de moldagem e um tubo de papel para proteção. As diversas partes dessa montagem e os protótipos montados são mostrados na Figura 4.64.

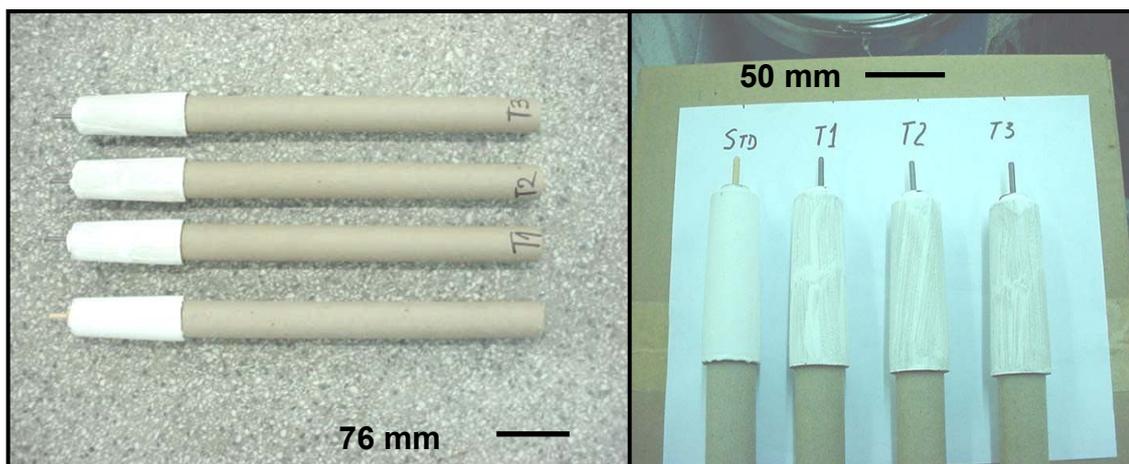


Figura 4.64 – Protótipos de sensores de O_2 montados na empresa *Ecil*:
 STD = eletrólito padrão de zircônia; T1 = BITIVOX; T2 = BICUVOX;
 T3 = BIFEVOX

O objetivo do teste era avaliar o comportamento dos materiais BIMEVOX na detecção de oxigênio em um banho de aço fundido, comparando os resultados com os do eletrólito padrão utilizado na empresa (zircônia parcialmente estabilizada com Mg).

O procedimento para a realização do teste de detecção consistiu em imersões simultâneas e consecutivas de cada um dos BIMEVOX das diferentes composições junto com o sensor padrão normalmente utilizado, em um tempo inferior a 30 s, em um forno de indução de 50 kg, a uma temperatura de 1650 °C. O sinal foi então coletado durante o tempo de medida e registrado em um gráfico, conforme mostrado na Figura 4.65.

Como é possível observar no gráfico da Figura 4.65, todos os materiais BIMEVOX avaliados não deram o sinal esperado, por não resistirem às altas temperaturas do banho de aço, que causaram a fusão dos mesmos.

Das três composições em teste, somente o BITIVOX mostrou um “esboço” de sinal (125 mV), mas este não foi estável o tempo suficiente. Esse “melhor” comportamento apresentado pelo $Bi_4V_{1,8}Ti_{0,2}O_{10,7}$ deve-se, provavelmente, por uma pequena diferença na refratariedade do BITIVOX em comparação com o BICUVOX, por exemplo, visto que nas avaliações das propriedades elétricas feitas em laboratório, esse último material dopado com cobre apresentou sempre maior condutividade em qualquer temperatura e

menor energia de ativação para condução do que o dopado com titânio. Essa maior refratariedade apresentada pelo BITIVOX já foi, inclusive, relatada em literatura [87].

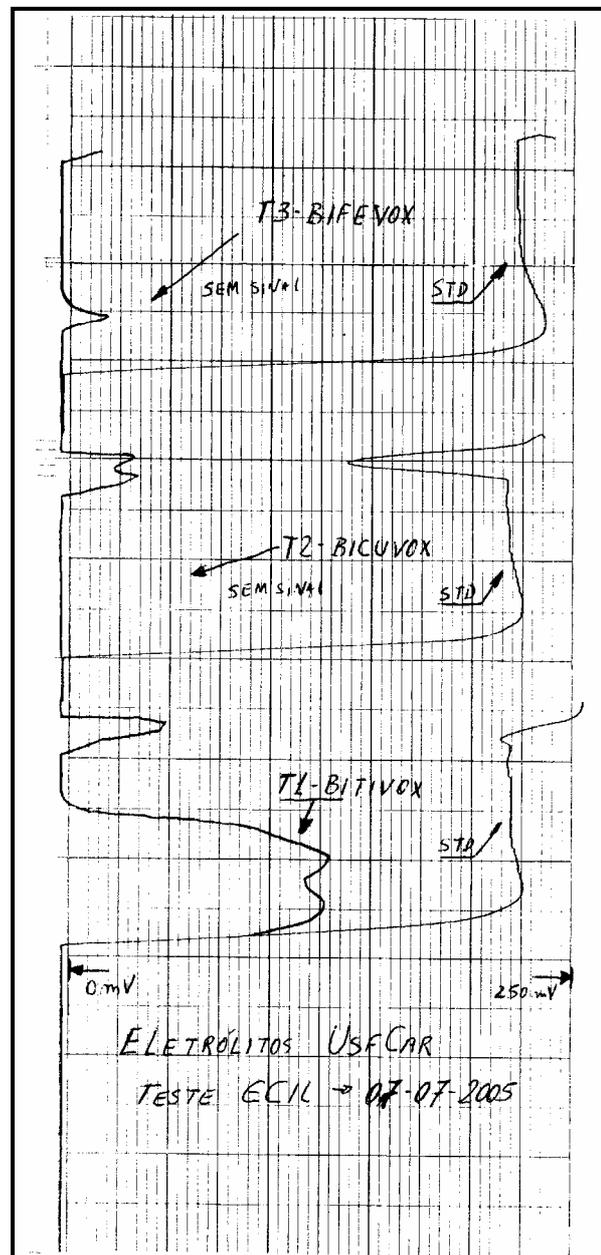


Figura 4.65 - Gráfico mostrando a resposta dos protótipos de sensores de cerâmicas BIMEVOX, comparando os sinais obtidos com o do eletrólito padrão (zircônia), na detecção de O_2 em banho de aço fundido.

Na Figura 4.66 são mostrados os protótipos de BIMEVOX após o teste com o banho de aço. Pode-se observar que nesses sensores restou apenas o

tubo de quartzo (parte interna das células de oxigênio), uma vez que os pequenos tubos dos materiais-teste ficaram completamente destruídos.

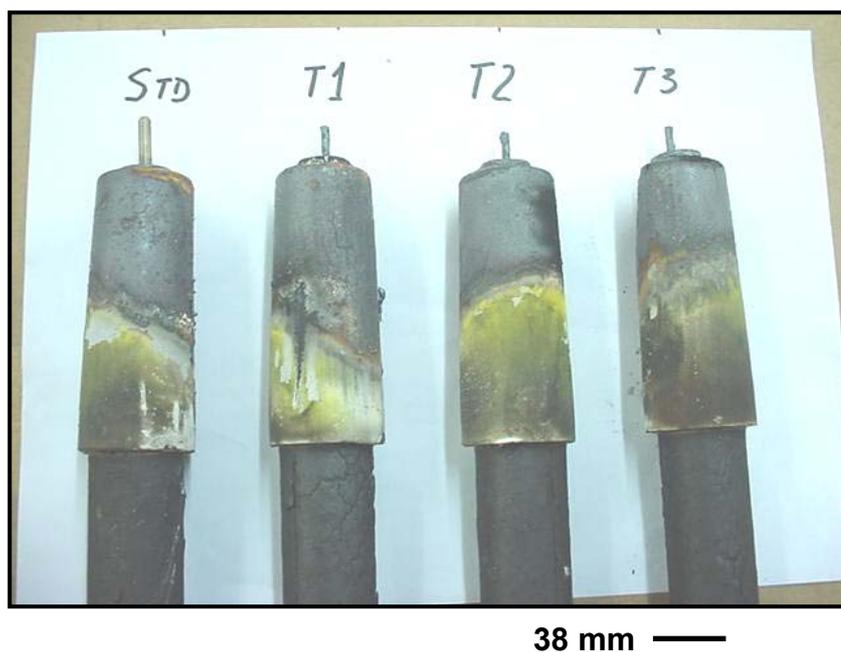


Figura 4.66- Fotografia dos sensores de BIMEVOX e do eletrólito padrão após o teste no banho de aço.

Para efeito de comparação, na Figura 4.67 é mostrada uma foto em detalhe do tubo de BITIVOX em um protótipo, antes e após a imersão.

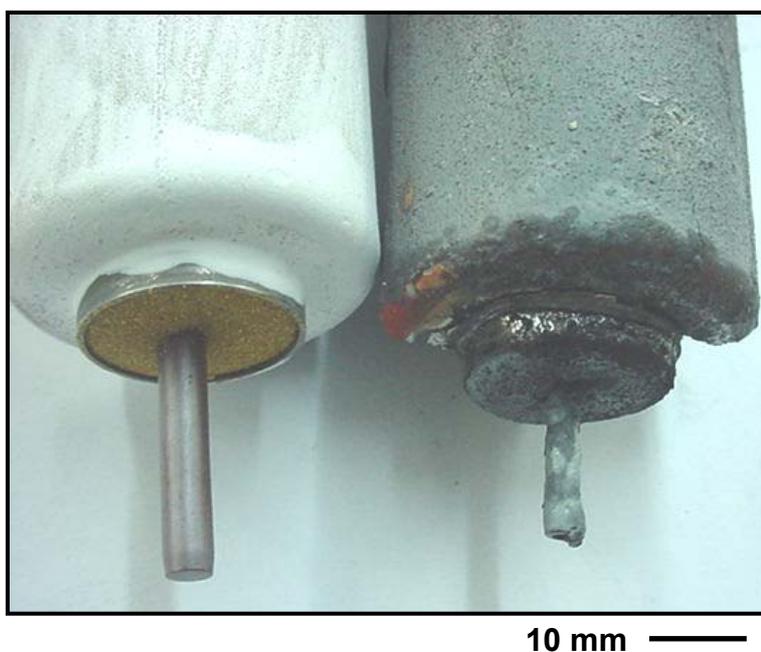


Figura 4.67 - Fotografia de um protótipo de sensor de BITIVOX antes e após a imersão no banho de aço.

Apesar da inadequação dos materiais BIMEVOX para a aplicação em banhos de metais fundidos (devido à sua refratariedade relativamente baixa), isso não descarta a sua promissora aplicação como sensores de gases em ambiente menos severos de temperatura.

5. CONCLUSÕES

O método da reação de fusão dos óxidos precursores permitiu a obtenção das fases BIMEVOX de interesse, inclusive com o teor de dopante desejado.

O uso do moinho planetário mostrou-se eficiente na cominuição dos pós provenientes desse tipo de reação, resultando em um tamanho médio de partículas submicrométricas (0,65 a 0,68 μm), em 4 horas de moagem.

Os pós apresentaram, concomitantemente, uma porção cristalina majoritária, e em menor quantidade, uma fase vítrea residual, que se cristalizou posteriormente com o tratamento térmico durante a etapa de sinterização das amostras. Tal fase vítrea pode ser a responsável pelas densidades finais relativamente altas (acima de 95 % da teórica) apresentadas pelas amostras sinterizadas, atingidas a menores temperaturas (750 °C para o BICUVOX e 800 °C para o BIFEVOX e o BITIVOX) e tempos mais curtos de queima (4 horas), se comparados com alguns dados em literatura.

Surpreendentemente as microestruturas das amostras de BIMEVOX obtidas pela reação de fusão, após a queima, não necessitaram de nenhum tratamento superficial de polimento e/ou de ataque térmico ou químico para a revelação dos contornos de grão.

As amostras apresentaram, após a sinterização, um tamanho médio de grãos suficientemente pequeno (da ordem de 3 μm) capaz de evitar a histerese na condutividade elétrica, relacionada a esse tipo de material e frequentemente relatada em literatura. Pelas medidas elétricas foram observadas transformações de fase entre 450-500 °C, as quais são creditadas à transição ordem-desordem (γ' - γ), características dessa classe de materiais.

A condutividade elétrica das amostras não variou significativamente, independente da pressão parcial de oxigênio na atmosfera de medida. O efeito da densidade final também não afetou de maneira muito significativa a condutividade, parecendo desempenhar um papel menos importante nesses materiais do que em outros eletrólitos sólidos em geral.

As cerâmicas BIMEVOX mostraram-se inadequadas para aplicação como sensores de oxigênio em banhos de metais fundidos (em temperaturas maiores que 1500 °C), devido à refratariedade relativamente baixa que apresentam. Entretanto, devido às altas condutividades associadas a essas fases, isso não exclui a possibilidade de sua utilização no monitoramento de gases em ambientes menos severos de temperatura.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar os motivos pelos quais a microestrutura das cerâmicas BIMEVOX obtidas pelo método de fusão de óxidos pode ser revelada sem a necessidade de tratamentos superficiais e/ou ataques térmicos ou químicos.

- Avaliar a condutividade elétrica das cerâmicas BIMEVOX, sob aquecimento isotérmico, em tempos prolongados, investigando sua estabilidade.

- Avaliar o comportamento de protótipos de sensores de oxigênio a partir dos BIMEVOX obtidos pelo método de fusão em condições reais de operação, como por exemplo no monitoramento de exaustão de gases em escapamento de automóveis, em geradores de oxigênio, entre outros.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GOODENOUGH, J.B. Ceramic solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v.94, p. 17-25, 1997.
2. AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC. D. Kang et al. **Integrated high temperature method for oxygen production**. US Patent nº 5516359, 14 may 1996.
3. KOZHUKAROV, V.; MACHKOVA, M.; BRASHKOVA, N. Dense ceramic membranes: A review of the state of the art. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 38, nº 1, p. 5-14, 1999.
4. SUBBARAO, E.C.; MAITI, H.S. Solid electrolytes with oxygen ion conduction. **Solid State Ionics**, v. 11, p.317-338, 1984.
5. GUILLODO, M. et al. Electrical properties of dense Me-doped bismuth vanadate (Me=Cu, Co) pO_2 -dependent conductivity determined by impedance spectroscopy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, nº 13, p.2331-2344, 2001.
6. SUBBARAO, E.C.; MAITI, H.S. Solid electrolytes with oxygen ion conduction. **Solid State Ionics**, v. 11, p.317-338, 1984.
7. MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v.76 nº3, p. 563-568, 1993.
8. BRAUN, R. Solid oxide fuel cells for building applications. Disponível em: <http://sel.me.wisc.edu/INFO/current_Research/braun/sofc.html>. Acesso em: 25 jun. 2003.

-
9. YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2423-2435, 2000.
 10. MOSELEY, R. T.; CROCKER, A. J. **Sensors Materials** (Sensors Series). Institute of Physics Publishing: New York, 1996. 227 p.
 11. KHANDKAR, A.; ELANGO VAN, S.; LIU, M. Materials considerations for application to solid state electrochemical devices. **Solid State Ionics**, v.52, p. 57-68, 1992.
 12. METALTECH SOROCABA EQUIPAMENTOS E SERVIÇOS LTDA. Sensor de oxigênio de alta temperatura (Artigo Técnico) Disponível em: <http://www.metaltech.com.br>. Acesso em 10 jul. 2005.
 13. ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**, 5th Edition, Oxford University Press: Oxford, 1994. 1031 p.
 14. SHIMIZU, F.; YAMAZOE, N.; SEIYAMA, T. Detection of combustible gases with stabilized zirconia sensor. **Chemistry Letters**, p. 299-300, 1978.
 15. DYER, P. N. et al. Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production. **Solid State Ionics**, v. 134, p. 21-33, 2000.
 16. AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC. M. F. Carolan et al. **Process for restoring permeance of an oxygen-permeable ions transport membrane utilized to recover oxygen from an oxygen-containing gaseous mixture**. US Patent nº 5240473, 31 Aug 1993.

-
17. AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC. M. S. Chen, M. S.; W. P. Hegarty; W. A. Steyert. **Oxygen recovery from turbine exhausts using solid electrolyte membrane**. US Patent n° 5174866, 29 Dec 1992.

 18. RINCON-RUBIO, L. M.; NGUYEN, B. C.; MASON, D. M. Coupled electrocatalysis and gas-phase diffusion in a stabilized-zirconia tubular flow oxygen pump. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, n° 12, p. 2919-2928, 1985.

 19. DUMELIE, M.; NOWOGROCKI, G.; BOIVIN, J. C. Ionic conductor membrane for oxygen separation. **Solid State Ionics**, v. 28, p.524-528, 1988.

 20. GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A. **Chemistry of Catalytic Processes**, New York: McGraw-Hill, p. 325-388.

 21. HAROLD, M. P., et al. Catalysis with inorganic membranes. **MRS Bulletin**, v. 19, n° 4, p. 34-39, 1994.

 22. INABA, H.; TAGAWA, H. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 83, p. 1-16, 1996.

 23. KNAUTH, P.; TULLER, H.L. Solid-state ionics: roots, status, and future prospects. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n° 7, p.1654-1680, 2002.

 24. KILNER, J.A. Fast oxygen transport in acceptor doped oxides. **Solid State Ionics**, v. 129, p. 13-23, 2000.

 25. PATTERSON, J.W. Conduction domains for solid electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 118, n° 7, p. 1033-&, 1971.

-
26. SKINNER, S.J.; KILNER, J.A. Oxygen ion conductors. **Materials Today**, v. 6, n° 3, p.30-37, 2003.
27. BOIVIN, J.C. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p.1261-1266, 2001.
28. ARACHI, Y. et al. Electrical conductivity of the $ZrO_2-Ln_2O_3$ (Ln = lanthanides) system. **Solid State Ionics**, v. 121, p. 133-139, 1999.
29. MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v.76 n°3, p. 563-568, 1993.
30. INAGAKI, T. High-performance electrodes for temperature solid oxide fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte II. $La(Sr)CoO_3$ cathode. **Journal of Power Sources**, v. 86, p.347-351, 2000.
31. KHANDKAR, A.; ELANGO VAN, S.; LIU, M. Materials considerations for application to solid-state electrochemical devices. **Solid State Ionics**, v. 52, p. 57-68, 1992.
32. ETSSELL, T. H.; FLENGAS, S. N. The electrical properties of solid oxide electrolytes. **Chemical Reviews**, v. 70, n. 3, p. 339-376, 1970.
33. McEVOY, A. J. Thin SOFC electrolytes and their interfaces – a near term research strategy. **Solid State Ionics**, v. 132, p. 159-165, 2000.
34. MYAYAMA, M.; NISHI, T.; YANAGIDA, H. Oxygen ionic conduction in Y_2O_3 -stabilized Bi_2O_3 and ZrO_2 composites. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 2624-2628, 1987.

-
35. TULLER, H.L. Semi-conduction and mixed ionic-electronic conduction in non-stoichiometric oxides: impact and control. **Solid State Ionics**, v. 94, p. 63-74, 1997.
36. ISHIHARA, T. et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells using LaGaO₃ electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 4, p. 1332-1337, 2000.
37. OHARA, S. et al. High-performance electrodes for reduced temperature solid oxide fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte. I. Ni-SDC cement anode. **Journal of Power Sources**, v. 86, p. 455-458, 2000.
38. BOIVIN, J.C; MAIRESSE, G. Recent material developments in fast oxide ion conductors. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 2870-2888, 1998.
39. LACORRE, P. et al. Designing fast oxide-ion conductors based on La₂Mo₂O₉. **Nature**, v.404, p.856-859, 2000.
40. ARIKAWA, H. et al. Oxide ion conductivity in Sr-doped La₁₀Ge₆O₂₇ apatite oxide. **Solid State Ionics**, v. 136-137, p. 31-37, 2000.
41. VANNIER, R.N. et al. A new class of mono-dimensional bismuth-based oxide anion conductors with a structure based on [Bi₁₂O₁₄] columns. **Solid State Ionics**, p. 51-59, 2000.
42. ABRAHAM, F. et al. Phase-transitions and ionic conductivity in Bi₄V₂O₁₁ – an oxide with a layered structure. **Solid State Ionics**, v. 28-30, p. 529-532, 1988.
43. ANNE, M. et al. Structure of new ionic conductors Bi₄V_{2(1-x)}M_{2x}O_{11-3x}; M=Cu, Ni. **Physica B**, v.180/181, p. 621-623, 1992.

-
44. PERNOT, E. et al. Structure and conductivity of Cu and Ni – substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ compounds. **Solid State Ionics**, v. 70/71, p.259-263, 1994.
45. SAMMES, N.M., et al. Bismuth based oxide electrolytes – structure and ionic conductivity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p.1801-1826, 1999.
46. VANNIER, R.N. et al. $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorph crystal structures related to their electrical properties. **Solid State Ionics**, v. 157, p. 147-153, 2003.
47. PHO, P.Q.; SON, V.T. Electrical anisotropy of BIMEVOX oxide-ion conductors. **Extend Abstract of the Fourth German-Vietnamese Seminar on Physics and Engineering**, 2001.
48. SIMNER, S. P. Synthesis, densification and conductivity characteristics of BICUVOX oxygen-ion-conducting ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n.10, p. 2563-2568, 1997.
49. ABRAHAM, F. et al. The BIMEVOX series: a new family of high performance oxide ion conductors. **Solid State Ionics**, v. 40-41, p. 934-937, 1990.
50. JOUBERT, O., et al. A new bismuth vanadium antimony oxide related to Aurivillius phases ($\text{Bi}_4\text{V}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_{10,7}$). **Materials Research Bulletin**, v. 27, p. 1235-1242, 1992.
51. SHARMA, V.; SHUKLA, A. K.; GOPALAKRISHNAN, J. Effect of aliovalent cation substitution on the oxygen-ion conductivity of $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. **Solid State Ionics**, v. 58, p. 359-362, 1992.

-
52. SILVA, A. B. **Condutividade elétrica dos compostos BIMEVOX com adição de zircônia parcialmente estabilizada**. 1999. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
53. JOUBERT, O., et al. Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series: $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-x}$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}$). **Solid State Ionics**, v. 83, p. 199-207, 1996.
54. GARCÍA-GONZÁLEZ, E.; ARRIBAS, M.; GONZÁLEZ-CALBET, J. M. Short range-long range order transformation in $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-y}$ series. **Chemical Materials**, v. 13, p. 96-102, 2001.
55. PEÑA, V. et al. Correlated oxygen diffusion in BIFEVOX. **Chemical Materials**, v. 14, p.1606-1609, 2002.
56. YAN, J.; GREENBLATT, M. Ionic conductivities of $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-x/2}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Pb}$) solid solutions. **Solid State Ionics**, v. 81, p. 225-233, 1995.
57. KIM, S. K.; MIYAYAMA, M. Anisotropy in oxide ion conductivity of $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{11-\delta}$. **Solid State Ionics**, v. 104, p.295-302, 1997.
58. ABRAHAMS, I. et al. Defect structure and ionic conductivity as a function of thermal history in BIMGVOX solid electrolytes. **Journal of Materials Science**, v. 36, p.1099-1104, 2001.
59. ABRAHAMS, I.; KROK, F. Defect chemistry of the BIMEVOXes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3351-3362, 2002.

-
60. VAIDHYANATHAN, B.; GANGULIN, M.; RAO, K. J. Fast solid-state synthesis of metal vanadates and chalcogenides using microwave irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 30, n. 9, p. 1173-1177, 1995.
61. VAIDHYANATHAN, B.; BALAJI, K.; RAO, K. J. Microwave-assisted solid state synthesis of ion conducting stabilized bismuth vanadate phases. **Chemical Materials**, v. 10, p. 3400-3404, 1998.
62. PELL, J. W.; YING, J. Y., ZURLOYE, H. C. Sol-gel synthesis of α - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ using a soluble bismuth precursor. **Materials Letters**, v.25, n. 3-4, p. 157-160, 1995.
63. BHATTACHARYA, A. K., MALLICK, K. K., THOMAS, P. A. Low temperature synthesis of bismuth vanadium oxide isomorphous with γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. **Solid State Communications**, v. 91, n. 5, p. 357-360, 1994
64. MILLÁN, P. et al. Thermal and electrical behavior of γ - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ and f- Bi_2VO_5 oxides obtained from mechanochemically activated precursors. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 1277-1286, 2001.
65. SHANTHA, K.; VARMA, K. B. R. Fabrication and characterization of grain-oriented bismuth vanadate ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 32, n. 11, p. 1581-1591, 1997.
66. GODINHO, M.J. et al. Ionic conductivity of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{0,2}\text{V}_{1,8}\text{O}_{10,7}$ polycrystalline ceramics obtained by the polymeric precursor route. **Materials Letters**, v. 57, n° 16-17, p. 2540-2544, 2002.
67. HERVOCHES, C. H.; STEIL, M. C.; MUCCILLO, R. Synthesis by polymeric technique of $\text{Bi}_2\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$ and electrical properties dependence on the crystallite size. **Solid State Sciences**, v. 6, n° 2, p. 173-177, 2004

-
68. van VEEN, A.C.; FARRUSSENG, D.; MIRODATOS, C. Novel preparation of BIMEVOX materials assisting in elementary step resolved investigations of the oxygen transfer at the surface. **Desalination**, v. 146, p. 41-47, 2002.
69. BUYANOVA, E. S. et al. Synthesis and electrical properties of solid solutions based on bismuth vanadate. **Inorganic Materials**, v. 38, p. 256-260, 2002.
70. CHO, H. S. et al. Preparation of BIMEVOX (Me = Cu, Ti, Zr, Nb, Ta) compounds as solid electrolyte and behaviour of their oxygen concentration cells. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 109, n° 2, p.307-314, 2005.
71. MORELLI, M. R.; MAESTRELLI, S. C.; PAULIN FILHO, P. I. **Condutores iônicos do tipo BIMEVOX obtidos pelo processo de fusão**. Patente nº PI 9901973-6, 1999.
72. PAYDAR, M.H.; HADIAN, A. M.; FAFILEK, G. **Studies on preparation, characterization and ion conductivity of Ti-Cu double substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$** . Journal of the European Ceramic Society, v. 21, p. 1821-1824, 2001.
73. KROK, F. et al. Influence of preparation procedure on some physical properties of BICUVOX. **Materials Science and Engineering**, v. B21, p. 70-76, 1993.
74. KROK, F, et al Studies on preparation and electrical conductivity of BICOVOX. **Solid State Ionics**, v. 70/71, p. 211-214, 1994.
75. YAN, M. F. Microstructural Control in the processing of electronic ceramics. **Materials Science and Engineering**, v. 48, p. 53-72, 1981.

-
76. COBLE, R. L. Sintering of alumina: effect of atmospheres. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 45, n° 3, p. 123-127, 1962.
77. ANDERSON, H. U. Fabrication and property control of LaCrO₃ based oxides. **Materials Science Research**, v. 11, p.469-477, 1978.
78. OWNBY, P. D., JUNGQUIST, G. E. Final stage sintering of Cr₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n° 9, p. 34-37, 1974.
79. READEY, D. W. Mass transport and sintering in impure ionic solids. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 49, n° 7, p. 366-369, 1966.
80. REIJNEN, P. Non-stoichiometry and sintering of ionic solids. In: MITCHEL, J. W., DEVRIES, R. C., ROBERTS, R. W., CANNON, P. (Eds.). **Reactivity of solids**. New York, 1969, p. 99-114.
81. STEIL, M.C. et al. BICOVOX: Sintering and grain size dependence of the electrical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n° 6-7, p. 815-818, 1999.
82. IHARADA, T. et al. Electrochemical characterization of BIMEVOX oxide-ion conductors. **Solid State Ionics**, v. 48, p.257-265, 1991.
83. BREITER, M.W. Voltammetric studies of electrochemical processes at the surface Pt/BICUVOX.10 between 300 and 600 °C. **Electrochimica Acta**, v.43, n° 3-4, p. 325-334, 1998.
84. BOIVIN, J.C. et al. Electrode-electrolyte BIMEVOX system for moderate temperature oxygen separation. **Solid State Ionics**, v. 113-115, p. 639-651, 1998.

-
85. KUREK, P.; DYGAS, J.R.; BREITER, M.W. Impedance measurement on single crystals of the oxygen ion conductor BICUVOX. **Journal of the Electroanalytical Chemistry**, v. 378, p. 77-83, 1994.
86. DYGAS, J.R.; KUREK, P.; BREITER, M.W. Structure-dependent impedance of BICUVOX. **Electrochimica Acta**, v. 40, n° 10, p. 1545-1550, 1995.
87. PIROVANO, C. et al. Impedance study of microstructure dependence of the electrical properties of BIMEVOXes. **Solid State Ionics**, v. 176, n° 25-28, p. 2079-2083, 2005.
88. WROBEL, W. et al. Phase transitions in the BIZRVOX system. **Solid State Ionics**. v. 176, n° 19-22, p. 1731-1737, 2005.
89. ABRAHAMMS, I. et al. Phase transition studies in BIMEVOX solid electrolytes using AC impedance spectroscopy. **Solid State Ionics**. v. 176, n° 25-28, p. 2053-2058, 2005.
90. CHO, H. S. et al. Behavior of oxygen concentration cells using BICUVOX oxide-ion conductor. **Sensors and Actuators B – Chemical** v. 108, p. 335-340, 2005.
91. GERMAN, R.M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 550 p.
92. WOOLFREY, J. L., BANNISTER, M. J. Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n° 3, p. 390-394, 1972.

-
93. BACMANN, J. J., CIZERON, G. Dorn method in the study of initial phase of uranium dioxide sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 51, nº 4, p. 209-212, 1968.
94. CANOVA, I. C. **Efeito da composição da fase líquida na sinterização e condutividade elétrica de zircônia-ítria**. São Carlos: PPG-CEM - UFSCar, 1998 (tese, Doutorado, área de concentração Cerâmica).
95. PAYDAR, M.H., HADIAN, A.M., SHIAMNOE, K., YAMAZOE, N. The effects of zirconia addition on sintering behavior, mechanical properties and ion conductivity of BICUVOX.1 material. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1825-1829, 2001.
96. MAESTRELLI, S. **Síntese, processamento e caracterização de cerâmicas do tipo BICUVOX**. São Carlos, PPG-CEM - UFSCar, 2000. (tese, Doutorado, área de concentração Cerâmica).
97. KANG, S. J. L., KIM, K. H., YOON, D. N. Densification and shrinkage during liquid-phase sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74 , nº.2, p. 425-427, 1991.
98. PETZOW, G. **Metallographic etching – Metallographic and ceramographic methods for revealing microstructure**. Park, Ohio: American Society for Metals, 1978.
99. MUSAT, V., RABARDEL, L., SEGAL, E. A dilatometric investigation of the thermal compaction of ferrite powders prepared by coprecipitation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 56, p.603-610, 1999.

-
100. TEBCHERAN, S. M., et al. Cinética de sinterização para sistemas à base de SnO₂ por taxa de aquecimento constante. **Cerâmica**, v. 49, p. 99-109, 2003.
101. GODOI, G. S. **Condutividade elétrica de La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ (LSM) e Ce_{0,9}Y_{0,1}O₂ (CY) e de compósitos LSM-CY**. São Carlos, PPG-CEM - UFSCar, 2004. (dissertação, Mestrado, área de concentração Cerâmica).
102. DYGAS, J. R. et al. Polycrystalline BIMGVOX.13 studied by impedance spectroscopy. **Solid State Ionics**. v. 176, nº 25-28, p. 2085-2093, 2005.
103. BAUERLE, J.E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **The Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.30, nº.12, p.2657-2670, 1969.
104. BLUMENTHAL, R. N.; SEIZ, M. A. **Electroding Techniques**. In: TALLAN, N. M. Electrical conductivity in ceramics and glasses – part A, Marcel Dekker, New York, 1974, p.46-57.

APÊNDICE A

TESTES PRÉVIOS DE MOAGEM EM MOINHO CENTRÍFUGO

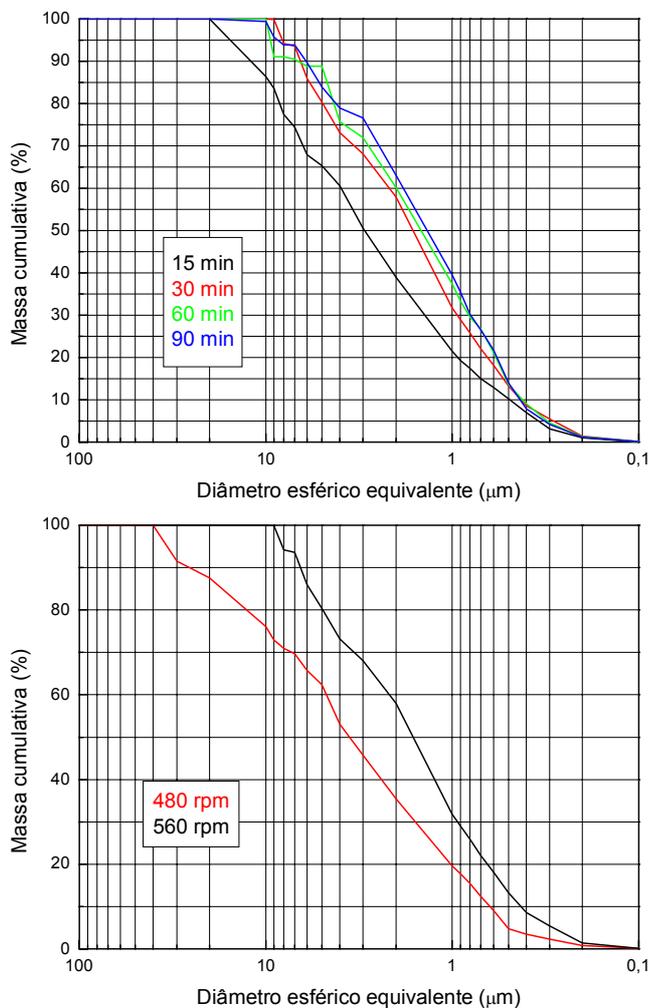


Figura A1 - Curvas de distribuição de tamanhos de partículas para os pós de BICUVOX provenientes do resfriamento em água, a temperatura ambiente (19 °C). Condições de moagem: **(A)** 560 rpm, proporção meios de moagem:material = 6:1; **(B)** 30 min, proporção meios de moagem:material = 6:1

Observação: Menores velocidades (abaixo de 450 rpm), menores tempos (inferiores a 10 min), e diminuição do tamanho dos meios de moagem (e em maior proporção) não foram eficazes para o processo, percebendo-se a olho nu que os pós depois da moagem tinham fragmentos praticamente do mesmo tamanho inicial.

